

二维 表面化学

原著【美】G·A·索莫杰

译者 甄开吉 魏 焱 王国甲 等

校订 **蔡锡生** 罗修锦

吉林大学出版社

二维表面化学

原 著 [美] G. A. 索莫杰

译 者 (按译文章次顺序)

甄开吉	杨洪茂	魏 詮
吴志芸	王国甲	崔相浩
郭纯孝	吴通好	毕颖丽
李敏学	嵇玉书	

校 订 蔡榴生 罗修锦



吉林大学出版社

二 维 表 面 化 学

原 著 [美] G. A. 索莫杰

译 者 甄开吉 魏 途 王国甲 等

校 订 蔡镗生 罗修锦

吉林大学出版社出版
(长春市东中华路29号)

吉林大学出版社发行
吉林大学印刷厂印刷

开本: 850×1168毫米 1/32

1991年12月第1版

印张: 21.3125 插页: 2

1991年12月第1次印刷

字数: 475千字

印数: 1—800册

ISBN 7-5601-1034-7/O·113

定价: 20.00元

63.6
71

G-5/65

译者序言

美国科学院院士、加利福尼亚大学伯克莱分校化学教授G. A. 索莫杰,从事表面科学工作二十余年,曾获美国化学协会胶体和表面化学奖,发表过高水平的学术论文三百多篇,是当今世界著名的表面化学家。

索莫杰教授这次来我校讲学,详细介绍了他的科研工作,欣允我建议将他这本专著译成中文在我国出版,还特为译著的出版写了序言,同时高兴地应聘为我校名誉教授。这是对我们工作的极大支持,在此表示感谢。相信这本译著的出版,会象索莫杰教授所说的那样,有助于培养我国表面化学方面的人才,促进表面科学的发展。

本书的翻译是在我室多相催化组同志们对该书学习讨论基础上完成的,具体参加翻译的同志姓名在各章译文后注明。罗修锦同志协助总校全书,甄开吉和魏淦同志协助统一全书的专门术语并参与全书的最后定稿校对工作。

由于译者水平所限,译文中错误在所难免,请读者批评指正。

蔡榴生

1982年4月30日

于吉林大学化学系

作者序言

十五年来表面科学发展非常迅速,使很多应用科学有着更加坚实的科学基础。多相催化、集成电路与计算技术、润滑和涂料工业都从表面科学新技术与新结果的应用得益很大。由于能源危机而成为世界热门研究焦点的新能源开发、能量转化和输送也都离不开表面科学。

表面化学在科研和应用方面的发展决定于有才智的专业人员的工作技能。新一代的科技工作者是需要在这—迅速发展的学科方面有着很好训练的。

这本书能在中国出版,是我莫大的荣幸。为此,特别要感谢吉林大学化学系主任蔡榴生教授倡导把这本书译成中文。我也感谢那些承担这项艰巨翻译任务的、辛辛苦苦熟练而又细致工作的、能干的研究工作者们。我们希望这本书有助于培养表面化学方面的、无疑会很好应用这方面知识的中国新一代大学生和科技工作者。

索莫杰

1982. 4. 24

前 言

以 George Fisher Baker 命名的不定地点的讲座上,最近那次关于表面性质的讨论,是在 1955 年进行的。Paul Emmett 教授主持了那次讲座。那时,表面化学就已经对人们的生活产生了较大的影响,表面活性剂(诸如肥皂、清洁剂、粘合剂及润滑剂)的应用是很平常的了。对胶体体系的研究和更好的了解,导致食品加工、土壤化学以及造纸、油漆、橡胶等工业的重要发展。在电化学和化学腐蚀防腐剂的开发中,表面化学起过关键作用。从合成氨到生产汽油及高聚物的大多数化学工艺,都使用多相催化剂,以便通过应用表面反应促进到达化学平衡。

远在化学科学发展之初,人们就认识到表面的重要性,一个世纪以前,就能测定液体的表面张力、气体在多孔固体上的吸附量以及固体蒸发量了,而且这些实验量能同表面热力学参数关联起来。Gibbs 阐明的表面热力学的许多基本原理,我们至今仍在应用¹。粘合作用、摩擦作用以及润滑作用,在十九世纪后半叶就已经是重要的问题。表面科学在本世纪初的四十年里发展迅速。加入钾和钙等添加物可以改善在“加助剂”的铁上氨的合成以及铂上氨的氧化,使人们的注意力集中到研究过渡金属催化剂²。二次世界大战期间³和战前,在德国及欧洲的许多国家中,在铈、镍、铁以及氧化钪催化剂表面上 CO 加氢,是合成汽油、甲烷及其它化学产品的重要来源。随着灯泡⁴以及后来的气体防毒面具⁵的发展,人们对吸附作用以及气体-表面相互作用有了更进一步的了解。在对电化学过程⁶及胶体的研究中,探索和发现了表面空间电荷及表面双电层的性质。这期间发展起来的各种表征表面的技术,提供了关于表面的许多

宏观信息(如表面积、平均吸附热、表面反应速度及活化能等⁶)。

表面化学发展的下一个阶段,未能保持其在化学研究前沿所起的卓越作用。由于采用了迅速发展起来的光谱技术和X光衍射,使很多研究工作转向研究分子的性质。于是关于分子结构的信息便与化学反应动力学关联起来。而随着弛豫光谱和分子束散射技术的出现,这种化学反应动力学也能在分子水平上进行详细的研究了。而因多方面的原因,表面化学未能得到这样的发展。固体(如冰)的体积密度大约为 $\rho=3\times 10^{22}$ 分子 $\cdot\text{cm}^{-3}$,而表面浓度(A)大约为 $A=\rho^{2/3}\approx 10^{15}$ 分子 $\cdot\text{cm}^{-2}$ 。如确定所要研究的表面为原子最顶层,则为了在 10^{22} 原子或分子的衬底中获得表面信息,就必须从 10^{15} 原子或分子得到可以检测的信号。因为单分子层分子的散射横截面小,所以不宜使用那些能成功地用 电磁辐射研究气体或固体中分子性质的实验技术来研究单分子层分子。通常,借助红外光谱,核磁共振谱以及常规的X射线衍射,欲从吸附的原子或分子得到可检测的讯号,则需用 $1\sim 100\text{m}^2$ 大小的表面积(尽管使用近代行之有效的 高强度同步加速器做辐射源时,并不需要这样大的表面积)。为了制备纯净的、表面积如此大的、可重复的表面,需要付出很大的努力。常常需将同一个大表面积样品从一实验室送到另一实验室,以便比较或重复不同的测量结果。

本世纪的五十年代,表面化学开始发生了显著变化。这些变化在很大程度上与电子工业、计算机工业以及空间技术的发展有关。不太昂贵的而且发展较快的电子元件已能进行微型化生产;它需要使用不断增大的表面积A与体积V的比值A/V。实际上,近来已有一些关于大约一个原子层厚度的光发射固体元件的报导。这样,表面表征以及关于表面层物理化学性质的研究,就大大地控制了半导体器件的研制速度。空间探索要求发展超高真空技术(低于 10^{-8} torr 的压力),有了超高真空技术,就能制备纯净的

表面以及进行重复性更好的表面研究工作。新技术的突破性发展可对所有类型表面的原子及电子结构,组成以及氧化态,提供原子水平的信息。化学家们长期回避的表面化学分析问题,现在能够在远小于一平方毫米的表面上 (10^6-10^8 \AA^2)*,以小于1% 单层 ($<10^{13}$ 原子 $\cdot\text{cm}^{-2}$)的灵敏度进行。因此,为了获得可以检测的表面信号,不再需要研究大表面积(常常大于 $10^2 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)的样品;而对大量的基础的表面化学研究, 1cm^2 的表面就足够了。

因为表面研究除了在化学科学与技术领域以外,还在如此多的其它领域里的重要性;而且也因为表面科学的跨学科性,如今,我们更经常地将此领域归属于表面科学而不归属于表面化学或表面物理。诚然,固体物理和真空科学也是包括用原子水平描述表面化学现象的现代表面化学的基础。

过去十年中,我们对于表面的原子水平的了解有了加速的发展。现代表面科学业已出现,并使人们开始感觉到其对各种技术的影响。在我们正跨入的年代里,表面起着关键作用的种种物理化学现象,正在借助现代表面科学的技术以原子水平进行研究。这些研究包括从腐蚀到多相催化作用,以及包括致力于了解如何钝化表面而防止外来侵蚀,或如何使表面活化而有选择地实现化学反应。

因为在能量生产,贮存及输送的大多数设计中,表面起着重要作用,所以涉及这方面的核开发不会有太快的进展。热能转换、热核聚变、化石燃料的生产 and 转变、太阳能和地热能的转换等都要用到表面及界面,它们不是做为活性成分,就是为了起钝化作用。表面也有助于控制污染,因为污染常常是能量转换过程的附带结果。由于在不远的将来,能源的研究及开发将成为社会关心的重大问题,加强表面化学领域的研究将有特殊的重要性和意义。

本书搜集了过去廿年关于表面科学研究的资料。这个领域的

* 应为 10^{14} \AA^2 ——译者。

发展如此迅速,以致颇为重要的资料和很多新技术,只在本书完成至出版这段时间内,就已成为可以应用的了。

我希望这本书将用作关于表面科学高等课程的教科书和本领域专业人员的参考书。

在第一章,我们评述了表面何以独特的化学体系,以致二维化学有着特殊意义。本章扼要地归纳了独特的物理化学表面性质,而这些性质是根据我们所知道的表面原子动态学、表面热力学以及表面电学性质而获得的。本书不详细讨论这些基本的表面性质。有几本教科书对这些课题有深入的论述。在我写的一本介绍性的教科书——《表面化学导论》中,也详细论述了这些问题及有关课题。

第二章讨论了表面研究中最常用的各种实验技术。然后,我们开始评述纯净固体表面的组成和原子结构(第三章,第四章)。随后,讨论吸附原子及分子的单层结构和化学键(第五章,第六章)。在讨论了这些表面静态性质之后,我们再评述包括基元表面反应动力学在内的气体-表面相互作用的动态学(第七章)。然后,我们讨论多相催化作用(第八章)以及现代表面科学在多相催化作用的三个问题中的应用:碳氢化合物在Pt上的转化(第九章);CO加氢(第十章)和热力学上难以进行的表面光化学反应(第十一章)。

Baker 讲座提供了从一位有经验的学者的观点讨论重要化学领域的机会。我曾利用这个讲座提出我对现代表面化学的看法,并着重提到我比较集中研究的那些领域。我对能有这样的机会表示感谢。科学,是由那些通过自己艰苦而严谨的工作,具有远见卓识、激情和幻想并为科学大厦添砖加瓦的人们所创造的。物理科学的研究就是一个创建性的、动人的经历。对于事物过分简单化的观察,常会被自然界告诉我们的,预想不到的实验结果所推翻。随着我们这种错误推论反复无穷的过程,常会修正我们的观点和实

验方向，而这是导致新发现的必经之途。当我们为达到感情上向往理想或思想过程而要付出昂贵的代价时，那是激动人心的，挑战性的，也是痛苦的。每位研究人员都梦想“先做最后一个实验”，然而这条路是永远行不通的。我们常常需经过试验和失败，才能抓住所要回答的关键问题和所要进行的有权威性的实验。因为表面科学对技术的发展和日常生活有直接影响，从而使得这门科学向我们提出了独特的挑战并激励我们去进取。化学科学这个领域是我们日常生活中如此一大组成部份，以致常使从发现到获得有效应用的过程缩短。

这本书也反映了我在伯克利加利福尼亚大学及其它地方十五年的研究工作，而在此期间，现代表面科学有了突破性的发展。我大多数的研究工作，是由辛勤工作的和卓越的研究生、博士们进行的。他们的卓识是本书每一页的组成部份。没有伯克利劳伦斯实验室材料与分子研究部的稳定基金资助，我的大部份研究工作是不可能完成的。我的研究工作大部份得到能源部基本能量研究部以及其前身——原子能委员会研究处的支持。我为伯克利化学学院同事们的友谊和支持而感到欣慰。伯克利校园内这种令人兴奋而紧张的气氛，为我的研究和教学工作提供了理想的场所。

许多说明和图表，是从我的同事们和我所发表的 200 多篇文章中取材的。承蒙美国化学协会，美国物理研究所、科学院出版社、Spring-Verlag 公司、Marcel Dekker 公司以及 North Holland 出版公司允许我复制这些材料，本人不胜感激。

对康奈尔大学化学系同事们给予的热情款待，我深表感谢。他们使我于 1977 年秋季在伊萨卡的逗留感到愉快且令人难忘。

G. A. 索莫杰

伯克利·加利福尼亚 (甄开吉译)

- 1 J. W. Gibbs, *Collected Works*, vol. 1, Longmans-Green, New York, 1928, pp. 184-328.
- 2 A Mittasch, *Adv. Catal.* **2**, 81 (1950).
- 3 H. H. Storch, N. Golumbic, and R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Synthesis*, Wiley, New York, 1951.
- 4 I. Langmuir, *Collected Works*, Pergamon Press, New York, 1962, vol. 2, pp. 161-399.
- 5 S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapors*, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1940; J. H. de Boer, *The Dynamical Character of Adsorption*, Clarendon Press, Oxford, 1953.
- 6 A Fromkin, *Z. Phys. Chem.* **103**, 55 (1923); G. Gony, *J. Phys.* **9**, 457 (1910); P. Debye and E. Huckel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
- 7 H. R. Kruyt, *Colloid Science*, Elsevier, Amsterdam, 1952.
- 8 N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford University Press, London, 1930.

目 录

第一章 表面——进化的理想媒介	(1)
§ 1.1 作用原理.....	(1)
§ 1.2 表面的某些独特物理-化学性质.....	(5)
§ 1.2.1 原子水平的固体表面是不均匀的.....	(5)
§ 1.2.2 非均匀表面在多数实验条件下被接近单层的吸 附质覆盖.....	(7)
§ 1.2.3 二维相的近似.....	(9)
§ 1.2.4 表面自由能总为正值.....	(10)
§ 1.2.5 表面偶极.....	(14)
参考文献.....	(16)
第二章 表面化学家从事研究的工具	(18)
§ 2.1 样品制备.....	(18)
§ 2.1.1 表面研究中超比真空(UNV)及可控压力的发生.....	(20)
§ 2.2 用电子、原子及离子进行表面分析的原理.....	(21)
§ 2.3 对表面原子几何构型灵敏的方法.....	(26)
§ 2.3.1 低能电子衍射(LEED).....	(26)
§ 2.3.2 反射高能电子衍射(RHEED)及中能电子衍射 (MEED).....	(37)
§ 2.3.3 电子显微镜.....	(38)
§ 2.3.4 场致离子显微镜.....	(39)
§ 2.3.5 低、中和高能离子散射(LEIS, MEIS 和 HEIS).....	(41)
§ 2.3.6 原子散射及衍射.....	(43)
§ 2.3.7 表面灵敏的扩展 X 射线吸收精细结构(SEXAFS).....	(46)
§ 2.3.8 表面 X 射线电子光谱及紫外光电子光谱(XPS 及 UPS).....	(47)
§ 2.3.9 离子中和谱(INS).....	(51)
§ 2.3.10 表面记录离子化谱(SPI).....	(52)
§ 2.4 对表面电子分布灵敏的技术.....	(53)

§ 2.4.1	功函的测量	(53)
§ 2.5	对表面化学组成灵敏的方法	(55)
§ 2.5.1	俄歇电子能谱(AES)	(55)
§ 2.5.2	热脱附谱(TDS)	(59)
§ 2.5.3	椭圆对称谱	(62)
§ 2.5.4	二次离子质谱(SIMS)	(63)
§ 2.5.5	离子散射谱(ISS)	(65)
§ 2.6	对表面振动结构灵敏的方法	(66)
§ 2.6.1	红外光谱(IR)及拉曼(Raman)光谱	(66)
§ 2.6.2	高分辨电子能量损失谱(HREELS)	(68)
§ 2.6.3	电子隧道谱	(70)
§ 2.7	表面的模型化	(72)
§ 2.7.1	模型的计算	(72)
§ 2.7.2	原子簇	(73)
§ 2.8	研究表面动力学的技术	(73)
	参考文献	(77)
第三章	表面组成: 热力学依据与实验结果	(86)
§ 3.1	表面力对控制表面组成的作用	(86)
§ 3.2	由模型计算合金表面组成	(92)
§ 3.3	经验关联	(97)
§ 3.4	如何测量表面组成	(98)
§ 3.5	实验数据及各种预言表面富集模型的关系	(100)
§ 3.6	复杂相图体系的表面组成: Au-Sn体系	(103)
§ 3.6.1	δ 相(5% Au原子)	(105)
§ 3.6.2	ζ 相(86.7% Au原子)	(106)
§ 3.6.3	α 相	(107)
§ 3.6.4	表面相图	(107)
§ 3.7	双金属原子簇	(110)
§ 3.8	环境条件对表面组成的影响	(110)
	参考文献	(111)

第四章 洁净表面的结构	(113)
§ 4.1 表面结晶学研究的结果.....	(113)
§ 4.2 由衍射图型转换为表面结构;低密勒指数 晶面的标记法.....	(114)
§ 4.3 洁净低密勒指数金属表面的表面结构.....	(121)
§ 4.4 合金的表面结构.....	(139)
§ 4.5 低密勒指数半导体表面的结构.....	(139)
§ 4.5.1 元素半导体.....	(139)
§ 4.5.2 化合物半导体.....	(142)
§ 4.6 离子晶体表面的结构.....	(144)
§ 4.7 氧化物表面的结构.....	(145)
§ 4.8 分子晶体表面的结构.....	(146)
§ 4.9 惰性气体晶体表面的结构.....	(148)
§ 4.10 台阶,高密勒指数表面.....	(148)
§ 4.11 高密勒指数表面的命名原则.....	(153)
§ 4.12 高密勒指数表面的结构和稳定性.....	(155)
§ 4.13 用 LEED 研究反铁磁性相变.....	(160)
§ 4.14 表面原子振动: Debye-Waller 因子.....	(161)
参考文献.....	(163)
第五章 固体表面上吸附单层的结构	(172)
§ 5.1 引言.....	(172)
§ 5.2 单层吸附的原理.....	(172)
§ 5.3 单层吸附的有序化原理.....	(177)
§ 5.3.1 有序化原因.....	(177)
§ 5.3.2 有序化的程度.....	(180)
§ 5.3.3 温度对吸附单层有序化的影响.....	(183)
§ 5.3.4 表面不规整度对有序化的影响.....	(186)
§ 5.4 吸附单层的原胞.....	(189)
§ 5.5 有序吸附质结构的讨论.....	(191)

§ 5.5.1	引言	(191)
§ 5.5.2	在金属上的金属吸附质	(192)
§ 5.5.3	低-和高 密勒指数表面上小分子的表面结构	(214)
§ 5.5.4	有序的有机物单层	(275)
§ 5.6	有序原子单层的表面结晶学	(283)
§ 5.6.1	吸附质对洁净衬底表面结构的影响	(302)
§ 5.6.2	原子吸附的几何学	(308)
§ 5.7	有序多原子和分子单层的表面结晶学	(315)
§ 5.7.1	原子的共吸附	(316)
§ 5.7.2	一氧化碳的解离吸附	(318)
§ 5.7.3	分子吸附的几何学	(318)
	参考文献	(323)
第六章	表面化学键	(328)
§ 6.1	引言	(328)
§ 6.2	固体表面上小分子的吸附热	(329)
§ 6.3	表面结合位置被吸附质的连续填充	(341)
§ 6.4	表面化学键的特性随温度的变化	(345)
§ 6.5	表面化学键断裂与压力的关系	(349)
§ 6.6	表面不规则性对成键的影响	(349)
§ 6.7	其它吸附质对被吸附气体成键的影响	(351)
§ 6.8	表面化合物	(352)
§ 6.9	表面化学键的原子簇模型	(354)
	参考文献	(358)
	附录	(363)
第七章	气体-表面相互作用过程的能量转移	(389)
§ 7.1	引言	(389)
§ 7.2	$T-V_s$ 能量转移	(394)
§ 7.3	双原子吸附质对 $T-V_s$ 能量转移的影响	(397)
§ 7.4	$R-V_s$ 能量转移	(398)
§ 7.5	$V-V_s$ 能量转移	(400)

§ 7.6	气体-表面相互作用的势能	(400)
§ 7.6.1	碱金属-卤化物及石墨表面	(401)
§ 7.6.2	金属表面	(402)
§ 7.6.3	霓虹形峰	(403)
§ 7.7	基元表面过程: 引言	(404)
§ 7.8	信号检测的方法	(406)
§ 7.9	分子束表面散射和热脱附数据的分析	(408)
§ 7.10	吸附	(412)
§ 7.11	表面扩散	(418)
§ 7.12	脱附	(420)
§ 7.13	表面反应	(421)
§ 7.14	腐蚀反应	(426)
§ 7.15	催化表面反应	(428)
§ 7.15.1	H_2-D_2 交换反应	(429)
§ 7.15.2	解离反应	(435)
§ 7.15.3	放热的小分子反应和原子复合反应	(437)
	参考文献	(438)
第八章	催化表面反应: 原理	(445)
§ 8.1	催化作用	(445)
§ 8.2	选择催化	(446)
§ 8.3	动力学表示式	(447)
§ 8.4	催化反应动力学参数表	(450)
§ 8.5	大表面积	(451)
§ 8.6	表面中间物	(454)
§ 8.7	活性位置	(456)
§ 8.8	催化剂的酸碱特性	(459)
§ 8.9	催化剂添加物	(461)
§ 8.10	失活和再生	(464)
§ 8.11	催化作用的某些常用概念	(465)
§ 8.12	催化作用的任務	(467)

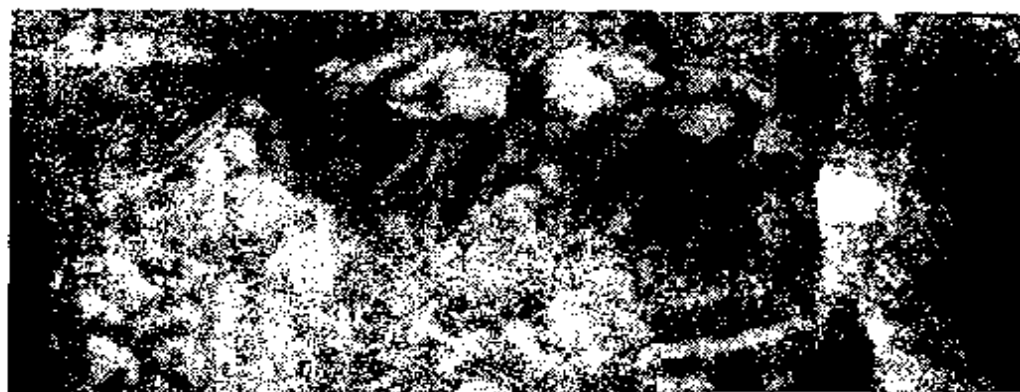
§ 8.13	催化的综合研究方法	(470)
§ 8.14	表征和研究小面积催化剂表面反应性能 的技术	(473)
§ 8.14.1	高压反应器	(473)
§ 8.14.2	低压反应器	(474)
	参考文献	(477)
	附表	(481)
第九章	烃类在铂上的转化	(557)
§ 9.1	引言	(557)
§ 9.2	具有不同催化活性的洁净单晶铂表面的结 构	(562)
§ 9.3	烃类反应过程中洁净铂表面结构敏感的失 活作用	(564)
§ 9.4	洁净铂晶面上 H—H, C—H 和 C—C 键断 裂的结构敏感性	(566)
§ 9.5	高压下单晶和分散铂催化剂对结构不敏感 反应——环丙烷开环反应具有相同反应速 率	(571)
§ 9.6	可调变铂催化行为的添加物的作用	(572)
§ 9.6.1	含碳沉积物	(573)
§ 9.6.2	铂表面氧的添加物	(577)
§ 9.7	反应条件下铂催化剂表面结构的重构	(585)
§ 9.8	铂催化剂的设计	(588)
	参考文献	(592)
第十章	一氧化碳的催化加氢	(596)
§ 10.1	简史	(596)
§ 10.2	热力学讨论	(599)
§ 10.3	一氧化碳加氢及插入反应中不同的反应 途径和选择性	(604)

§ 10.4	甲烷化作用·····	(606)
§ 10.5	甲醇的生成·····	(610)
§ 10.6	聚合反应·····	(610)
§ 10.7	含氧有机分子的生成·····	(618)
§ 10.8	CO 分子插入反应(羰基化) 生成 C ₂ 或 C ₃ 产物·····	(621)
§ 10.9	近期的研究方向·····	(622)
	参考文献·····	(623)
第十	章 表面光化学反应·····	(626)
§ 11.1	引言 光合成和水的电化学解离·····	(626)
§ 11.2	用钛酸锶晶体使水光催化解离·····	(633)
§ 11.3	钛酸锶晶体上光产生氢的研究·····	(635)
§ 11.4	镀铂和无金属的 SrTiO ₃ 晶体上产生氢部 位的研究·····	(638)
§ 11.5	光产生氢与氢氧化物浓度的依赖关系·····	(639)
§ 11.6	在 SrTiO ₃ 晶体表面上水光解活性表面物 种的电子能谱研究·····	(641)
§ 11.7	在暗处和光照处 Ti ³⁺ 表面位置与氧、氢和 水的相互作用·····	(642)
§ 11.8	SrTiO ₃ 表面上羟基的鉴定·····	(643)
§ 11.9	机理的研究·····	(644)
	参考文献·····	(647)
	索引·····	(649)
	译后记·····	(662)

第一章 表面——进化的理想媒介

§1.1 作用原理

我们试图利用表面进行能量转化、电荷传递或化学反应,实际上,只利用其能提供表面活性点的性质。具有高的表面与体积比(A/V)的体系,在人类及自然界的发展进化和我们的生活中都起着重要作用。人的大脑(图 1.1)有很大的面积,尽管人大脑的体积仅比猿大脑的体积约大七倍,但人大脑的表面几乎比猿大脑的



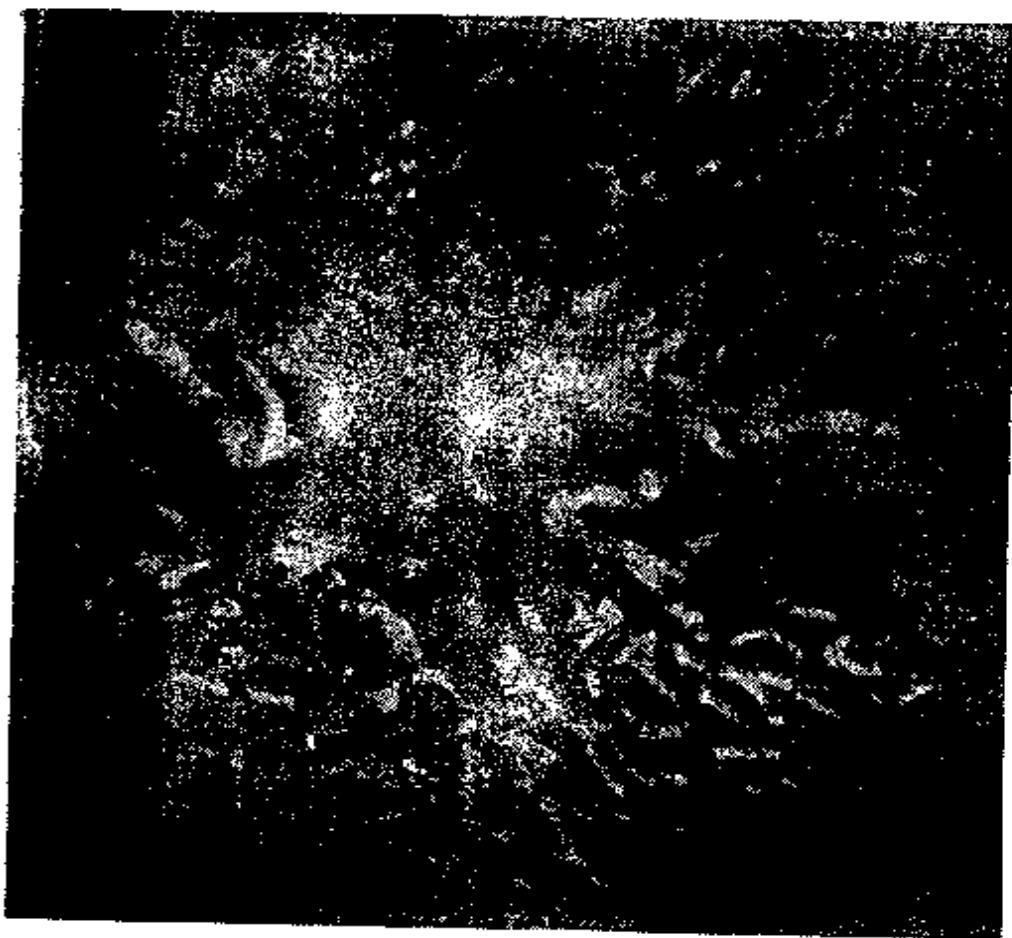


图 1.2 珊瑚

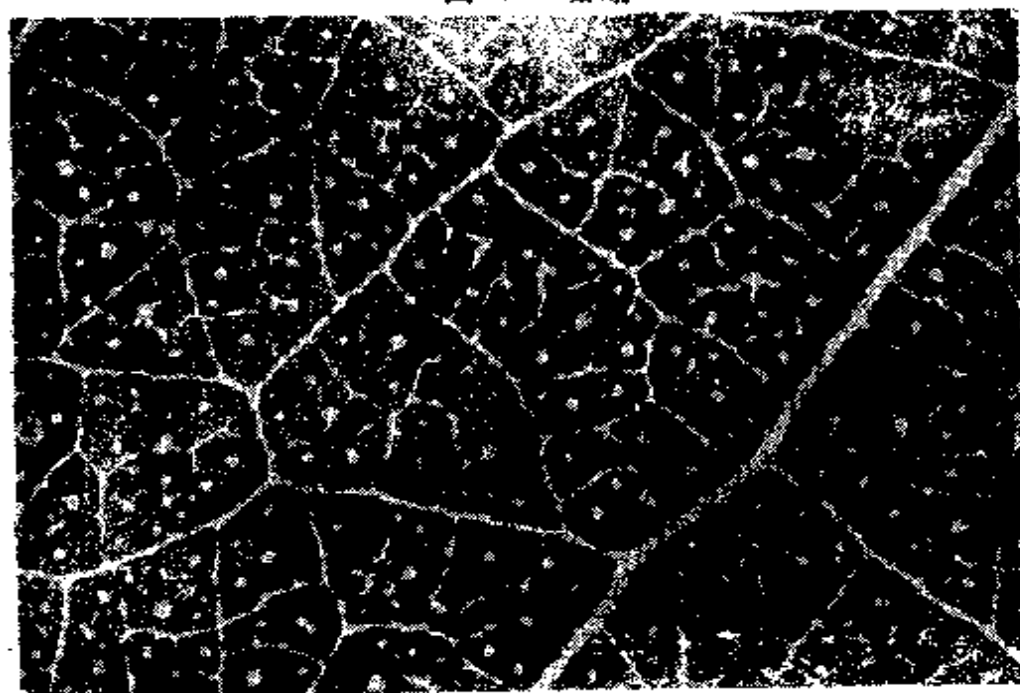


图 1.3 叶子的近视图

(图1.3)也是大 A/V 的体系。其大的表面积为太阳辐射的吸收,反应物二氧化碳和水的吸附、以及氧的脱附等提供了最佳速率。在我们地球上和在人类的发展进化中,似乎各种体系 A/V 比的增加都导致最佳反应速率和增加化学反应的选择性。

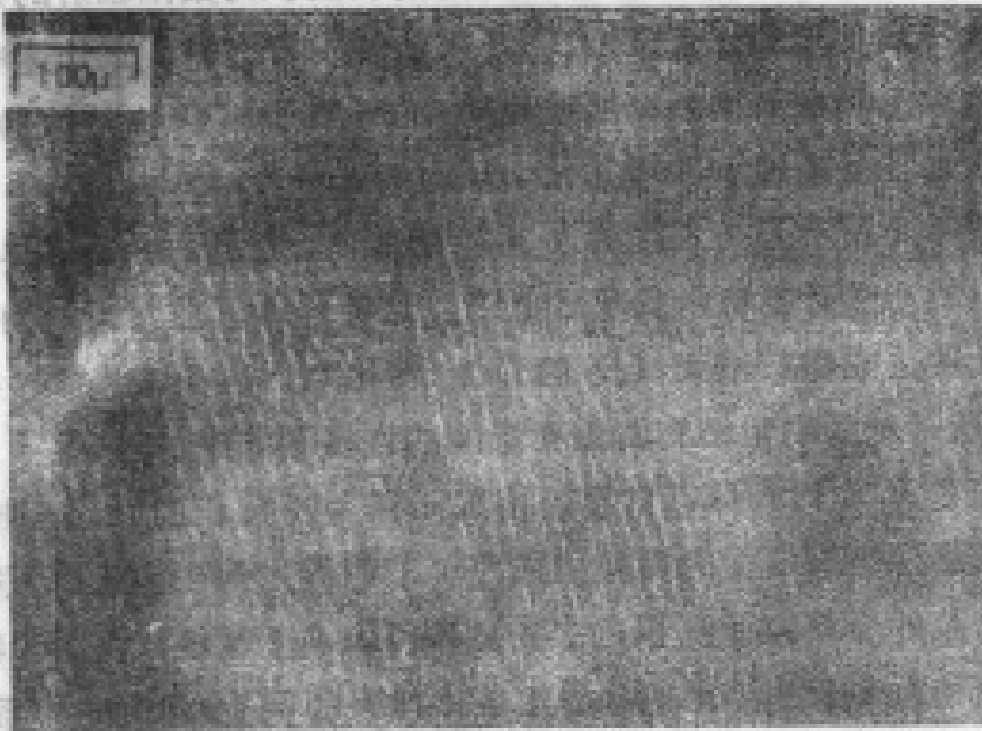
图1.4所示为一人造的大 A/V 的器件,它是一种装在单晶硅表面上的小型计算机内的集成电路。这种器件有非常大量的有源电路元件。它和其它大 A/V 的器件(催化剂、离子交换剂、半透膜)变革了对我们的生活有着重要影响的许多领域中的技术。

其它大 A/V 的体系常常是由沉积在大表面积的多孔固体内壁上或悬浮在液体中的微粒组成的。工业催化剂往往是用直径10至150 Å的金属粒子沉积在多孔固体内表面上制成。土壤、我们的血液和大多数油漆是一些稳定胶体体系的例子,在这些体系中,直径为 $\sim 10^3$ Å的小固体颗粒悬浮在溶液里。对于这些高度分散的体系,为了得到一个有效表面量的品质因数,采用了一个不同于 A/V 比的参数,称做“分散度”,即该颗粒中表面原子数对总原子数的比。如果分散度接近于1,那么全部原子或分子就都被定位在表面上;而分散度数值小则表明有大颗粒存在。在这种大颗粒中,表面原子只占总原子数中的一小部分。Van Hardeveld和Hartog^[2]计算了分散度随球形颗粒的紧密立方堆积粒子大小的变化,其结果示于图1.5中,颗粒的半径大于100 Å时,分散度迅速降低。

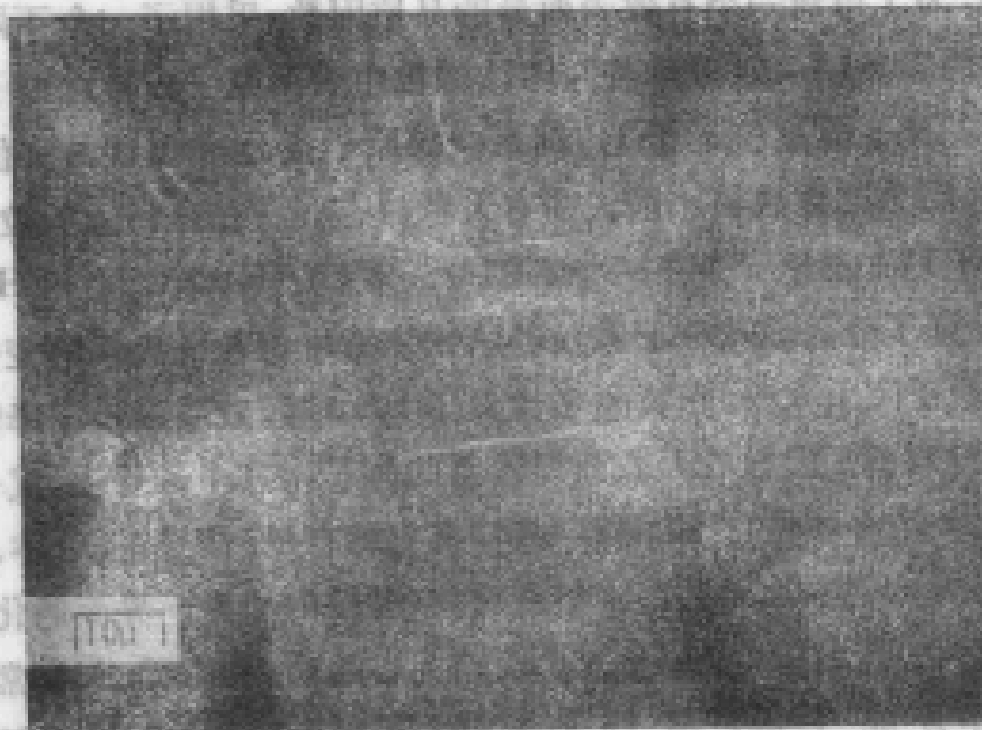
我们列举了大量的大表面积体系的例子。其中一些在气-固界面(大多数多相催化剂、集成电路)其它的在液-固界面(胶体、大脑)起作用。固体的力学性质与晶粒间(晶粒的边界)界面的化学性质密切相关。在这种情况下,我们关心的是固-固界面。通常把表面化学分成气-固,液-固和固-固界面的研究领域。尽管在不同的界面上所研究的许多物理化学现象是相同的,但是用于研究它们的实验技术却大不相同。这就是用这种方法将它们分类的

... 器件的... 大量... (S.11图)

... 100μm



... 100μm



...

图 1.4 装在硅单晶上的计算机逻辑集成电路

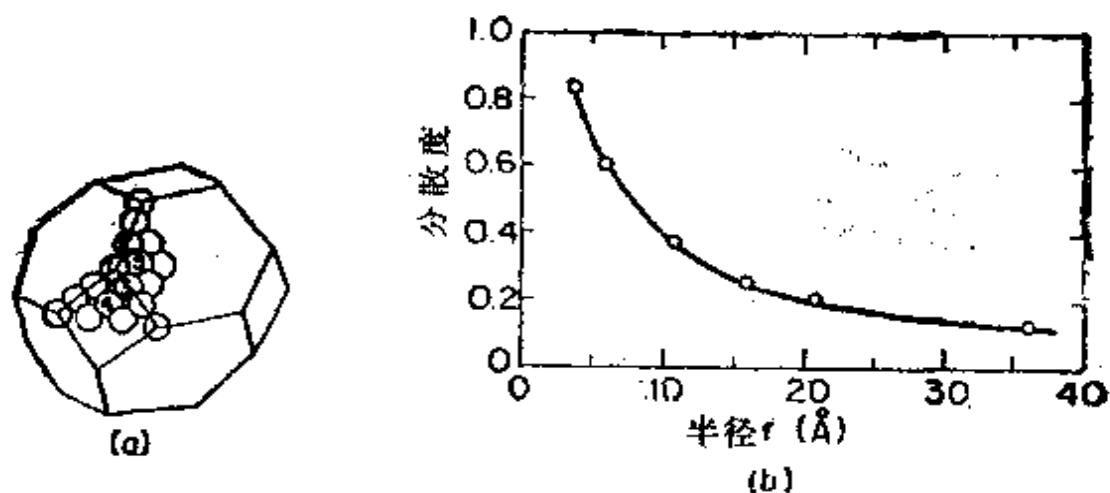


图 1.5 分散度为粒度的函数变化关系

主要原因。

讨论表面化学时，我们集中讨论了洁净表面和气-固界面的性质，因为能提供给我们分子水平信息的大多数技术仅在这些情况下才是有用的。这很可惜，因为液-固和固-固界面的性质就象我们日常生活那样重要。生物和电化学过程主要在液-固界面发生，而固体的力学性质(脆性、断裂扩展、腐蚀)是由固-固界面的化学行为决定的。希望在不久的将来也能以原子水平去研究表面科学的其他领域。当然很清楚，我们对固体-真空和气-固界面性质的了解也会使这些领域得到裨益。

§1.2 表面的某些独特物理-化学性质

§1.2.1 原子水平的固体表面是不均匀的

在过去的三十多年里，从许多的研究结果形成了表面原子结构模型。图 1.6 展示了由实验鉴别的各种表面位置^[13]。在非均匀的固体表面上，平台上的原子被大量最邻近的原子环绕；在台阶上的原子周围最邻近的原子很少；在纽结位置上的原子周围最邻近的原子则更少。在任何真实表面上，纽结、台阶和平台原子都有很

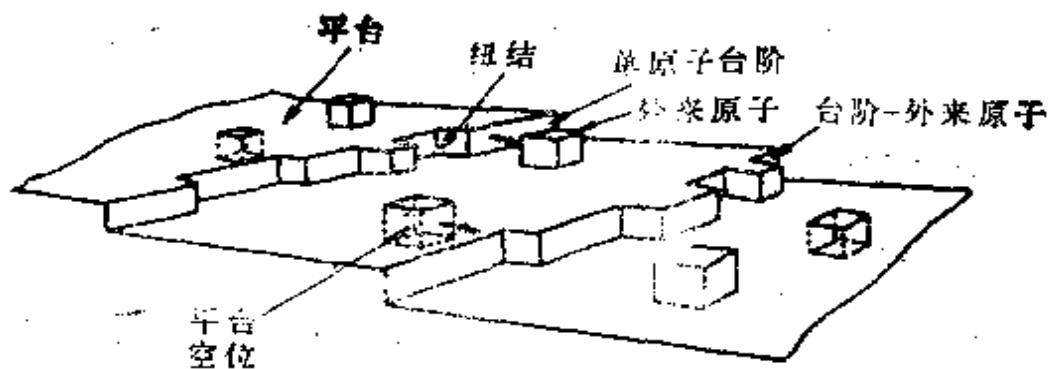


图 1.6 用不同表面活性位置描绘的不均匀固体表面的模型。这些活性位置可藉其最邻近原子数目加以区分

大的平衡浓度；也有缺陷，比如存在吸附原子和空位，它们还是原子沿表面传递的重要参与者，它们的平衡浓度即使在熔点时也远小于单层的百分之一。

研究过渡金属和氧化物表面得到的大量实验证据证明，不同类型的表面位置具有不同的化学性质。^[4]这表现在各种不同位置上的分子吸附热以及断裂结合能大的化学键（如 H—H、C—H、N—O、N≡N 和 C=O 键）的能力都有很大差别。根据各种位置上原子定域电荷密度分布的变化很大，从理论上阐明了它们的影响。这种电荷密度分布的很大变化是结构的差别（晶体场劈裂的变化）以及由于在金属中的这些位置上电子气的电荷密度重新分布而产生的大量表面偶极子的结果。^[5]表面化学差异性的重要原因之一就在于此。在表面反应中，总的速率和产物的分布是由每种表面活性位置上的速率和在其上生成的不同产物的分布得到的。从非均匀表面上反应的这些宏观参数的测量来鉴定与每种活性位置有关的那些基本化学过程是非常困难的。因为表面的制备决定了每种活性位置的相应浓度，所以表面的化学性质与其制备密切相关。

§ 1.2.2 非均匀表面在多数实验条件下被接近单层吸附质覆盖

在我们的地球环境中,表面决不会是洁净的或没有吸附质的。表面被大多数来自周围大气的一层原子或分子所覆盖。在接近表面时,每个原子或分子会与表面产生一种净吸引势能。在表面上,扑获入射的原子或分子的过程称为“吸附”。它总是一个放热过程(由于历史的原因,吸附热 ΔH_a 总是以正号表示;而不象通常热力学的习惯定义为负值)。

在任何给定的环境压力下,测定吸附质将表面覆盖一层所必需的时间常常是重要的。由气体动力学理论,我们得到了每秒撞击单位表面的入射分子流量与环境压力的关系为

$$F(\text{分子} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) = 3.52 \times 10^{22} P(\text{torr}) (MT)^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中 M 为气体物种的平均分子量, T 为温度。^[6] 以 $P = 3 \times 10^{-6}$ torr 和 $M = 28 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以及 $T = 300 \text{ K}$ 数值代入,则得到 $F \sim 10^{15}$ 分子 $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。因此,在这样低的压力下,每秒有 10^{15} 个分子入射到 1 cm^2 的表面,如果每个分子被吸引的表面势能扑获的话,便被吸附。由于在这种压力下,原子的表面浓度大约是 $10^{15} \cdot \text{cm}^{-2}$,所以在几秒之内表面即被气体覆盖一个单层。由于这个原因,气体暴露量的单位是 10^{-6} torr^① 秒,也称做 Langmuir。如果所有与表面碰撞的入射原子或分子会“粘”在表面上,那么在 10^{-6} torr \cdot s \equiv 1 Langmuir \equiv 1 L 的暴露量,表面就可以被吸附质覆盖一个单层,在压力高得多的条件下,在几分之一秒内表面就可以被覆盖,这是因为暴露量远大于 1 L。在低于 10^{-8} torr 的压力下,表面完全被覆盖可能需要 10^2 到 10^3 秒。因此,所要求的这种低压范围是保持一个洁净表面的条件。得到和保持洁净表面所需要的超高

① $1 \text{ torr} = \frac{1}{760} \text{ atm}$, 本书仍用 atm 或 torr 为压力单位。

真空条件,其相应的压力要低于 10^{-6} torr。

借助于堵塞表面原子的位置或改变表面原子的氧化态,吸附质可以赋予表面以独特的化学性质。吸附质的存在可以改变引入的反应物、反应中间物以及反应产物分子成键的性质。这种类型的吸附表层图示于图 1.7。不仅表面的化学性质而且它的力学性质(摩擦力、附着力、抗机械冲击和抗化学浸蚀性能)也受吸附质存在的影响。用有化学沉积活性添加物的方法来制备吸附层可以控制大量重要的表面性质,如催化作用和腐蚀抑制作用。在暴露于地

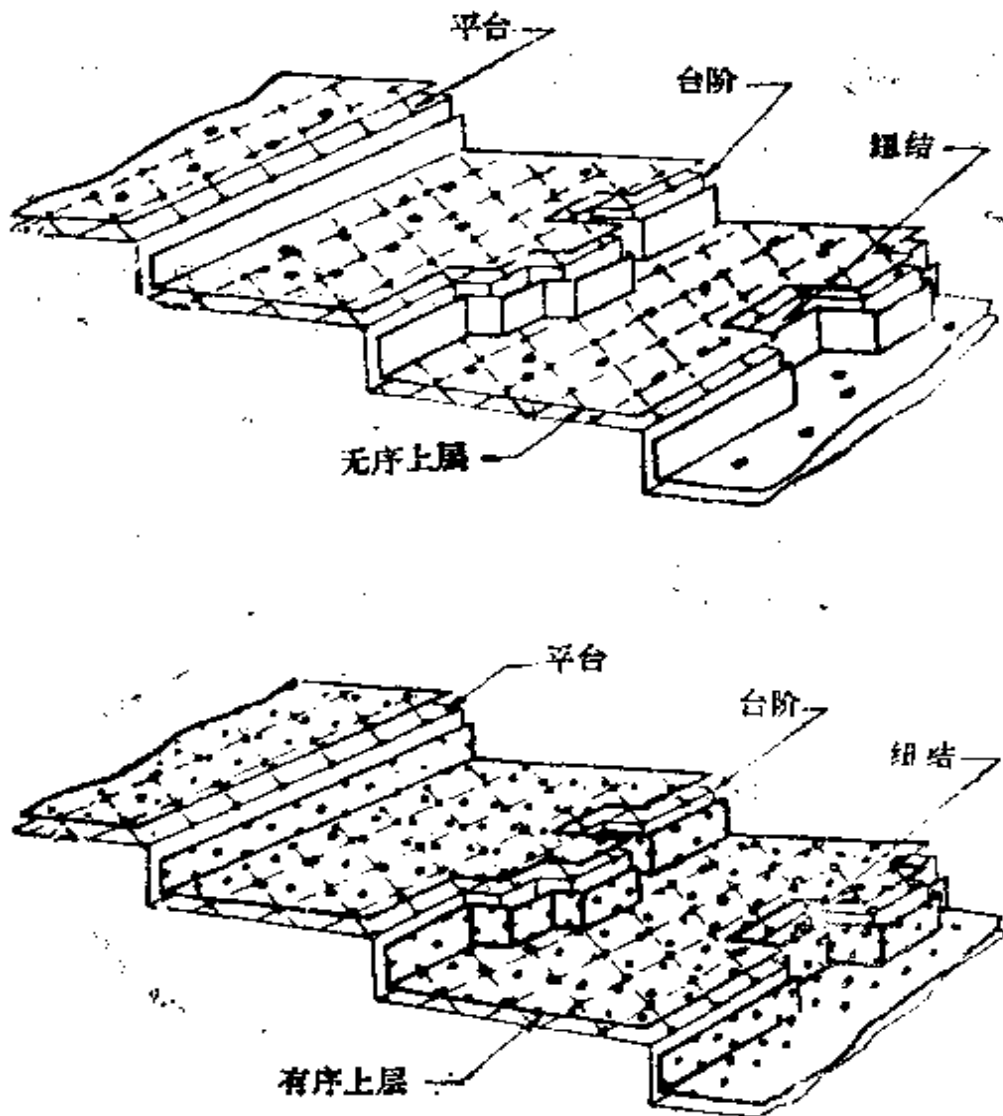


图 1.7 有序或无序吸附质单层覆盖的不均匀固体表面的图解

球环境条件下的表面上,碳、碳氢化合物、氧、硫和水是最普通的吸附质。

§ 1.2.3 二维相的近似

在吸附于表面不同位置上的原子和分子之间会发生许多交换过程。其原因在于沿表面传递的活化能低(与脱附到气相或扩散到体相的高活化能相比)。原子从一个台阶位置沿平台到另一个台阶位置的表面扩散活化能常常是体相扩散活化能或脱附到气相的脱附热的一半或更小。因此,分子在表面的保留时间内,由于表面扩散分子沿着表面从一个位置到另一个位置而发生大量运动。因而,可以假定在大多数情况下,各种表面位置上的分子之间存在着平衡。在体系中,由于脱附能大,保留时间(τ)就长。这是因为

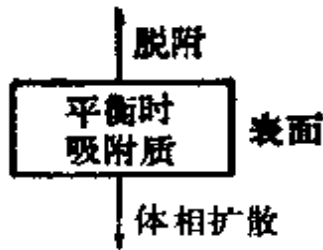
$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{R}}}{RT}\right) \quad (2)$$

式中 τ_0 与表面原子振动有关,常是 10^{-12} s 数量级; ΔH_{R} 是脱附能; T 为温度; R 是气体常数。^[7] 在 300 K 时, $\Delta H > 15$ kcal, τ 可为 1 秒或更长。吸附分子的表面浓度 $[(A); 1 \text{ 分子} \cdot \text{cm}^{-2}]$ 等于保留时间 τ 和入射气体流量 F 的乘积。

$$(A) = \tau F \quad (3)$$

因为在地球的大气中,常见的各种气体(氧、水蒸汽、碳氢化合物)的保留时间长,所以当沿着表面的传递和化学交换容易进行时,可把表面看作是某种被大势能垒很好地保护着而不与气体或凝聚相的体相进行交换的二维相。这一图例示于图 1.8 中。

各种表面活性位置间和不同的吸附质间存在平衡这一理论设想,在解释许多体系的蒸发^[8]、晶体生长^[9]以及吸附^[10]的性质方面是成功的。当然,二维相近似对许多体系和实验条件是不合适的。高温表面反应或放热反应应该属于这一类,这类反应的脱附



一些例外:

- 低压-高表面温度的研究(分子束的表面散射)
- 放热的表面反应?

图 1.8 被大势能垒保护而不脱附也不进行体相扩散的以二维相存在于表面上的吸附质

产物可以保留大量的化学能。

§ 1.2.4 表面自由能总为正值

制造一个单位表面积所需要的能量总是正的。^[11]因此,一种没有表面的固体或液体(如果这是可能的话)其总的能量应该较低。比表面自由能(或表面能)^[12] γ (erg/cm²)的大小与固体或液体的化学成键有关。对于金属,其表面能约为10³ erg·cm⁻²。原子浓度为10¹⁵·cm⁻²,其表面能约为14 kcal·mol⁻¹。对大多数离子固体和氧化物,表面自由能为几百 erg·cm⁻²左右:在300 K,水是~82 erg·cm⁻²;而碳氧化物则小得多。氟化的碳氢化合物表面具有最低的表面自由能。表 1.1 给出了选择的一些固体和液体的比表面自由能。任何体系的总表面能是比表面自由能和有效表面积的乘积,即 $\gamma \times A$ 。

一些非常重要的结果来自正的表面自由能。它为形状和表面化学组成的变化提供了热力学的驱动力。假定处于平衡态的凝聚体系,其形状具有尽可能小的表面积,那么这种体系就会使其总的表面自由能趋于最小^[12]。在全部时间内,总被某种吸附质覆盖的表面其表面自由能也会因这种吸附质而变为最小。这就是为什么表面如此容易地被一层有机物覆盖的一个原因。例如,一种碳氟聚

表 1.1 所选固体和液体的表面张力

物质	σ (erg·cm ⁻²)	T (°C)
W (s)	2900	1727
Nb (s)	2100	2250
Au (s)	1410	1027
Ag (s)	1140	907
Ag (l)	879	1100
Fe (s)	2150	1400
Fe (l)	1880	1535
Pt (s)	2340	1311
Cu (s)	1670	1047
Cu (l)	1300	1535
Ni (s)	1850	1250
Hg (l)	487	13.5
LiF (s)	340	-195
NaCl (s)	327	25
KCl (s)	110	25
MgO (s)	1200	25
CuF ₂ (s)	450	-195
BaF ₂ (s)	280	-195
He (l)	0.308	-270.5
Na (l)	9.71	-195
Xe (l)	18.6	-110
C ₂ H ₅ OH (l)	22.75	20
H ₂ O (l)	72.75	20
C ₆ H ₆ (l)	28.88	20
n-C ₈ H ₁₈ (l)	21.80	20
CCl ₄ (l)	26.95	20
Br ₂ (l)	41.5	20
CH ₃ COOH (l)	27.8	20
C ₆ H ₅ CHO (l)	15.5	20
C ₆ H ₅ NO ₂ (l)	25.2	20
C ₃ F ₈ (l)	18.6	-110

注: (s)为固体 (l)为液体。

合物层能很好地粘附在金属或氧化物表面上，并为许多应用提供了一种不吸附的涂层(nonsticking Coating)。实际上，当用刀刮这种表面层使金属或氧化物暴露出一些表面时，就会发生一个自身修补过程。由于表面扩散作用使其总的表面自由能趋于最小，所以有机物分子又完全覆盖了裸露的表面。

对于多组分体系，具有最低表面自由能的组分会偏析到表面，^[13]从而使合金的表面具有不同于体相的组成。第三章将较详细地讨论这种现象。润湿或不润湿取决于某类分子在表面上铺开时是否减少或增加总表面自由能。^[14]当一个液滴放在固体表面时，在液-固，气-固和气-液界面上的表面能的相对大小决定液体是铺开而覆盖整个固体表面(润湿)，或是保持一个近乎球状的液滴。如果气-固界面的表面能远大于液-固界面的表面能，就会发生完全润湿。当液-固界面能很大时，那么体系将使自己有尽可能小的液-固界面。结果液体形成一个近乎球状的液滴，而不润湿。借助于测量液体和固体界面的接触角，可以得到该液体在固体表面上润湿或润滑能力的品质因素。^[15]

两种具有最高表面自由能物质间的附着作用是最好的。用加入这些物质的办法，可消除大的正值自由能表面，而使体系的自由能大大降低。由于它们的 σ 值高，所以洁净金属表面容易互相粘附。表面的润滑作用涉及低表面能材料(如较大的有机分子)的沉积。当这些润滑的表面相接触时，仅有很少的能量变化，因而容易分离。

另外一种重要现象是由于存在正的表面自由能而产生的成核作用。^[16]无凝聚相存在时，由气相原子成核是非常困难的，因为应形成的小颗粒有很大的表面积和很高的分散度，所以有非常大的表面自由能。其小的球状颗粒的总能量有两个主要部分：正比于 $\pi r^2 \gamma$ 的正表面自由能，其中 r 是颗粒的半径；具有体积 v 的颗粒

形成的负自由能。体积的能量项正比于 $-r^3 \ln(P/P_{eq})$ ，其中 P 为体系的压力， P_{eq} 为平衡蒸汽压。

$$\Delta G_{总} = -\left(\frac{4\pi\gamma^3}{3V_m}\right)RT \ln\left(\frac{P}{P_{eq}}\right) + 4\pi r^2\gamma \quad (4)$$

式中 V_m 是形成的颗粒的克分子体积。起初原子的聚集体是非常小的，而表面自由能项是两项中较大的一项。在这种情况下，甚至在饱和度相当高时 ($P > P_{eq}$)，凝聚物颗粒也不能由蒸汽形成。同样地，某种液体也可以冷到低于它的冰点，而不发生固化。

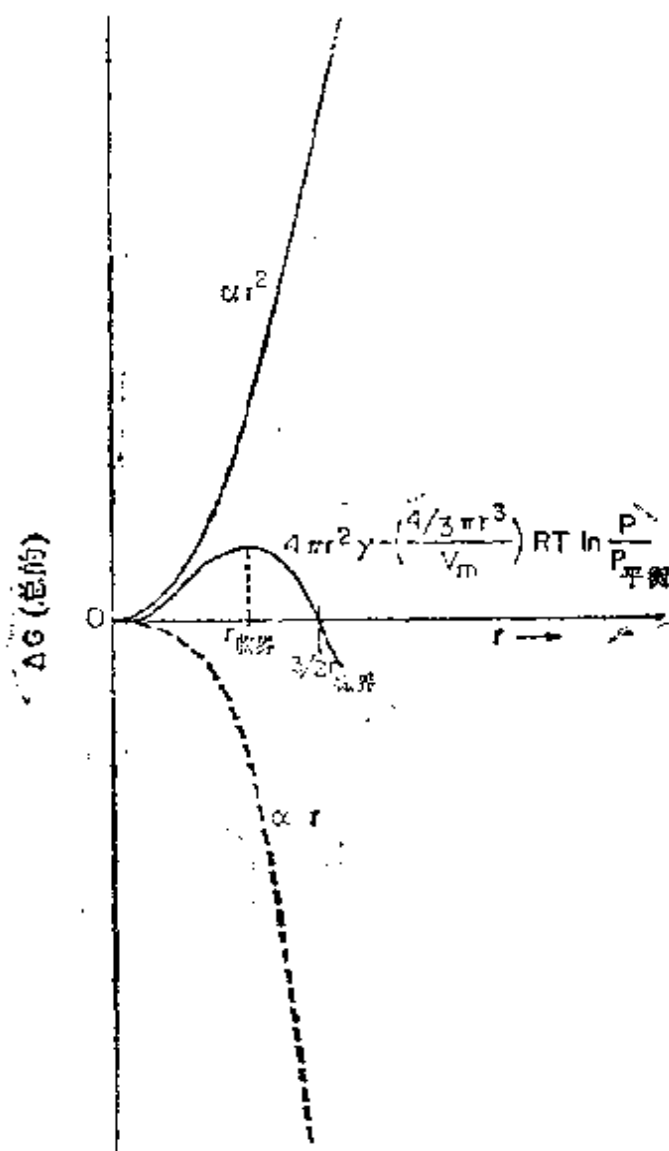


图 1.9 均相成核的自由能与粒度大小的函数关系

在球状颗粒的临界尺寸之上, 体积项变得较大并占主导地位, 因为它随 r^3 减小, 而表面自由能项仅随 r^2 增加。因而, 大于临界尺寸的颗粒在 $P > P_{c0}$ 时, 自发地生长。这种情况示于图 1.9。因为得到这种仅包含 30 到 300 个原子或分子的临界尺寸的颗粒很困难, 所以均匀的成核确实非常困难。^[17] 为了避免发生这种情况, 人们向体系加入一些大于临界尺寸的颗粒, 作为凝聚或固化的“晶种”。使用小颗粒凝结云中的水蒸汽使之下雨和使用小结晶作为晶体生长中的晶种, 是非均相成核应用的两例。^[18]

§ 1.2.5 表面偶极

表面原子是处在各向异性的环境中。同类的原子在表面的一侧, 而在另一侧则是不同电荷密度的原子或者真空。这种不对称性引起表面电荷密度的重新分布。对于金属表面可作如下解释, 例如: 在某种金属体相中, 每个电子都向旁边推其它电子而形成“交换相关空穴”以降低它的能量。当电子脱离固体时, 失去了吸引作用能 (V_{ex}), 所以在表面有一个陡的势垒。^[19] 在量子力学中, 电子不全都被扑获在表面上, 而是按照一小的几率分散到真空中。这种情况示于图 1.10。这种电荷的重新分布诱发了表面偶极 V_{sd} , 它调整了势垒。^[20] 功函数 ϕ 是一个电子从金属的 Fermi 能级 E_f

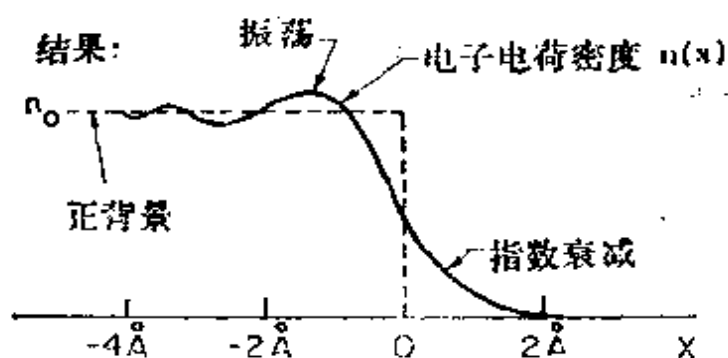


图 1.10 金属-真空界面上电荷密度的波动和重新分布

转移到真空所必须的最小能量,即 $\phi = V_{\infty} + V_{\text{偶}} - E_f$ 。

在非均匀金属表面上的各种活性位置所诱导的表面偶极的大小是不同的。^[21]例如:在一种钨表面的台阶位置,每个边缘原子有一个大小为 0.37 Debye(D)的偶极矩(象在功函数变化研究中所测量的那样)。而在表面的一个吸附钨原子其偶极矩为 1 D,其大小等于在台阶上的一个原子的偶极矩的三倍。对于铂,也发现了从一个表面活性位置到另一个表面活性位置表面偶极的这种类似变化。

在非对称表面的环境中,由于定域在表面的离子引起的大极化作用,在离子固体表面上存在净的静电分离。^[22]在所有各类半导体和绝缘体的表面上,正电荷和负电荷的分离形成一个空间电荷区。表面电荷密度的各向异性导致了定域电子表面态的形成。^[23]在液-固界面上,表面电荷的分离也导致在界面的液体一侧形成双电层。胶体表面的这种双电层可保持胶体体系的稳定性。由于搅拌或离子交换使空间电荷层破坏,会导致胶体的沉淀和凝聚。这种现象在土壤中、在食品工业和在人类生物学中,具有重要意义。

表面空间电荷会使中性原子以及带电粒子(电子和离子)发生沿表面从一个位置到另一个位置的传递。当一个被吸附的原子沿表面扩散时,会经历不同的偶极场。该表面偶极也为入射的原子或分子的成键提供某种重要的机理。在强表面偶极场中,借助极化被吸附的物种,或借助部分电荷传递,在表面上能形成强的化学键,有时候能发生表面离子化。应用外加电场增强表面偶极的强度,会导致电子从固体场发射或使进入的原子或分子发生场离子化。这些现象将在第二章中予以讨论。

参考文献

1. T. S. Bok, *Histonomy of the Cerebral Cortex*, Elsevier, Amsterdam, 1959, pp. 237-239.
2. R. Van Hardeveld and F. Hartog, *Surf. Sci.* **15**, 189 (1969).
3. G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1972, p. 31.
4. G. A. Somorjai, *Adv. Catal.* **26**, 1 (1977)
5. (a) L. L. Kesmodel and L. M. Falicov, *Solid State Commun.* **16**, 1201 (1975); (b), Y. W. Tsang and L. M. Falicov, *J. Phys. C9*, 51 (1976).
6. J. H. deBoer, *The Dynamical Character of Adsorption*, Clarendon Press, Oxford, 1953.
7. F. C. Tompkins, *Chemisorption of Gases on Metals*, Academic Press, London, 1978.
8. J. P. Hirth and A. M. Pound, *Condensation and Evaporation*, Pergamon Press, Oxford, 1963.
9. W. K. Burton, N. Cabrera, and F. C. Frank, *Phil. Trans. Roy. Soc. (Lond.)* **243A**, 299 (1951).
10. M. W. Roberts and C. S. McKee, *Chemistry of the Metal-Gas Interface*, Oxford University Press, New York, 1978.
11. J. W. Gibbs, *Collected Works*, vol. 1, Longmans-Green, New York, 1928.
12. C. Herring, in *Structure and Properties of Solid Surfaces*, eds. R. Gomer and C. S. Smith, University of Chicago Press, Chicago, 1953.
13. R. Defay, I. Prigogine, A. Bellemans, and D. H. Everett, *Surface Tension and Adsorption*, Wiley, New York, 1966.
14. (a) J. J. Bickerman, *The Science of Adhesive Joints*, Academic Press, New York, 1968; (b) F. P. Bowden and D. Tabor, *Friction and Lubrication of Solids*, Clarendon Press, Oxford, 1964.

15. (a) A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces*, Wiley, New York, 1976; (b) D. Tabor, in *Surface Physics of Materials*, ed. J. M. Blakely, Academic Press, New York, 1975.
16. A. C. Zettlemoyer, ed., *Nucleation*, Marcel Dekker, New York, 1969.
17. R. S. Bradley, *Nucleation and Phase Change*, *Quart. Rev. (Lond.)* **5**, 315 (1951).
18. F. C. Frank, *Disc. Faraday Soc.* **5**, 48 (1949).
19. J. M. Blakely, *Introduction to the Properties of Crystal Surfaces*, Pergamon Press, Elmsford, N. Y., 1973.
20. (a) S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum Press, New York, 1977; (b) N. D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B3**, 12115 (1971).
21. H. Wagner, *Physical and Chemical Properties of Stepped Surfaces*, Springer Tracts of Modern Physics, Springer-Verlag, New York, 1978.
22. Y. W. Tsang and L. M. Falicov, *Phys. Rev.* **B12**, 2441 (1975).
23. F. Koch, *Surf. Sci.* **80**, 110 (1979).

(杨洪茂 译)

第二章 表面化学家从事研究的工具

在这一章里我们讨论用于研究表面上原子及分子排列的各种实验技术。首先,我们讨论制备样品的某些重要方面,因为制备样品是研究表面问题特别关键的步骤。然后,讨论在表面特有物理量测量中所涉及的原理。因为许多表面分析技术中每一种只对为数不多的表面性质(诸如相对原子位置,电子能级,化学组成,结合能或振动频率)灵敏,我们将按这些技术对表面特性最灵敏的程度进行分类。

§ 2.1 样品制备

研究表面都从制备样品开始。理想的情况是,我们愿意使用组成及原子结构均为均匀的表面。为了研究热力学上稳定的表面,常常需将表面研究所用的样品在可控的化学惰性环境中加热到高温(或在真空中),以使表面及体相的组成达到平衡,并除去制备样品的前几个步骤中产生的过量缺陷。我们常常期望研究有序的单晶表面。在这种情况下,单晶棒或球是借区炼,蒸气传送或提拉退火手续生长的并可用背反射劳埃技术加以定向,然后沿所希望的晶面切割。为此目的,最常使用的是金刚石刀片或火花浸蚀切割技术。切割技术常常严重损伤样品的近表面区(特别对于软材料),而使之成为无定型的。这种被损伤的表面层可借化学或电化学溶蚀(浸蚀)除掉,而不影响表面取向。制备均匀表面要用细网目氧化铝或碳化硅颗粒反复抛光,反复浸蚀^[1]。如此制得的样品放入反应室的适当的样品架,并可加热或冷却以及准确定位。通常也

用热电偶进行准确测温。图 2.1 表示一个置于进行表面研究的超高真空容器中部的典型单晶样品。

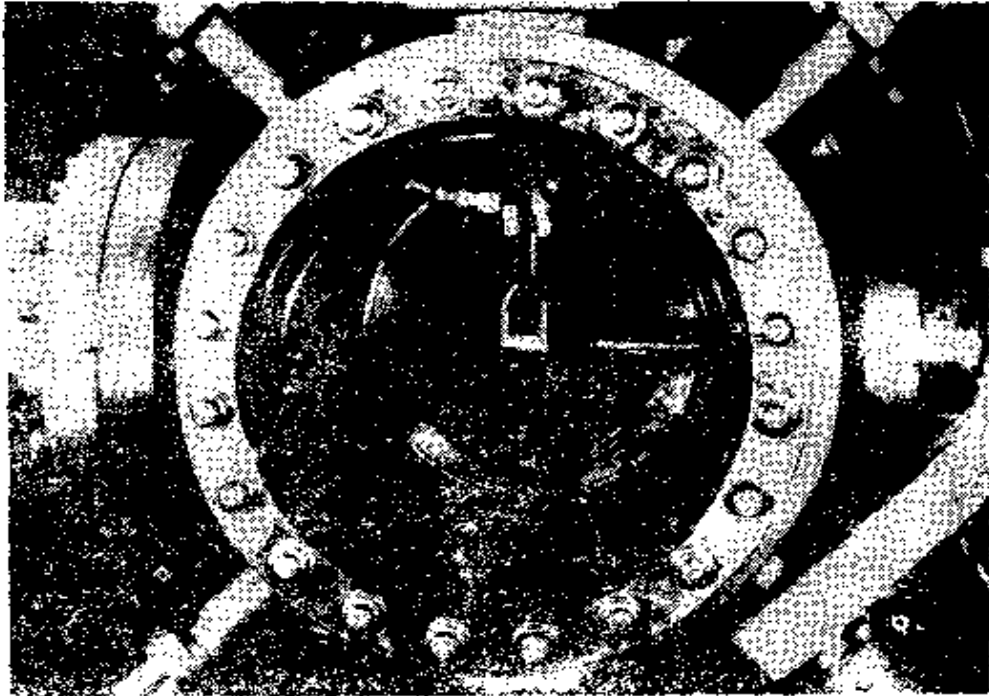


图 2.1 装于为进行表面研究而制备的超高真空室中的小表面面积的样品

样品制备常常需在单一的实验条件下在实验容器中进行。例如,为研究 Ar 或 Xe 单晶表面或为制备固体苯、甲烷或其它高蒸气压物质的表面,需要低温环境^[2]。为了制备能进行相变的一定晶相的固体(如 Fe, Co, U 等),在制备过程中还需控制温度范围。在这些情况下,样品可借蒸发(或蒸气转送)附于定温有序的一定衬底上(通常是一种有序单晶表面)。该样品按外延方式生长,直到在实验容器内生成 20-2000Å 的多层沉积物^[3]。

反应容器外制备的样品在放入容器前,表面上通常不是覆盖一厚层含碳沉积物,就是样品体相杂质因加热而扩散到表面并偏析其上。表面研究中最常检出的偏析至表面的杂质是 C, S, Si, O 及 Al。其中某些杂质可借化学处理,在氧或氢气流中加热样品等方法除去。在气流中加热要达到为除掉某种杂质而不改变样品

化学组成的气固反应速度十分明显的压力和温度。为除掉其它杂质,通常使用惰性气体(Ar, Xe 或 Kr) 离子轰击样品表面。这种离子是在实验容器内于 10^{-5} torr 的压力下产生的^[4]。具有能量在 100-5000 V 及足够强度的离子流以每秒一层至一百层的速度除去近表面区的杂质。由高能离子碰撞而引起的结构损伤可借加热样品而退火, 于是表面原子借表面扩散而返回平衡位置。后面要讨论的场离子显微镜技术中使用的是小直径($\sim 10^{-4}$ cm) 晶尖^[5]。X 射线吸收精细结构研究技术可用于研究高表面的多孔样品及晶体表面^[6]。因为复相金属催化剂经常沉积在大表面积氧化物上, 所以, 这种技术也能用于研究附载型催化剂。

§ 2.1.1 表面研究中超高真空(UHV)及可控压力的发生

表面化学实验的某个阶段中为什么必须使样品周围保持高真空(10^{-7} - 10^{-4} torr)? 主要原因有二: 第一, 我们常常希望使用开始时是洁净的表面进行研究, 而要获得免于吸附气体的表面, 就需要超高真空(低于 10^{-8} torr); 第二, 许多表面表征技术需要使用电子或离子作为探测质点以揭示表面结构、组成及氧化态, 这些质点需要长的平均自由程(大于 10 cm), 以便能够碰撞或脱离样品以及随后与气相分子碰撞而进入鉴定器。因此, 必需使用低于 10^{-3} torr 的压力。可借各式各样的抽空方法^[7] (油扩散泵, 真空离子泵, 升华泵, 透平分子泵, 冷冻泵) 得到高真空, 而且高真空可在非磁性不锈钢密封容器中长期保持。真空技术已发展到完善的程度, 短时间(低于 1 小时)内获得高真空已成为简单、可靠的操作^[8]。

通常, 我们需将高真空下表征后的表面样品放到高压环境(≥ 1 atm)以进行表面研究。样品可由水压或螺齿推进机操纵的小型高压池密封^[9]。也可用同样的设备研究固-液界面上的反应及过程^[10], 液体能够很容易地引进并在研究后抽出, 而在实验前后能

用各种表面诊断技术研究表面。根据同样原理,可将超高真空容器中样品周围保持高压的孤样品池设计成各式各样的几何形状。

§ 2.2 用电子、原子及离子进行表面分析的原理

表面研究中,人们面临的困难就是要在大量体相原子存在下鉴定小量的表面原子。一个典型的固体表面每 cm^2 有 10^{15} 原子,而体相中每立方厘米有 10^{23} 原子。为了用更通用的电磁发射方法探测固体表面性质,人们需用表面对体相比高的粉末,这可使表面效应成为主导。然而,这种技术遇到的特殊缺点是完全不能控制表面结构及组成,而谁都知道,表面结构和组成在表面化学反应中起着重要作用。于是,希望使用确定表面的样品(一般意味着使用 1 cm^2 量级的小表面积表面)以及用对表面灵敏的工具加以检测。

能量在 $10\text{-}500\text{ eV}$ 范围的电子理想地适合于这种目的。图 2.2 给出固体中非弹性散射的平均自由程做为电子能量的函数关系图^[11]。通常称之为“通用曲线”的这条曲线在 $10\text{-}500\text{ eV}$ 能量范围内出现一宽的极小值,与之对应的平均自由程为 $4\text{-}20\text{ \AA}$ 。因此,从固体发射这种能量范围的电子必然来自上面几个原子层。推而广之,能量在 $10\text{-}500\text{ eV}$ 的电子能够射入或从表面射出的所有实验技术都是对表面灵敏的。假设我们调准能量为 E_0 的单值能量电子束并让其撞击一固体表面,散射电子数 $N(E)$, 与其动能(E)的函数关系的典型曲线图示于图 2.3。 $N(E)\text{-}E$ 曲线常在低能区出现强峰,这种强峰是由入射电子与束缚在固体上的电子之间非弹性碰撞而产生的二次电子所引起的。其余的能谱具有对表征表面特别有用的两个特性:(1),低能电子衍射使用的弹性碰撞峰;(2),用于获得表面原子振动结构及电子结构信息的非弹性碰撞峰。

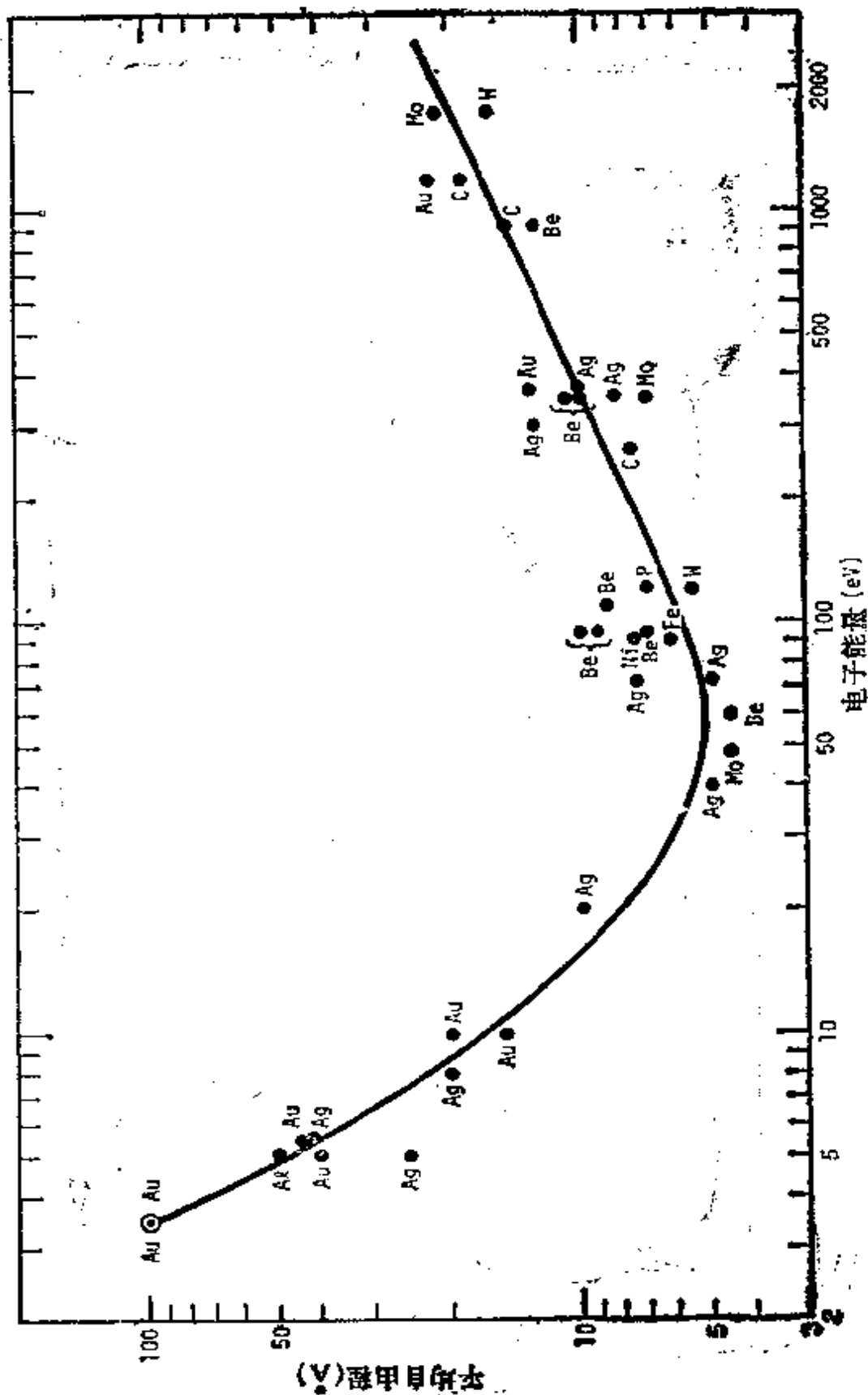


图 2.2 电子平均自由程与电子动能的函数关系的“通用曲线”图。黑点代表各次测量值

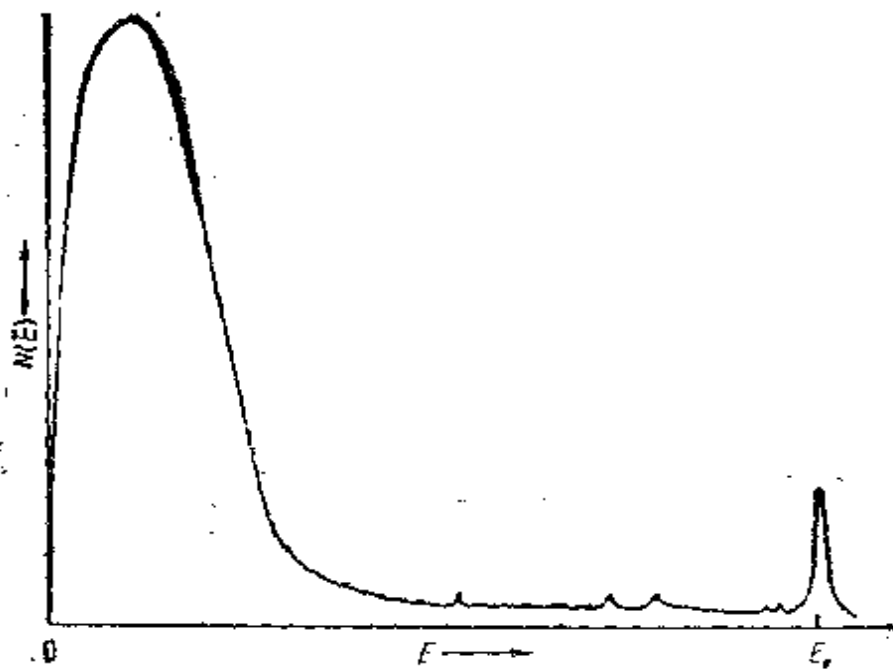


图 2.3 能量为 E 的实验散射电子数 $[N(E)]$ 对电子能量 (E) 的曲线

除低能电子(5-500 eV)外,原子和离子亦可提供关于表面原子的信息,尤其当低能电子从固体或液体散射时更是如此。从溢出池或喷束源发射的热能在 0.01eV 或更高值(直至几个 eV)的原子或分子,能以调准很好的原子或分子束射向表面(第七章将更详细地讨论这些问题)^[12]。因为他们具有更大的质量和更低的动能,其穿透深度甚至比电子更低。对所有实际目的来说,都是表面最上层的原子散射,因此只能提供有关表面原子的信息。其中一小部份原子是弹性散射的,并因其 de Broglie 波长比原子间距小而发生衍射,从而可用来获得关于表面原子结构的信息(见下一节)。大多数原子或分子在散射过程中失去能量,所以测量散射后的角分布及速度可揭示入射原子平动能和表面原子振动模式之间能量转移的性质。在分子入射的情况下,能量转移不仅分别发生在入射原子和表面原子的平动和振动模式之间,而且也发生在分子内部运动(转动,振动)模式和表面原子振动模式之间^[13]。这些

能量转移过程无论在研究反应的或非反应的气体-表面相互作用方面都是非常重要的。

1-10³ eV 范围的低能离子散射同样可提供大量的关于表面原子的信息，因为低能离子散射时可捕获表面原子上的电子。这种过程是离子中和谱(INS)的基础^[14]。这种技术用于研究表面的电子结构。能量更高的离子散射时，入射离子的方向变化及能量损失主要决定于表面原子的质量。因此，测量散射离子束的角度及能量，可得到表面组成 (ISS)^[15]。在甚至更高能量的离子和原子散射时，离子和原子可以高频率从表面溅射 (Sputtered)。由离子溅射表面原子的技术用于除去或沉积固体的薄层(薄膜)，而溅射原子的离子化部分则可用于表面组成的分析，(二次离子质谱，SIMS)^[16]。

电子、原子及离子的弹性及非弹性两种散射都是探测表面原子许多重要性质(如原子结构、电子结构、组成及氧化态)的手段。

许多使用电子、原子及离子的技术都有所发展而且用于表面分析。表面晶体学^[16]的这些分析技术中最成功的一种就是低能电子衍射谱(电子从表面弹性地散射)。非弹性散射的电子〔在一种所谓高分辨电子能量损失谱(HREELS)^[17,18]的方法中〕由入射电子从表面射出的二次电子也能加以利用。尤其在俄歇电子能谱(AES)中,可用它进行化学组成分析^[19]。俄歇电子能谱是许多表面研究工具中一种重要和基本的工具。碰撞的光,离子或原子都能使电子离开表面,而这种离开表面的方式取决于表面结构的特征。诸如光发射,离子中和谱(INS),表面彭宁离子化谱(SPI)以及其他许多技术都已用于表面分析。低能原子和离子从表面散射都是独特的表面灵敏的过程。这些过程中因为不发生通过原子的渗透作用,所以散射粒子只能同外层的表面原子接触。光反射(像在红外光谱中那样)也能成为表面灵敏的工具。

必须强调,迄今发展起来的所有表面分析技术都有其特殊的,常常是严格的局限性。有些对化学组成较灵敏,如 AES;另一些则对原子的相对位置较灵敏,如 LEED,角分辨光发射谱(Angle-resolved photoemission)及 SPI,再有一些则对振动模式灵敏,如 HREELS 及 IR;还有一些对电子能级灵敏,如角积分光发射谱(Angle-integrated photoemission)及 INS。为了测定给定表面的各种性质,有必要使用几种互为补充和同时相辅相成的技术。AES 几乎是所有表面研究中使用的基本方法。此外,LEED 可同热脱附谱(TDS)和光发射谱一起应用,或者 LEED 同 HREELS 谱及功函测量技术一起应用。图 2.4 给出了配备几种表面探测工具的装置图。

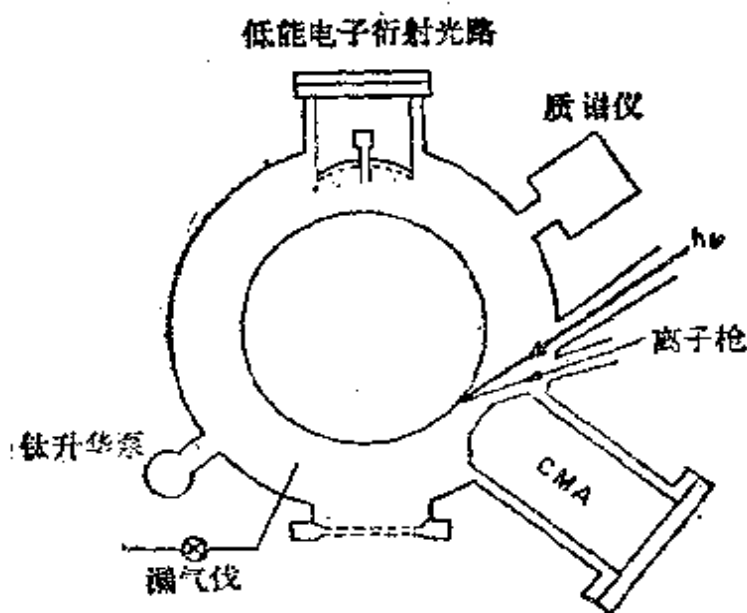


图 2.4 配备有包括 LEED 及进行电子能量分析的筒镜分析器(CMA)在内的几种表面探针的装置图

现在扼要地描述在表面分析中所用到的一些主要技术的结构原理、性能和局限性,并按它们所能获得信息的性质进行分类。

§ 2.3 对表面原子几何构型灵敏的方法

§ 2.3.1 低能电子衍射(LEED)

LEED 已经提供了大量的结构信息, 所以在此将讨论得相对广泛些。LEED 中, 具有十分确定的(但可改变的)能量及传播方向的电子, 从晶体表面进行衍射。通常只考虑弹性衍射的电子, 这里, 我们也这样考虑。电子主要是从表面的单个原子核进行散射, 并因电子的量子力学的波动性质会产生波的相干作用。而这种作用强烈地依赖于实验条件下表面原子的相对位置。

电子的 de Broglie 波长(λ), 可由公式

$$\lambda(\text{\AA}) = \sqrt{150/E}$$

给出, 式中 E 的单位为 eV。能量范围在 10—500 eV 时, λ 可在 3.9—0.64 \AA 间变化, 在多数情况下, 此波长范围小于或等于原子间距离。于是, 弹性散射的电子能发生衍射而提供关于表面周期结构的信息。LEED 实验按如下步骤进行: 能量在 10-500 eV 的

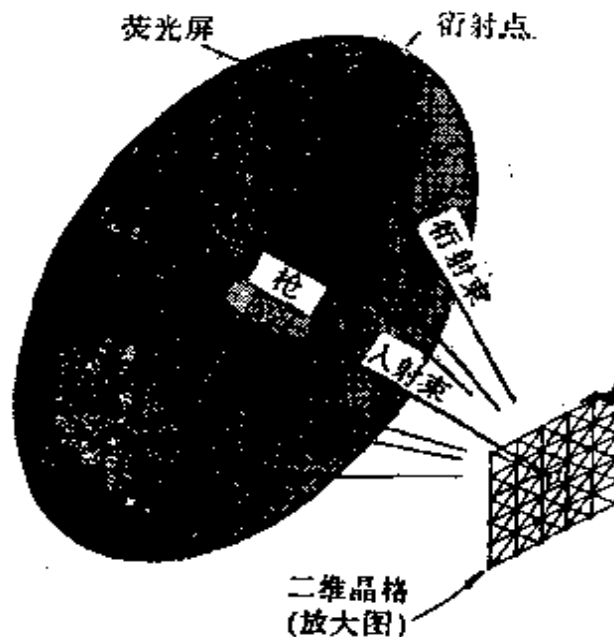


图 2.5

一束单能值电子束（能量分辨率近似等于 0.2 eV ）入射到单晶的一个晶面，大约有 $1-5\%$ 的入射电子是弹性散射的，将这部份电子打到荧光屏上。LEED 实验的图解示于图 2.5。如果晶面十分有序，将在荧光屏上显示十分确定的光亮斑点的衍射图型。斑点的清晰度和总强度同表面的有序度有关。当表面有序度较差时，衍射束变宽且强度变弱，同时在衍射束之间出现某种扩散的亮点。一组从非常有序的表面得到的典型衍射图型，示于图 2.6。

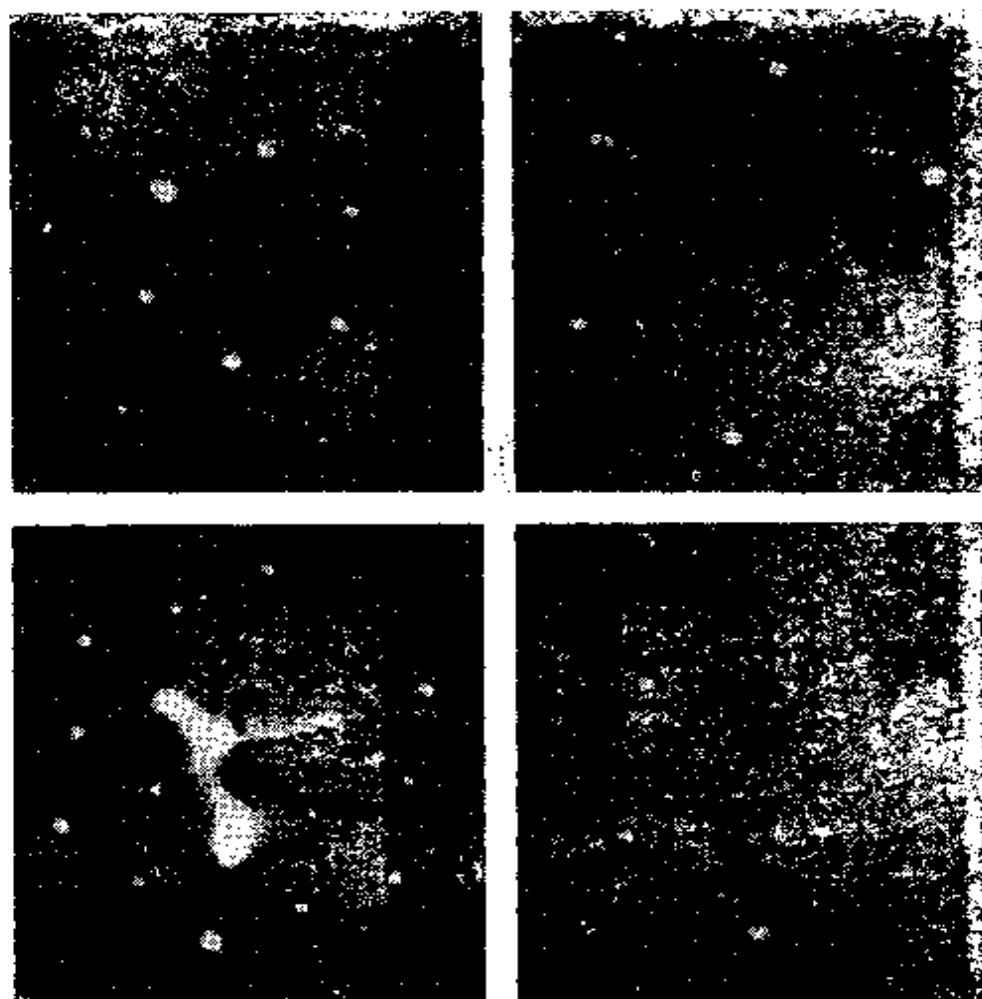


图 2.6 入射能量为 $51, 63.5, 160$ 及 181 eV 的电子从 $\text{Pt}(111)$ 晶面上衍射的 LEED 图型

通常使用的电子束源之相干宽度约为 100 \AA 。这意味着当十分有序的原子“畴”(domain) 在 $(100 \text{ \AA})^2$ 或更大时才能得到清晰

的衍射特性。从较小区域进行衍射会使电子衍射束变宽，而最后导致从无序表面(类似液体)产生的可检测的衍射斑点消失^[20]。

人们可以区分二维 LEED 和三维 LEED。二维 LEED 中，人们观测的只是衍射图型的形状(像在荧光屏上所看到的那样，并可容易地进行照相)。出现在这种图型中的亮斑是同重复出现的晶体表面结构(即含有表面周期性结构的倒易图)的二维倒易晶格点相对应的。所以可为我们提供关于表面原胞的取向和大小，这是重要信息，因为可以立刻看到重构引起的或覆盖层引起的新周期性结构，即所谓超晶格 (Superlattices) 的出现。这种信息也包括表面周期台阶存在与否的信息^[21]。衍射图型的本底还包括有关表面存在任何无序性质的信息^[22]。与 X 射线结晶学情况相似，人们不能从二维 LEED 图型本身予测原胞内部的几何构型(尽管有时可做某些好的猜测)，这就需要分析衍射强度^[20]。无论如何，二维 LEED 已能提供除以前提到的那些性质之外的关于表面几何构型基本性质的很好的思路。因此，可以观测衍射图型随样品同外来原子接触时发生的变化。常常可能得到关于覆盖度，关于吸附质之间吸引和/或排斥的相互作用^[23]，以及关于形成孤岛结构^[24]若干细节的半定量数值。衍射图型随表面温度的变化也可提供关于这些相互作用的信息(特别当有序——无序转化时)^[24, 25]；而衍射图型随电子能量的变化，对诸如垂直于表面的表面粗糙度和台阶高度等量是灵敏的。

在三维 LEED 中，是用改变电子能量及方向所测得的衍射斑点强度对由二维图型得到的信息加以补充。斑点强度是入射电子能量及方向变化的函数。从对这些曲线的分析，可测定表面上原子或分子的精确定位情况——即表面层内相邻原子或分子以及在该表面层底下一层中的相邻原子或分子的定位情况。

可用各种技术测量衍射电子束强度，诸如荧光屏照相法^[26]或

在任一给定发射角方向收集电子^[27]。所得强度对电子能量的曲线(常称为 $I-V$ 曲线), 或 $I-\theta$, 或 $I-\phi$ 曲线(分别对应极坐标入

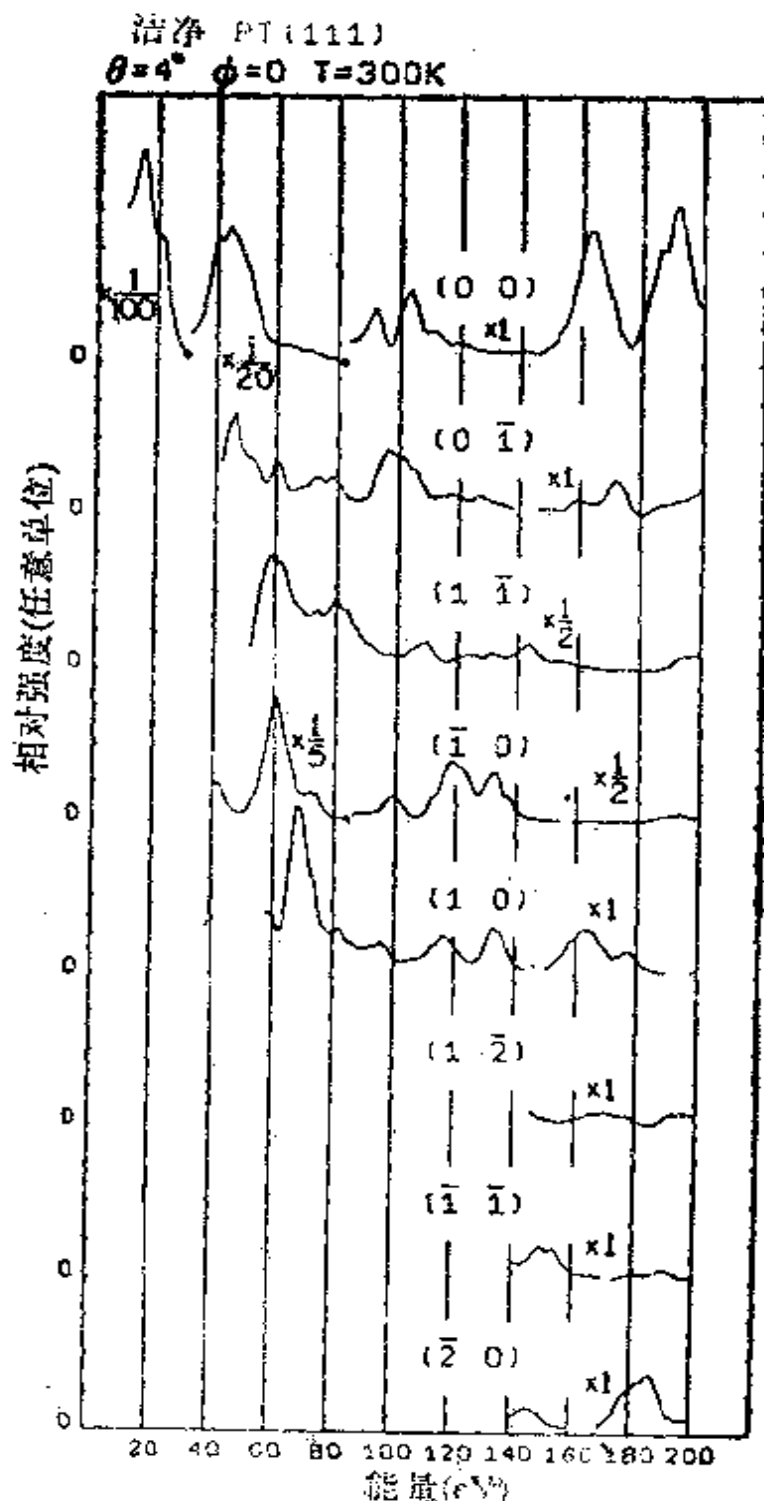


图 2.7 电子从 Pt(111) 表面衍射的实验强度 I 对电子能量(eV)的曲线图。电子束用代表平行表面的倒易晶格失量的指标 (j, k) 表示, 此外入射角同法线交角为 4°

射角或方位入射角的变化),是表面结构分析的基础。图 2.7 展示一组由 Pt(111) 晶面得到的 $I-V$ 曲线。这组曲线显示出明显的峰和谷。这些峰和谷标志着电子波长变化时,从平行于表面原子平面散射的电子束的相加及相抵的相干性。像在 X 射线衍射中那样,常常可鉴定出由于不同原子平面返向散射的电子之间简单相干所出现的布拉格峰。但是,除了这些 Bragg 峰以及同这些峰相重叠的峰外,通常还有由于电子通过表面晶格的多重散射而产生的额外散射峰。衍射电子强烈的多重散射是由于它们的碰撞横截面大而引起的。电子比 X 射线的碰撞横截面约大 10^6 倍。图 2.8 示出衍射的低能电子和 X 射线行为的比较图。因为散射横截面大,一大部份电子可返向散射,所以与 X 射线相比,电子衍射对表面有较大的表面灵敏性。然而,因为返向散射强度大,这些返向散射的电子离开表面之前会再进行散射。这就导致 LEED 强度分析中易于看到的多重散射峰^[20]。

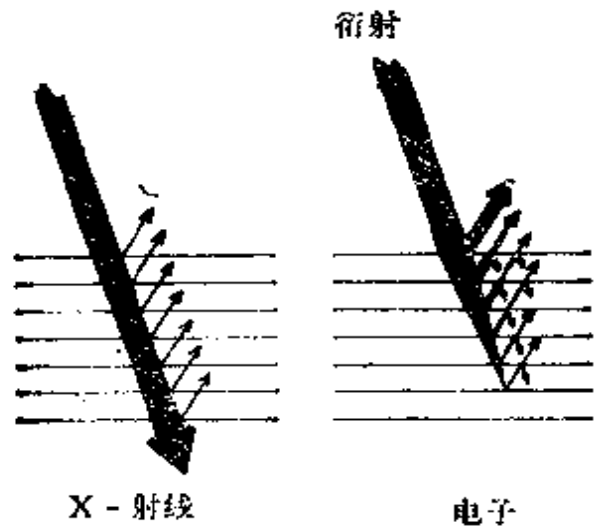


图 2.8 衍射的 X 射线及低能电子散射行为的比较图

$I-V$ 曲线上轮廓清晰的峰和谷,表明 LEED 实际上不是一种纯粹的二维表面衍射技术,而是有一定的穿透作用,并在上面 3—5 个原子层中发生散射。穿透的深度明显影响着峰宽;穿透越浅,

衍射峰越宽。使用适当理论从数值上模拟这样的 $I-V$ 曲线, 常常可能确定表面原子的相对位置(自然, 包括键长及键角)^[28], 也可以确定表面原子的热振动状态^[28]。但都不能借 LEED 对表面原子进行化学鉴定。

分析 LEED 强度需要一种衍射过程的理论。这不是一个简单问题, 因为 LEED 电子常常经表面发生多重散射而不易用一种理论来表示。即使一种简单的单一散射理论(如同在 X 射线衍射谱中所使用的理论)也必须证明当不考虑多重散射过程时是有效的。显然, 随着理论的复杂性, 计算任务也会增加。所以, 现状是许多不同的复杂理论共存。判断每种理论能否成立是以妥善处理计算任务的大小, 使用的难易程度, 所需实验数据, 可靠性、准确度, 所得信息类型和应用范围之间的关系而定。依照计算复杂性增加的顺序, 现今用于 LEED 的基本的理论方法如下:

1. 简单运动学理论(如在 X 射线衍射理论中应用的各向同性散射的单一 S 波, 并对内部势能进行修正);
2. 方法 1, 但需用一各向异性的原子形状因子;
3. 方法 1 或方法 2, 但需用实验数据的平均值(用平均方法除掉多重散射的影响)^[29];
4. 方法 1, 2 或 3, 但需用 Fourier 变换将动量空间转换为座标空间^[30];
5. 准动态学理论(包括平行于表面的原子层之间而非其内部的多重散射)^[31];
6. 重复动力学理论(多重散射迭代至收敛为止, 其例为重新归一化前进散射(renormalized forward scattering)及背散射的微扰法^[32]);
7. 全动力学理论^[28](包括自协形式的多重散射, 可举 Beeby 矩阵转换, 成对层处理以及 Bloch 波动方法为例, 前两种方法考虑

一定厚度的晶体,其晶体厚度不断增加,直到用成对层处理的情况中得到收敛的结果;

8. 自旋极化 LEED 理论(将相对论的自旋相关效应加到动力学理论中)^[33];

9. 无序表面的 LEED 理论(将表面结构中的无序效应加到全动力理论中)^[34]。

粗略地说,上述所列 LEED 理论对结构结果的准确性及可靠性是按上列顺序增加的。几乎没有一种方法能用简单的计算得到完整的表面结构。为寻求实际的结构,必须经过大量尝试(——失误)(从其他表面分析技术得到关于结构的称心如意的独立启示)。迄今,由 LEED 得到的大多数表面结晶学的结果是由迭代(Tterative)动态学理论或全动态学理论得到的。如今,这些理论正像它们所处的地位那样,使用的可能性受如下限制:

1. 原胞面积限制在约 25\AA (相当于在一简单金属的低指数晶面上的 (2×2) 超结构);

2. 平行于表面每层一个原胞内的原子数限在四个左右;

3. 垂直于表面的距离之准确度大约为 0.1\AA 或更好一些,因情况不同而异(相比之下,室温下原子振幅的数量级通常为 0.1\AA);

4. 除非能够假定一种十分确切的对称原子位置而无测不准问题时,平行于表面之距离的准确度为 0.2\AA ;

5. 键长测量结果的准确度在小于 0.05\AA — 0.2\AA 之间变化(对于或多或少平行于表面的键,在成键位置上假定不存在测不准问题时,为 0.05\AA),这就说明,相对测不准性小于键长的 2%—10%。

为了指出 LEED 结晶学的理论概念,我们现在略述用于计算 I—V 曲线的主要动态学方法(即多重散射),并与实验进行比较

(也请参阅文献 28(a)和 28(b))。

想像中的晶体表面是由平行于表面的各个原子层组成的。一旦得便,在这些原子层间的 LEED 电子可用一组平面波来表示(每一衍射束相应于一平面波),因为层间的电子与固体之间的相互作用势能可假定为常数。这些平面波可被这些各自独立的原子层衍射任意次。这些原子层的衍射性质将在下面讨论,而在这里假定是已知的。原子层间的多重散射常用以下三种方法中的一种进行处理。

1. Bloch 波动方法:用这种方法探索了表面区下面晶体的周期性(这部份晶体具有不同的结构)。Bloch 定理应用电子本征函数(Bloch 波),并使之能够测定。于是,这些本征函数在表面区直到表面之外的条件可相匹配(表面由一入射束及一组反射束所组成);这种匹配确定反射束的强度。

2. 成对层方法:在此法中,成对双层的性质可严格地由各个独立层的性质确定,即以几何级数的形式对各层间的多重散射求和,但用矩阵转换而不用级数展开。借重复进行层的组合便可形成一层一层的晶体,直到表面反射性能收敛为止(在体相的周期结构中,每一步能使生长的层厚度加倍)。因为电子的“吸收”,加倍的步骤可以收敛,大多数入射进来的电子当通过晶体表面运动并因而从我们所感兴趣的弹性散射电子流移出时,会损失能量(这种吸收作用可由电子平均自由程或由设想的一部份电子能量来模拟)。成对层方法比 Bloch 波法在计算中更为有效,而且因其容许表面结构的变化而更加灵活。这一点在结构研究中是必要的。

3. 重归一化的前进散射方法(RFS):在此方法中,由于认识和探测到许多重散射过程太弱,以致对衍射强度没有贡献,所以可节省实际的计算时间。也就是说,从任何原子层的背散射通常是微弱的(前进散射则不然)。所以,按照这种背散射增加的数目使散射

途径变为分级的。这种方法中用适当的迭代形式进行计算，可提供关于层间多重散射最有效的计算模型(然而，当散射很强和层间间隔很小时，会出现不收敛的情况)。

上面描述的方法中所需引入的各个原子层衍射的性质，可由下述步骤得到。对给定原子层原子间多重散射可严格求和以得到矩阵转换，其方法与在成双层方法中处理层间多重散射的方法相似。只有假定晶体表面的各个原子是球形的并在原子间能应用球面波，才能进行计算上的处理。所以，人们可以应用由原子间隔为常值的非重叠的球形对称区所组成的电子——固体相互作用势能。这种势能称为夹心井(muffin-tin)势能。这种方法可用来处理各个原子层所有的现代动态学的 LEED 计算工作。这些原子层的每个原胞可具有一个以上原子而且这些原子不需共面。

实际上，可将整个表面当作一个由 5 个独立层组成的单一厚层来研究(因为只发生有限的电子穿透)。这种单一厚层在角动量空间中可用矩阵转换方法来处理。然而，这种求解方法得出的矩阵维数远远超过所有现有计算机的能力。对每种不同的表面几何构型不得不重复这种矩阵转换操作，而应用原子层间的平面波方法，可大大避免这种重复操作。一般说来，由于计算上的明显优点，尽可能常用平面波方法。

角动量空间中矩阵转换法的微扰展开形式引入了逆散射微扰法(RSP)，在 RSP 方法中应用了 RFS 方法的概念。用迭代收敛展开代替矩阵转换，这种展开可以探测电子由任何原子背散射的弱度并且只对主要的多重散射求和。这种方法能用于各个原子层或代表整个表面的厚层，但是，除非各个原子层之间距离变小($\leq 0.5\text{\AA}$)的情况，此法与平面波方法相比，是相当费时间的。

为获得上面提到的原子层的衍射性质，人们需引入单原子散射性质。当原子为球对称时，这些单原子散射性质可由一组相位

移(phase shifts)得到(这一组相位移与物种及能量有关)。这种相位移是由将具有原子势能的 Schrödinger 方程进行数值积分得到的。而原子势能也必须从包括电子-原子相互作用中静电效应和交换相关效应以及相邻原子效应的基本原理(first principles)得到。

实际上, 引用表示表面原子热振动效应的 Debye-waller 因子改善原子散射的性质。因此, 在每一散射系列中的每一散射过程都应用了温度校正。LEED 中原子热振动效应与 X 射线衍射中原子热振动效应相似; 这种衍射束的强度随束间背景反射增加而减小(电子-声子散射可使平行于表面的动量发生变化。这种动量的变化, 除了在束方向, 在其它方向上都能产生衍射强度)。束强度的减小也常常与 X 射线衍射的行为一样, 尽管它是多重散射: 通常观测到的为指数减小, 并用 Debye--Waller 因子

$$\exp\left(\frac{-3|\Delta\mathbf{K}|^2 T}{mk_B\theta_D^2}\right) \quad (1)$$

来描述。式中, $\Delta\mathbf{K}$ 为电子动量的变化, T 为温度, m 为原子质量, 以及 k_B 为波兹曼常数。Debye-Waller 因子包含与物质有关的常数。Debye 温度(θ_D), 是表征晶格刚性的量, 所以能影响振动的振幅。表面的 θ_D 实验上可从测量 Debye-Waller 因子求得, 图 2.9 列出了典型的结果。实验测得的 θ_D 随 LEED 电子能量不规则地变化。能量高时, 趋于接近晶体体相 θ_D 的恒定值^[35]。Debye 温度与电子能量的依赖关系可解释如下: 高能时, 电子深深地穿透表面而表现出晶体体相性质。能量低时, 要注意两种效应: 第一, 多重散射会使实验的 θ_D 值随电子能量迅速改变。低能时, θ_D 的某种程度的减少也可归因于多重散射, 但还不够。引起 θ_D 减少的第二种效应是由于表面原子热振动振幅比体相原子热振动振幅大, 而这些对穿透较浅的低能电子的电子散射贡献更大。人们可用这

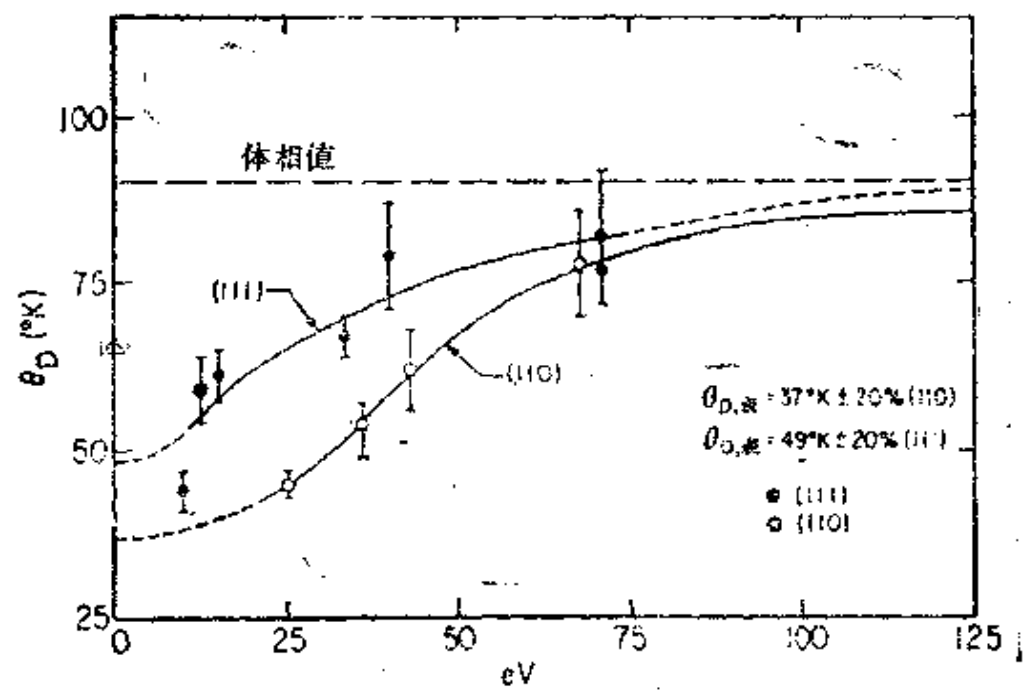
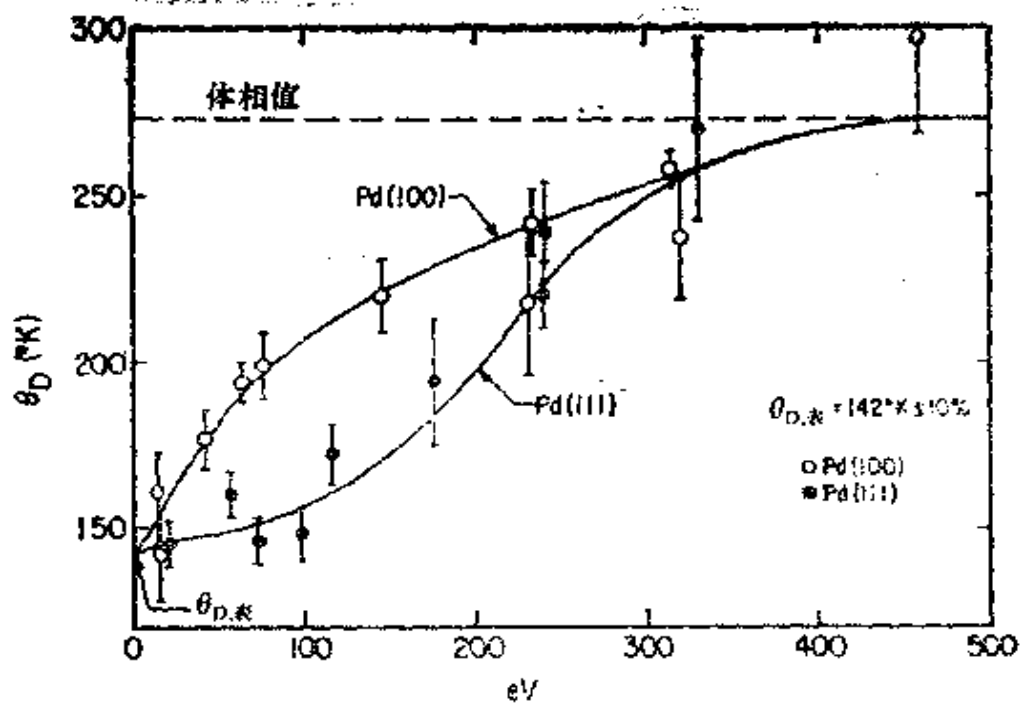


图 2.9 做为 Pd 和 Pb 表面电子能量 (eV) 函数的 Debye 温度 (°K) 的实验值。顶部: Pd, 底部: Pb

种方法估算洁净表面原子所增强的振动，典型的情况是在垂直表面的方向上振动增强 50%，而在平行于表面的方向上振动几乎不增强。这同理论予见很一致。然而，由于多重散射的复杂性，想得到关于表面振动的更精确信息的意图尚未成功。即使对于洁净金属表面这种最简单的情况，也是如此。

§ 2.3.2 反射高能电子衍射 (RHEED) 及中能电子衍射 (MEED)

RHEED 及 MEED 同 LEED 的区别在于所用能量范围不同。LEED 使用的为大约在 10—500 eV 的“低”能量。RHEED 使用的为大约在 5—50 keV 的“高”能量。而 MEED 使用的是介于两者之间的能量范围。在低能情况下，由于平均自由程小 ($\sim 5-10 \text{ \AA}$) 而保证了 LEED 的表面灵敏度。在较高能量时，平均自由程增加 (对 RHEED 的能量，约为 20—100 \AA) 并因此除非使用入射及出射掠角，否则会在原子水平上降低表面灵敏度。所以，在 RHEED 和 MEED 中要对实验的几何构型加以选择^[36(a)]。在 RHEED 和 MEED 中，入射掠角比在 LEED 中使用粗略垂直表面的入射方向对表面原子水平的平面性的要求更高。所以，RHEED 和 MEED 需在接近表面层取样。这些技术尤其适合于研究薄膜或薄表面涂层的结构。在 LEED 中存在的多重散射，在较高能量电子衍射中也会存在。相应的动态学理论业已发展，^[36(b),(c)]，但尚缺对其解释所需的准确实验数据。

在许多研究中，化学吸附及表面反应恰恰是当表面原子从表面移入体内而发生一系列固态反应的第一步。腐蚀，氧化物，碳化物以及其它化合物的形成，一般是在表面引发而后传递到体相。在多组份体系中，表面上可能出现某些组份的浓度梯度。此梯度会影响体系的力学性质和化学性质。材料的硬化及其它形式的钝化

处理常常是由于在邻近表面区域引入一定的物质而产生的。RHEED 是研究这些问题的得力的技术。

§ 2.3.3 电子显微镜

在超高真空条件电子——光学技术的应用日益增多，电镜技术可用于研究可控条件下的表面^[37]。然而，关于电镜的最重要的发展还在于成像方式，分辨率有了很大提高和有了各式各样的操作方式。

透射电镜(TEM)利用加速到 100 kV 范围的电子，可形成热发射式场致发射枪。这些电子枪可用来解析直径 3 毫米、厚度 $\leq 5000 \text{ \AA}$ 的典型样品。电子透射过样品后，被一电磁物镜聚焦成像，光路上其它的棱镜使物体的衍射图型在后部聚焦面上成像并使物像放大 100 万倍。最后，经照相记录物相并能在 2—3 \AA 的范围内对物像进行详细分辨。

虽然 TEM 所成的像是样品结构的二维投影，但对厚度的灵敏度也是很高的。所以成像技术一经提高，也能直观地检测表面台阶和形貌的不规则性。这些成像技术对厚的样品 ($\geq 1500 \text{ \AA}$) 采用衍射对比，对较薄的样品 ($\geq 500 \text{ \AA}$) 采用聚焦对比。虽然后一种技术曾成功地用于单层台阶及特制衬底上单一的重元素原子的成像，用任何一种方法都可揭示高度约为 $\sim 10 \text{ \AA}$ 的台阶结构。

扫描电镜(SEM)使用高聚焦电子束可扫过样品表面。因为用这种仪器的实质不在于穿透样品，通常使用较厚的样品(厘米范围)和较低的加速势能(几 kV 范围)。最流行的操作方式是发射式，发射式操作使用从样品发射的二次电子，或者使用背散射电子。由于收集的电子数与入射照明角(incident illumination angle)很有关系，所以用这种技术可巧妙地揭示表面形貌。分辨率主要决定于聚焦电子束斑点的大小，而且后者能小于 100 \AA 。使

用足够薄的样品,可将鉴定器放在能收集透射电子讯号的位置。这是扫描透射电镜的原理。使用很小的电子探针,可使分辨率降至 $2-3 \text{ \AA}$ 。这里,由于电子-原子横截面的原因,会使观测轻(原子)衬底上(典型的C膜)的重原子受到限制。况且,这种薄的衬底膜不具有单晶表面,而是无定型的。

通常,电镜使用的是可严重损伤表面的强电子束,但是能量很高时,电子-原子横截面较小的,以及扫描电镜中的样品每一部分与电子束接触的时间短暂,故能降低表面的损伤程度。电镜设计的发展中使用了冷冻剂冷却的电子光学系统。但因光学系统散光而使分辨率受到限制。进一步改进光学系统的设计将使应用上的限制得以改善。

自从首次用电镜观察表面上重金属原子以来^[37a],不同的研究工作观测了个别原子吸附的效应。这些效应包括原子沿表面的扩散(能在实际的时间内追踪原子),可得到与等效场致离子显微镜观测相一致的结果以及成对空间(Pair-spacing)分布。例如,对碳表面上的铀原子可显示一个近于在 $4-5 \text{ \AA}$ 之间分布的峰。某些情况下也可用其研究簇。

将这种研究扩展至其它轻原子衬底(例如铍,铝等金属以及研究台阶效应)是有意义的。正像最近所做的那样^[37b],较重的原子表面也可以单原子层的薄膜附于较轻衬底上进行研究。

§ 2.3.4 场致离子显微镜

场致离子显微镜中^[38],用的是一个半径约为 10^{-4} 厘米的半圆形状样品尖,借强电场影响下气体(通常是He,也有用 H_2 ,Ne及其它气体)在样品尖的表面离子化而成像。为了挡住生成的正离子,表面应荷正电。当自由电子接近表面时,在临界距离 X_0 ($4-8 \text{ \AA}$)便发生场致离子化作用。 X_0 的定义为

$$X_c = \frac{V_{\text{离子化}} - \phi}{eE} \quad (2)$$

式中, $V_{\text{离子化}}$ 为离子化电位, ϕ 为功函, 而 eE 为所用电场。正离子被排斥并加速到荧光屏上, 屏上可显示一个被放大很多倍的尖端表面像。图 2.10 示出这种实验的图解表象。离子化的几率与由表面原子结构引起的定域场的变量有密切联系。突出的原子比镶嵌在密堆积原子平面中的原子可产生较强烈的离子化作用, 从而可在屏上产生个别的亮斑。从样品尖端产生的离子在屏上成像时, 特别是在低温时, (为此常常使用 $T = 21\text{k}$) 在与样品尖端表面相切

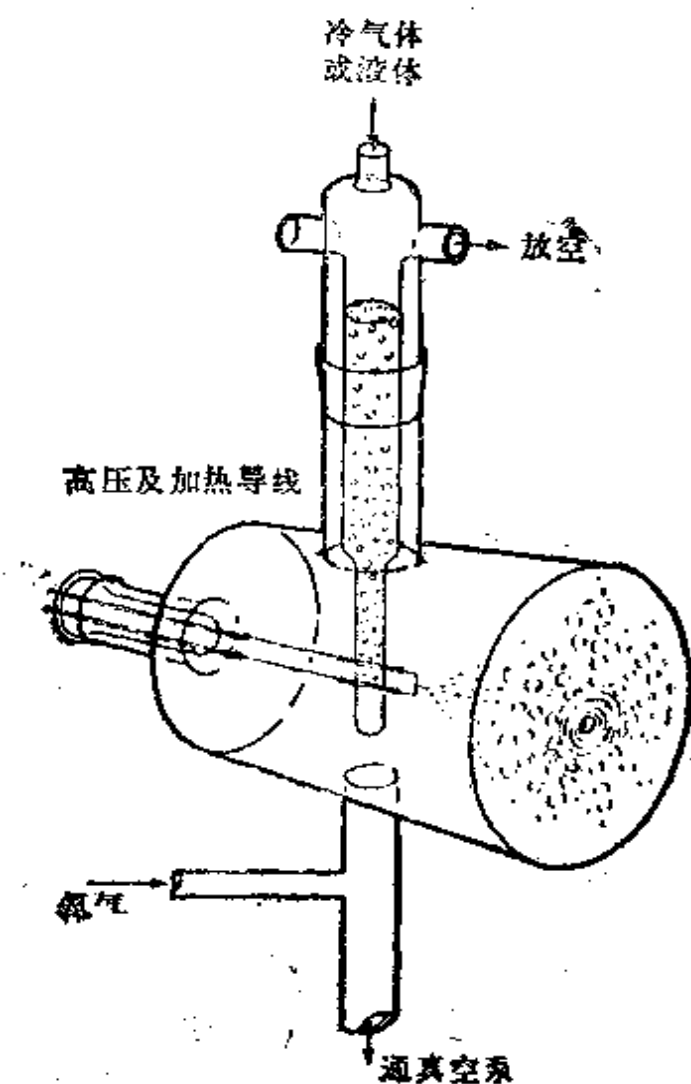


图 2.10 场致离子显微镜技术的图例

的方向上稍微移动,可使分辨率达到 $2\text{--}3\text{ \AA}$ 。离子化过程要求产生大电场时,需用小半径的样品尖端,这也就使电镜有较好的放大倍数。这样的尖端表面经放大约 10^7 倍直接成像。

只有很有限的一类物质在样品尖端能经得住强电场的作用而不发生表面脱附或表面蒸发。所用的主要是耐强电场作用的金属(例如W、Ta、Ir、Re)。吸附质也同样受到场脱附的影响,这种由电场引起的脱附作用会使FIM研究可使用的衬底-吸附质体系范围受到很大限制。然而,场脱附或场蒸发也被用来获得关于表面组成的信息。场蒸发的原子和分子由质谱仪检定。场致离子显微镜和场脱附联用,可逐点测定表面组成。虽然在高电场条件下,表面性质不同于无电场时的表面性质,但是FIM在了解金属表面的许多性质方面是十分有用的。

这些性质包括洁净金属和吸附质的结构,金属附在金属上的表面,其中又包括缺陷结构,热无序化,原子-原子相互作用,二维原子簇的形成和成长以及原子的表面扩散(因为可能在实际时间内观测到各个原子的定域变化)。我们可以引用FIM研究Rh衬底上 138f Rh原子的自扩散及相关的运动为例。自扩散强烈显示晶面的各向异性。这些晶面是有隧道效应的,如fcc(110)晶面沿隧道活动度大而跨越隧道的活动度低。

遗憾的是,FIM在详细的表面几何结构的分析方面,不能提供研究表面原子与其下层原子的配位情况或测量键长所需的深度信息(因为不能测定原子层的位置)。

§ 2.3.5 低、中和高能离子散射(LEIS, MEIS 和 HEIS)

低能($\leq 2\text{ keV}$)离子散射,中能($\sim 50\text{--}500\text{ keV}$)离子散射和高能($\geq 500\text{ keV}$)离子散射,曾用于研究表面结构^[39]。在LEIS^[39a]中,因为离子散射的横截面大,可保证离子只从最外面的原子层散

射出来,所以可得到高度的表面特征(specificity)。表面原子相互成像可用以研究原子的位置。但是,对于这些能量范围散射过程的物理问题,尚且不够了解,以致测量原子位置有 0.5 \AA 量级的测不准性。这种技术对观测诸如吸附的原子是否夹在衬底原子之间(例如在 fcc(110) 表面的隧道里)或是处于更裸露的位置(例如处于 fcc(110) 面的脊梁上)是粗略的(然而重要的)。用离子加速器获得高能的情况下^[39c],横截面变得很小,可深深穿透表面。但表面灵敏度是借隧道效应(沿体相晶体结构开口隧道穿透)以及寻求表面原子封闭该隧道(表面原子位置同体相原子位置有所偏离)来维持的。这相当于某种类型的三角化作用(triangulation),在这种作用中,可借观测每一原子对中一个原子被另一个原子掩蔽的情况鉴定连接表面原子对直线的方向。这些方向可提供足够的测量表面原子相对位置的信息。高能离子散射主要的机理是人们所熟悉的 Rutherford 散射。这种机理易于解释。中能离子散射因返背散射的离子损失一定能量(这部份能量依赖于入射离子^[39b]碰撞的表面原子之质量),可提供关于表面组成的补充信息。离子散射的一个一般性问题是表面原子热振动会使其对机理的解释变得复杂。有时,计算机模拟散射可从热效应分析出结构的情况。测显原子位置的准确度,原则上能高于 0.1 \AA 。

现举用 MEIS 研究洁净 Ni(110) 表面为例。用这种技术证实了 LEED 实验观测到的最上层层间的空间有收缩现象。吸附半个单层的硫会消除这种收缩,而使最上层层间的间隙扩展并超过体相层间距的数值。也能用此法测量吸附硫在衬底表面嵌入的最大深度。所得结果与以前用 LEED 研究的结果一致。

§ 2.3.6 原子散射及衍射

He 原子的 de Broglie 波长可由

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{h}{(2mE)^{1/2}} = \frac{0.14}{E(\text{eV})^{1/2}} \quad (3)$$

表示。于是, 具有大约 0.02 eV 热能的原子, 其 $\lambda = 1\text{\AA}$, 而且易从表面衍射。一束原子在碰撞表面之前用变频截束器遮蔽。用这种方法在质谱鉴定器上产生一个强度可变的原子束信号, 并可容易

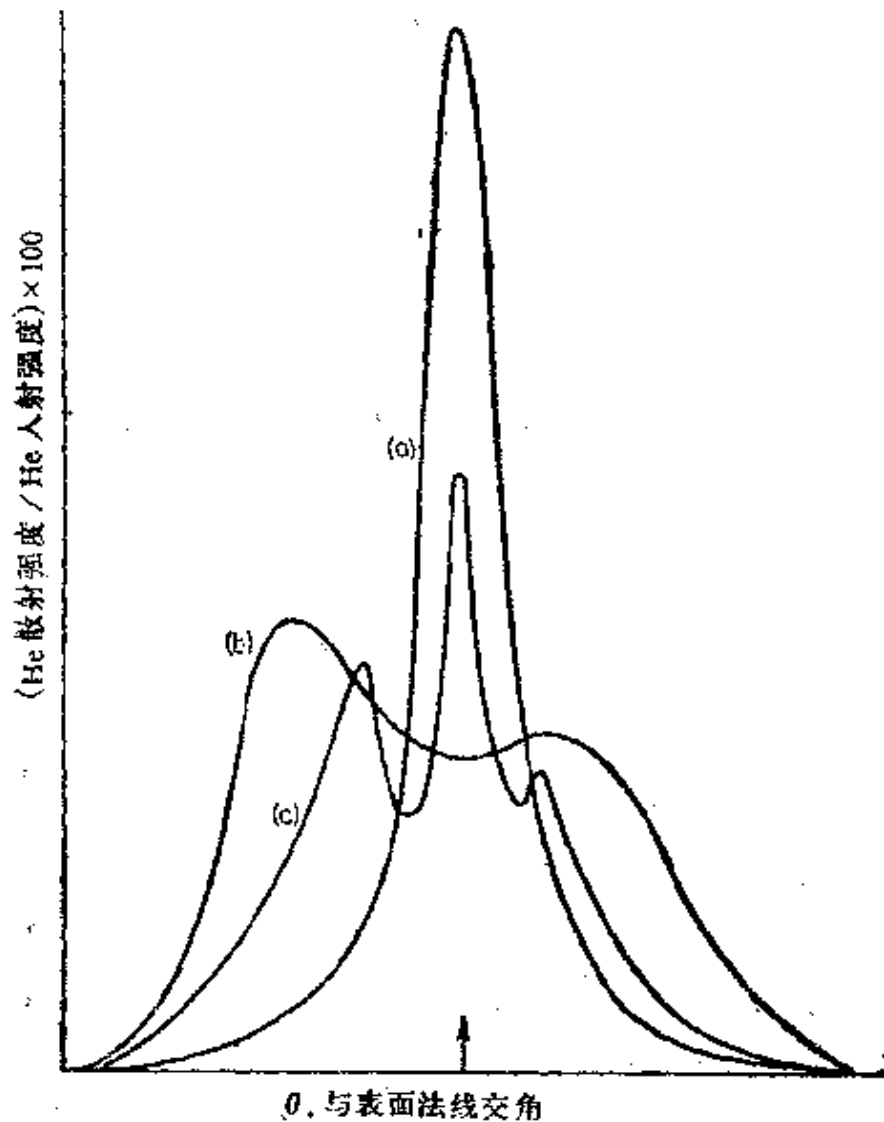


图 2.11 He 原子束散射过程中观测到的三种过程
(a) 镜面散射, (b) 弓形散射, (c) 衍射

地从背景 He 原子的噪音信号中分离出来。

He 原子束散射过程中所观测到的三个过程示于图 2.11。一个是 He 原子从表面的镜面反射过程(He 原子从等于入射角的一只角上散射,曲线 a);一个是弓形散射过程(曲线 b),其结果是曲线上出现多重峰。可将这类散射看做经典的衍射界限,它们是由改变表面位能时原子散射产生的。第三个过程是衍射过程(曲线 c),而且可用合适的单色入射原子束从 $d > \lambda > 0.15a$ 的适当表面(d 为表面上原子间距离)上加以检测。

在各种原子束散射实验条件下,曾观测到所有这三种过程。图 2.12 示出 He 从 LiF(100)表面的典型衍射图型。初级原子束虽宽,都是清晰可辨的。也观测过 Ne, H 及 D^[42] 从 LiF 的衍射现象。还监测过 He 从其它表面: W(112), Ag(111)及碳化钨和 Si(111) 上的衍射过程。在 He—Li—F 体系的衍射实验中,也观测到了另外一种现象——入射 He 原子的束缚态。一部分入射

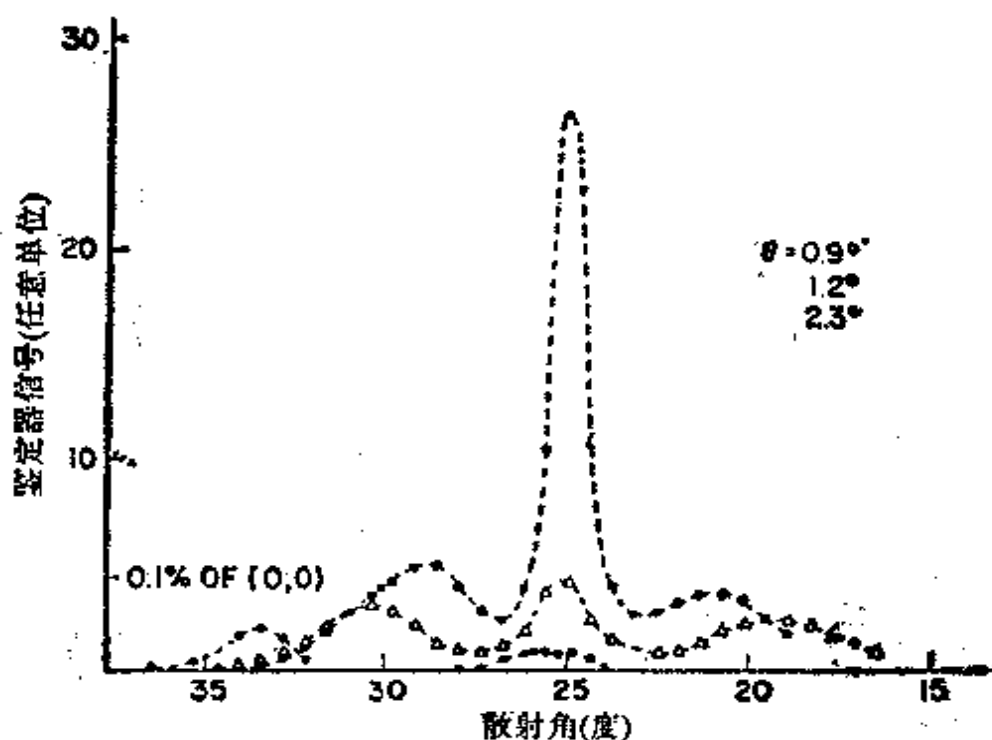


图 2.12 He 从 LiF(100)表面典型衍射图型

的 He 原子好像是以微弱的束缚态被捕获在表面上 (束缚能约为 2—12 卡), 但能够在再发射之前沿表面移动而不损失能量。Lenard-Jones 及 Devonshire 曾于 1938 年^[44]预言过这种现象。

从高密勒指数台阶铂表面^[45]曾测定到弓形散射。典型的弓形散射图型示于图 2.13。如图所示, 入射角增加会增加表面弓形散射强度。这种增加定性符合 McClure 对 He 原子典型散射计算中所预言的趋势。在入射掠角处, 表面崎岖不平程度较轻, 于是可产生更强烈的弹性散射。在更靠近法线的入射角处, 由于表面崎岖不平程度增加, 由鉴定的 He 原子可以看到, 弹性散射的强度分布较小。从台阶铂表面上观测到了弓形散射, 可是在光滑的铂 (111) 表面上只显示镜面散射。

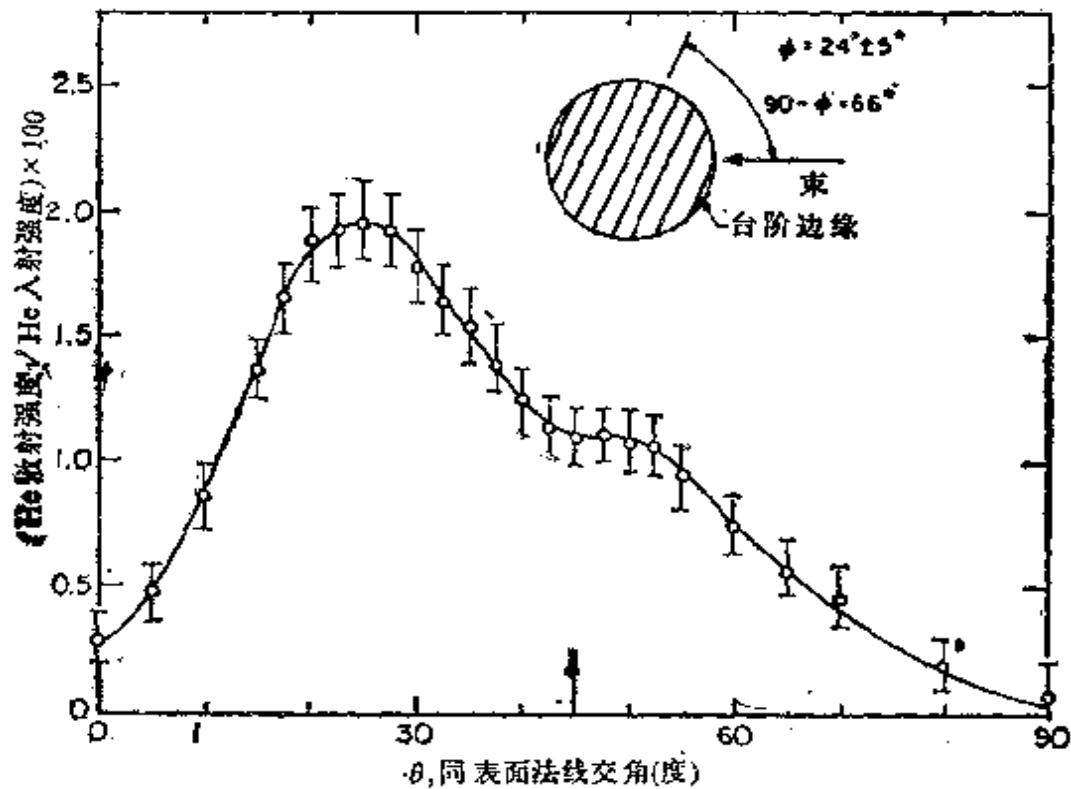


图 2.13 从台阶 Pt 晶面典型弓形散射图型

一般来说, He 原子从有序表面上可得到强烈的镜面散射。当表面温度增加时, 这种镜面散射束的强度下降。这种效应与 LEED

及 X 射线衍射所观测到的效应相似,而且是由于表面原子振动引起的,由这种振动可引出 Debye-Waller 因子。然而与另外两种表面探针的散射相比,原子束衍射的 Debye-Waller 因子的形式不同。这种慢的低能 He 原子会遇到表面吸引势垒,此势垒的深度与所接近的原子之热能相似,而且此势垒深度可影响散射随温度的依赖关系。Beeby^[46]曾导出关于 He 原子束强度与温度的关系式:

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{25M_s TD}{M_s \theta_s^2}\right) \quad (4)$$

式中 D 为原子势垒深度(由入射原子的层数来确定), M_s 及 M_s 分别为散射原子及表面原子的质量;而 θ_s 为表面 Debye 温度。对于比 He 原子能量高得多的 X 射线及电子的衍射,由于表面势垒对散射的影响不重要,所以可忽略不计。因此,原子散射与温度的依赖关系,能提供关于吸引势垒的信息,而吸引势垒在固体-气体相互作用中是起作用的。

原子镜面散射部分的另一重要性质是其对表面无序性的高敏感性^[47]。从很有序的表面的散射,几乎 15% 的散射 He 原子是 He 的镜面散射束;当表面为无序时,这一部份可减至 1—5%。因此,测量镜面散射 He 原子的分数,可提供关于固体表面原子无序度的信息。

§ 2.3.7 表面灵敏的扩展 X 射线吸收精细结构(SEXAFS)

在 SEXAFS 中,入射可变能量的 X 射线,可从衬底或吸附质原子发射核心的低能 Auger 电子^[48],这种电子由于其平均自由程小,所以可保证具有原子水平上的表面灵敏度。这就可能把注意力集中在吸附质上。例如,只考虑吸附质的俄歇线。只要吸附质原子不同于衬底原子,而且有适当的俄歇线,就可

这么做。射出的电子产率可用射出电子和由相邻原子背散射电子之间相干而引起的入射能量的函数关系来调节。用这种调节的 Fourier 分析可求得原子间的距离, 其准确度超过 LEED 得到的准确度。也可求出各种距离的相邻原子的数目, 因而可通过配位数^[48b]来确定吸附位。

SEXAFS 分析中一个基本物理问题是处理一组电子由表面原子散射的相位移, 而这种处理的测不准性是这种方法准确度的限制因素之一。但在某些情况下, 将 SEXAFS 的实验数据与体相物质的数据相比较, 有助于减少相位移处理中的测不准性。实质上, 假定体相和表面的相位移相等, 于是便得出表面数据与体相数据的比值。

SEXAFS 的欠缺是需用同步加速辐射做为 X 射线源。

§ 2.3.8 表面 X 射线光电子能谱及紫外光电子光谱(XPS 及 UPS)

我们可将这个领域任意地分成两类——一类是研究最外层的价电子性质, 另一类则用于研究原子内层电子的性质。光电子能谱的原理是借 X 射线将一个原子或分子中的电子激发到真空中(XPS), 光发射电子谱仪图示于图 2.14。射出的光电子具有的动能(E_{kin})等于

$$E_{\text{kin}} = h\nu - E_B \quad (5)$$

其中, $h\nu$ 为入射 X 射线的能量。 E_B 为射出电子的结合能。这些电子由各种类型的高分辨能量分析器加以分析(诸如半圆筒镜分析器^[49])。X 射线光源包括由适当材料制成的阳极, 由阴极发射的具有一定能量的电子对其进行轰击。可借衍射或利用阳极材料(通常为 Mg 或 Al) 特征射线的优点, 将发射的 X 射线照射变成单色光束。对 Mg, 这些射线的能量为 1253.6 eV, 其半峰宽为 0.7

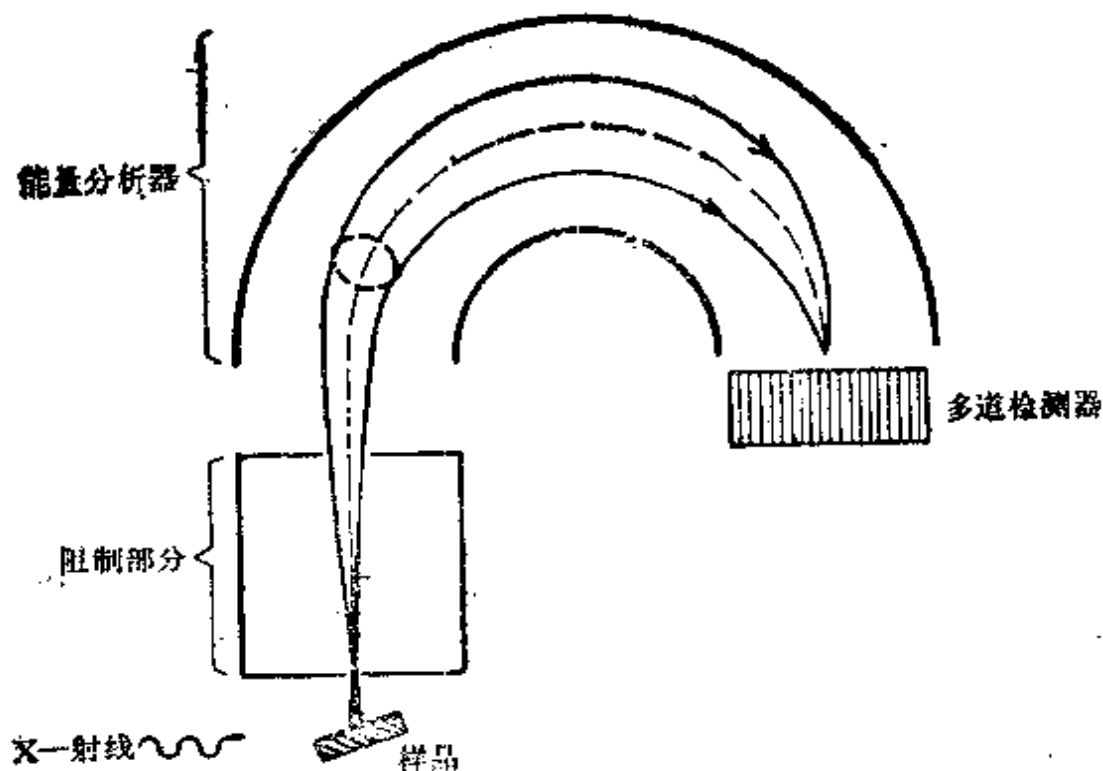


图 2.14 光发射电子光谱仪示意图

eV; 对Al, 能值为 1486.6 eV, 其半峰宽为 0.85 eV。

另一种常用的光电子光源为同步加速辐射。当高能电子被加速到 1—6 GeV 时, 就会发射能量为 $10—10^4$ eV 范围的电磁辐射。在此能量范围内的连续辐射(其强度较通常 X 射线管发射的强度高两个数量级以上)可对原子及分子的电子结构提供有力的证据。

所谓真空-紫外光源(UPS)^[60]也可提供研究价电子结构的低能辐射。它的光子发射光谱是由激发的原子或离子去激发而产生的。UPS 发射线是强射线, 而其半峰宽为几个 mV。最常用的低能光子光源为 HeI(40.8 eV), HeI(21.22 eV), NeI(16.67 eV), NeII(16.85 eV), ArI(11.83 eV) 及 H(10.20 eV)。光子发射是在连续流动的气流中放电使束缚在原子上的电子激发而产生的。

方程(5)给出了关于被发射的光电子的动能(E_{kin})及其结合能

之间高度简化的关系式。动能这一项是由能量分析器测量的功函及与电子发射过程有关的几个原子参数加以修正的。发射一个电子就留下一个被激发的分子离子。最外层电子及其它轨道上的电子由于其它电子屏蔽变化会引起有效核电荷的变化。这就会在主要的光电子峰附近出现卫星峰。其它一些效应,诸如自旋-轨道劈裂效应, Jahn-Teller 效应以及入射光电子被原子共振吸收等,都对测定光电子光谱有影响。

XPS 最重要的应用之一是测定表面上元素的氧化态。由于化

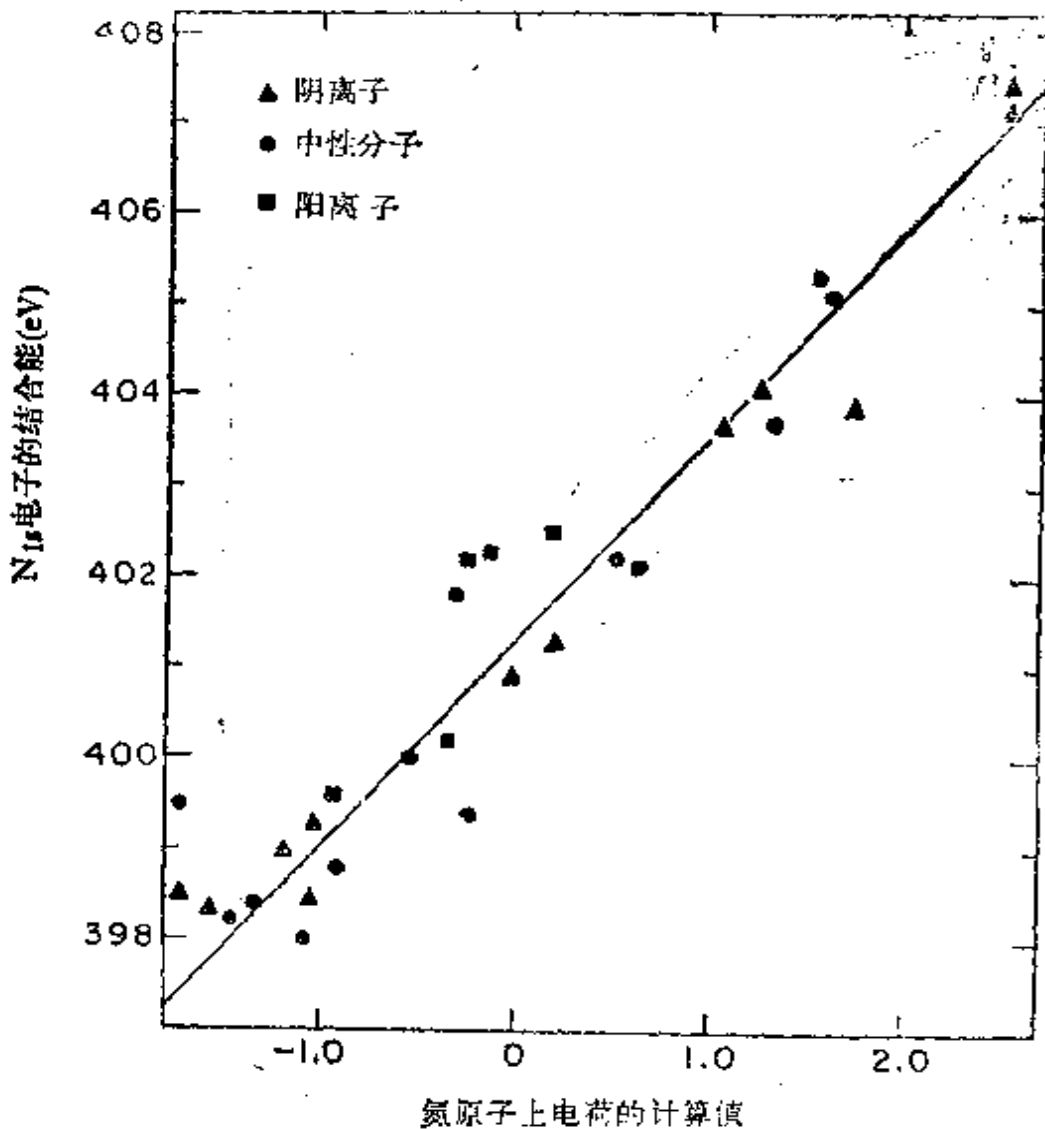


图 2.16 氮中 1s 电子结合能的变化, 显示在不同化学环境中不同的光电子能量

学环境的变化，内壳电子的电子结合能会改变。可以氦为例讨论这些变化。这些变化过程表明在各种化学环境中光电子的能量是不同的(图 2.15)。这些能量改变与外层电子能级的电荷转移紧密相关。价电子电荷重新分布会引起核心(core)电子结合能的变化。因此，可容易获得关于元素价态的信息。通常，丢失负电荷(氧化作用)的同时，核心电子结合能(E_B)会增加。

用搜集与表面平面成一小角方向的发射电子的方法，可增加光电子能谱的表面灵敏度。因为从处在较深原子平面上发射的光电子会强烈衰减，所以上述发射电子主要是来自表面上的原子。

角分辨光电子谱(ARUPS)不仅增加表面灵敏度，而且可揭示由于表面上原子和分子的电子轨道空间分布引起的方向效应。改变入射角和检测角，能够识别由之射出光电子的轨道。ARUPS 提供关于表面化学键的详细信息。这种信息包括成键轨道的方向以及在表面上吸附物种分子轨道的取向。

UPS 和 XPS 广泛地应用于表面分析并提供许多关于表面几何构型的定性信息^[54]。于是，人们用这些技术区分处于吸附态的原子，穿透表面并形成化合物的同样的原子以及那些处于中间态的原子(这种现象常常被并到一起而看作是最上层表面层)，因为当起始态能级有位移时会显现这些差异。也可能用这些技术研究吸附在表面上的分子吸附的取向及结构变形。因此，曾用 UPS 广泛地研究了吸附在金属上的 CO。分子吸附的 CO 和解离吸附的 CO 是易于区分的：在 UPS 谱中分子特征的 4σ , 1π 和 5σ 能级，要么出现，要么不出现(即使 5σ 和 1π 的能级常常有相同的能量)。在分子吸附的情况，一般比较明确的看法是定位在 CO 分子中 C 的一端的 5σ 轨道比定位于 O 端的 4σ 轨道在吸附中发生更大的能量位移。这就充分表明分子以其 C 端同表面成键，而 O 端

背离表面。

虽然在用 UPS 和 XPS 进行前述这类分析几乎需要不多的理论(除非要详细了解弛豫能及诸如此类的能量^[55]),但在 ARUPS 中的情况则完全不同。现已明确:在 ARUPS 中,终态多重散射效应是重要的,需要按 LEED 理论曲线来处理这些过程(需要十分有序的表面),并可得到令人鼓舞的结果^[56]。处理始态以及始-终态矩阵元也需一种适当的方法,而且或许也要处理表面上入射光子的折射问题。似乎 ARUPS 对成键的对称性比对键长^[56e]更为灵敏,而实际上进行始态(例如成键轨道及表面态)的分析也是可能的。曾将 ARUPS 成功地用于洁净金属表面。例如在这种情况下,能够理所当然地、很好地再现 d -能带发射。此法也曾用于原子的表层(诸如在 Ni(100)上的 S 及 Se),肯定了以前由 LEED 测定的结合位置。也可用来研究 Ni(100)上 CO 的分子吸附,并证实了 LEED 所预言的,CO 是以其 C 端吸附于单个 Ni 原子上。

ARUPS 包括更多的物理过程,所以计算工作量比 LEED 大。因此,LEED 对表面结晶学的限定目的似乎更为恰当。况且,ARUPS 最好用同步回旋加速辐射,但其可利用性有局限性。

§ 2.3.9 离子中和谱(INS)

离子中和谱中^[57],慢速正离子化的贵重气体原子(典型的是 He^+ 离子)可在表面上吸引表面电子而中和,放出的能量转移给表面的其它电子(不属于入射离子的电子),并能离开表面而加以鉴定。此二电子过程的机率包括占据的表面态密度,终态密度以及电子对离子的隧道效应,或被鉴定电子的发射矩阵元的自卷积(self-convolution)(在 LEED, SPI 以及光发射中也遇到终态问题)。做法是借去卷积(deconvolution)由测得的发射机率中提出能量在

Fermi 能级和低于约 10 eV 的能级之间的被占据的表面态密度, 并根据关于表面电子结构的信息预言原子的相对位置。例如, 像在 UPS 中一样可观测到吸附质引起的峰, 而且这些峰的出现与吸附质及其位置有关。这种技术主要对表面最外层原子灵敏, 尤其对吸附质灵敏, 因为电子只能从这些区域发射。由于去卷积及解释态密度信息方面的困难, INS 的应用受到限制。

即使这样, 也曾用这种技术研究过 O, S 及 Se 在 Ni(100), Ni(110) 及 Ni(111) 上的吸附。在 O 吸附于 Ni(100) 的情况下, 衬底发生重构以及吸附质穿透衬底最上面的层。这与 LEED 所得结果不同。S 吸附在 Ni(100) 上, 衬底会发生小的变形, 这与用 LEED 所发现的情况一致。

§ 2.3.10 表面记录离子化谱(SPI)

一个亚稳的 He 原子(带有热动能)入射到一个表面, 可使一个表面电子以通过隧道的方式到达未被占据的 He 原子低能级, 而使激发的 He 电子进行发射并加以鉴定。另一方面, He 原子去激发可为发射表面电子提供能量。与光电子发射过程相似, 这个过程伴随着能量及角度的分布。而这种分布反映了电子结构以及表面几何构型的特征。可是在光发射过程中, 激发过程是通过偶极的光子-电子相互作用发生的。而在 SPI 中, 是发生在去激发的电子和发射的电子之间的 $|r_1 - r_2|^{-1}$ 相互作用。所以, 选律是不同的。而且在表面灵敏度方面还有差别。光发射激发过程对可激发的始态电子所覆盖的整个区域都是灵敏的。而 SPI 激发是当空的人射原子波函数在最外层原子外缘与表面波函数开始重叠时才会发生(而且在光发射及 SPI 中发射电子的终态多重散射的情况相似)。

SPI 及 INS 有其相似性, 但 SPI 本质上较易于解释, 这主要是

因为不存在占据的表面态密度的去卷积问题。何况, SPI比 INS 甚至更具有表面灵敏性。

目前, SPI 正用来研究洁净金属表面以及 CO 在这些表面上的吸附作用。

§ 2.4 对表面电子分布灵敏的技术

§ 2.4.1 功函的测量

功函是在 Fermi 能级的电子达到真空中零点动能能级所必需克服的势能。这种势能是由于电子与其它表面电荷通过静电效应、交换效应以及相关效应^[59]的相互作用产生的。表面电荷分布的任何变化一般都会改变功函。实际上,当吸附层沉积在表面上,垂直于表面的电荷再分布可导致可观的功函变化(在某些情况中,可达到 2—3eV)。这是很普遍的。所以,功函测量已成为鉴定表面电荷状态的一种灵敏技术。功函常常是覆盖度的函数。

实验上,因为可把功函看做明显加以区别的阈能,所以在其它方法中,能配合光发射对其进行测量。常用 Kelvin 方法测量功函,此法使用振动探针做为可变电容器。

遗憾的是,功函是表面组成及几何构型颇为复杂的(尚未完全了解的)函数。常把表面上形成偶极层作为功函变化的原因。例如,当电荷从衬底移向吸附质,就会形成这种偶极层,反之亦然。如果偶极电荷密度为 ρ (单位面积的偶数极数目),偶极长度为 d (垂直于表面),电子电荷为 e ,便能写出

$$\Delta\phi = \Delta\pi e\rho d \quad (6)$$

人们用此关系式可以测得的 $\Delta\phi$ 值及例如由 LEED 测得的 d 值,估算吸附时的电荷转移。然而,用相距为 d 的二点电荷所组成的偶极子的图形大大简化了电荷在表面上实际连续分布的情况。功函

测量的这种应用可用于原子吸附质，以测量在衬底表面和吸附质之间电荷转移的方向和大小。

除了覆盖度很低($\theta < 0.1$)时，功函变化并非一般地正比于吸附质浓度(A)。主要是因为偶极子有相互去极化作用。去极化作用越大，吸附质浓度就越高。考虑到吸附质的极化强度，可用下列关系表示这种效应^[590]：

$$\Delta\phi = \frac{4\pi e\rho_0\theta}{1+9\alpha\theta^{2/3}} \quad (7)$$

式中， ρ_0 为 $\theta = 1$ 时偶极电荷密度， α 与极化率成正比。但因表面电荷分布受到比极化更复杂的过程（诸如，电荷在衬底和吸附质之间的转移）控制，上述关系只在很少情况下才同实验相符。例如，有些例子表明：当覆盖度变化时，功函变化符号是相反的，然而，吸附质的几何构型并未发生可检测到的改变（见第五章）。

但是，对 $\Delta\phi$ 总的系统的考察是十分有用的。例如，对吸附原子的情况，正如人们所期望的，功函变化的符号主要意味着离子化电势的大小，电子亲和力大小或吸附质偶极矩的大小。而且，在原子吸附时，大原子（诸如碱金属原子）其功函变化大，这主要是原子大小的影响。吸附在金属表面上的许多有机分子功函减小了，这表明产生了电子从分子到衬底的转移，也意味着这类分子常常存在 π 的键合。

功函变化最一般的用途，是以它与覆盖度的函数形式对吸附过程的各个阶段进行检测。常常在原子完成有序排布的特定覆盖度，功函变化时有一极小值或极大值。

也可用此法检测新吸附位上的初始吸附。

§ 2.5 对表面化学组成灵敏的方法

§ 2.5.1 俄歇(Auger) 电子能谱(AES)

Auger 谱适用于研究固态和液态表面^[60]的组成。其灵敏度大约为单层的 1%，而且，相对比其它几种电子能谱技术易于使用。目前，这是研究表面组成最流行的技术。Auger 电子按如下方式发射：当具有一定能量(1000—5000eV)的电子束或 X 射线碰撞某种物质的原子上，结合能比入射束能量低的电子，可从内原子层能级发射，这一过程可产生一个单独的离子化激发的原子。这样形成的电子缺位可被从其它能态电子的填充而去激发。由于电子跃迁而放去的能量，可借静电作用转移到相同原子或不同原子中另外的电子上。如果这个电子具有比前一过程（包括填充处于深层的电子缺位）由激发而转移其上的能量低的结合能，则此电子将发射到真空中而剩下一个双电离的原子。由于去激发过程而发射的电子称为 Auger 电子。而其能量主要是原子中能级间距的函数。这些过程示于图 2.16。

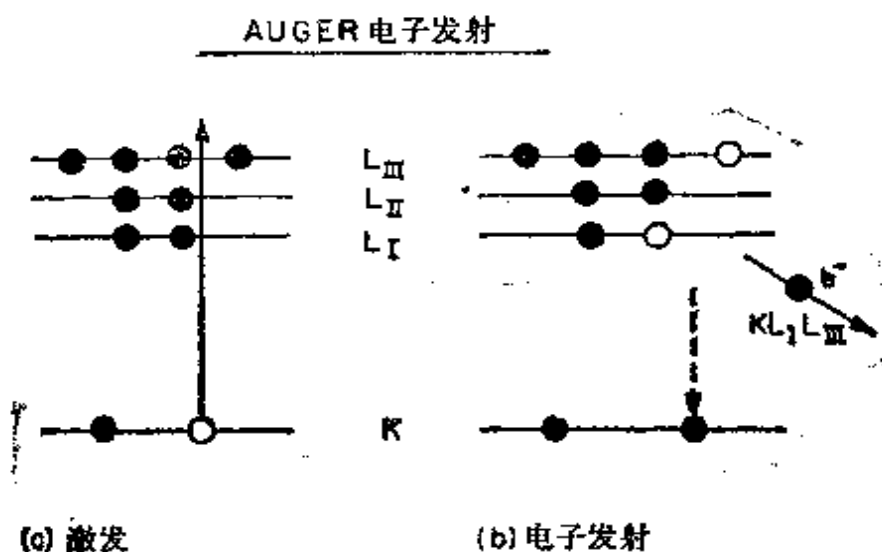


图 2.16 Auger 电子发射过程的图例

AES 谱按其使用的测定系统不同,主要有两种类型的实验设计。一种是减速栅极 Auger 分析器,属于高通滤波器型,具有颇低的信噪比。其主要优点在于也能用低能电子衍射的电子光路获得俄歇光谱。因此可用同一设备完成 Auger 及 LEED 测量。另一种流行的设计称为筒镜分析器,它属于窗滤波型,具有较高的信噪比。这种鉴定器的优点是人们只用短暂的时间(10^{-2} s)便可完成 Auger 分析,而用减速栅极分析器则需时一分钟或者更多。这两种鉴定器的 Auger 电子能谱系统,在市场上都能买到。

大多数的表面 AES 谱研究是为了进行表面化学分析。除 H 及 He 外,所有其它元素均可用 Auger 电子谱鉴定。使用这种技术,对大量体系(包括不锈钢在内)均发现各种杂质会在表面上偏析。并且发现碳、硫及钙是表面偏析最普通的杂质,而在许多场合下,除去这些杂质是很重要的。在研究合金表面时,曾发现表面合金的组成与体相合金的组成很不相同。图 2.17 示出典型合金表面的 Auger 谱^[61]。原始实验数据给出的是电子强度随能量的函数关系(I 对 eV 作图),但常以强度的二级微商 (d^2I/dV^2) 对电子能量 (eV) 的函数形式表示这种关系。用这种方法可容易地将 Auger 峰从同时发生的其它电子损失过程而产生的背景峰分离开来。许多这类应用为表面科学开辟了有决定意义的研究,这种研究对从腐蚀到多相催化作用的很多领域都有影响。目前,几乎每一项基础表面研究工作都包括关于表面组成的 Auger 能谱分析或光电子能谱分析,并作为整个研究的一个组成部分。

借助对实验数据的适当分析以及使用适当的参考表面,Auger 能谱的研究能提供除分析表面元素组成之外的定量的化学分析结果。有可能借助对 Auger 能谱强度的适当分析将表面组成与表面下面各层组成区分开来,用这种方法能得到表面组成以及近表面区的组成。

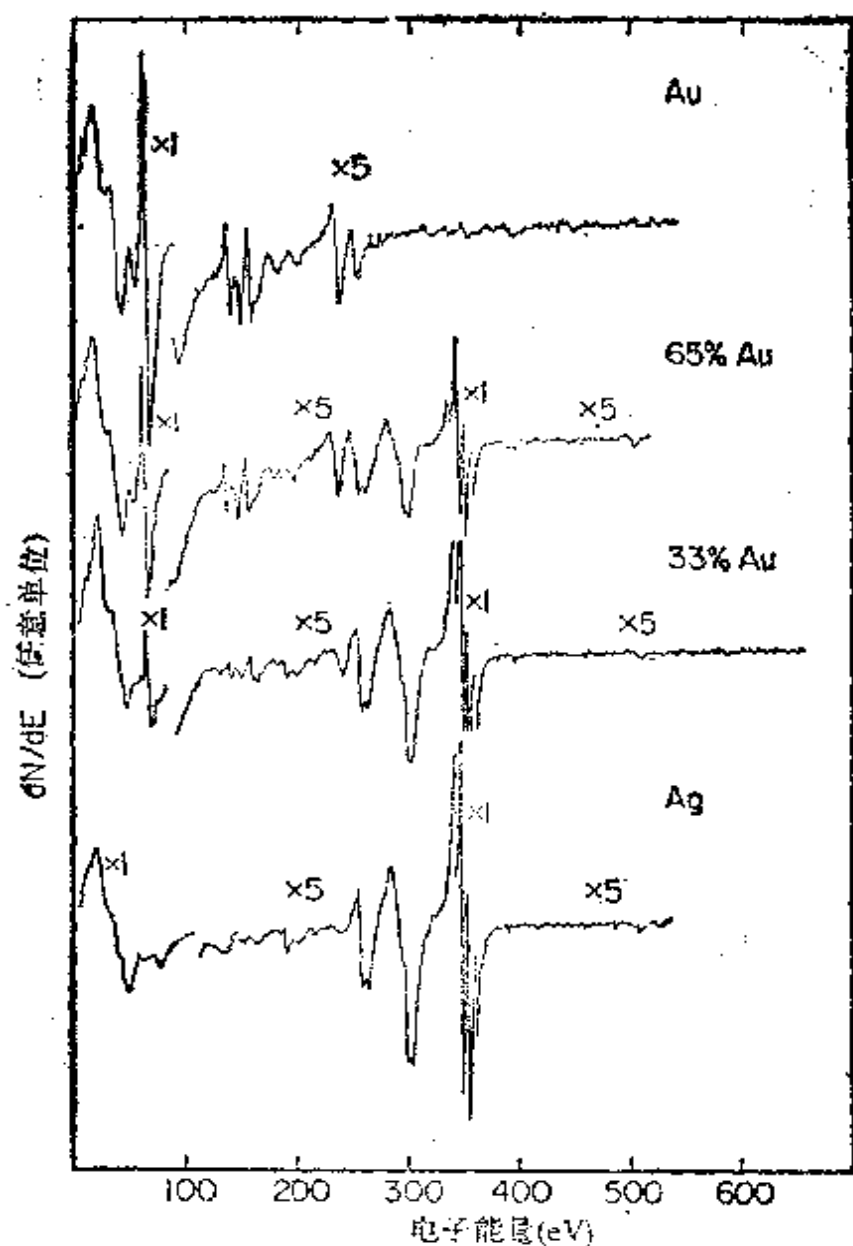


图 2.17 纯 Au, 纯 Ag 及其二元合金典型 Auger 谱

专门考虑上述原子层对发射的 Auger 电子衰减情况, 可计算 Auger 峰强度的比值。将计算强度与由实验得到的强度进行比较, 可进行定量的化学分析。因为当表面覆盖度改变时, 吸附质和衬底的 Auger 峰强度都会改变。所以, 在大多数情况下, 由实验可得到足够的信息以鉴定何时达到单层覆盖度并从而对吸附量加以校准。

当需要做近表面区的化学分析时，AES 谱可与离子溅射技术联用，以得到深层组成深度剖面图。使用高能离子时，表面可被一层一层地溅射，与此同时可用 AES 一层一层地分析测定深处的组成。溅射速率通常达到 $100\text{\AA}/\text{min}$ ，而组成的深度分辨率大约为 10\AA ，这主要根据溅射过程的统计性质来确定。在我们的实例中给出了真空中沉积在石墨衬底上 Si 薄膜 Auger 深度图相^[82]。从图 2.18 明显可见，碳深深地扩散到 Si 膜里，而在沉积过程中 Si 也会扩散到碳衬底中。

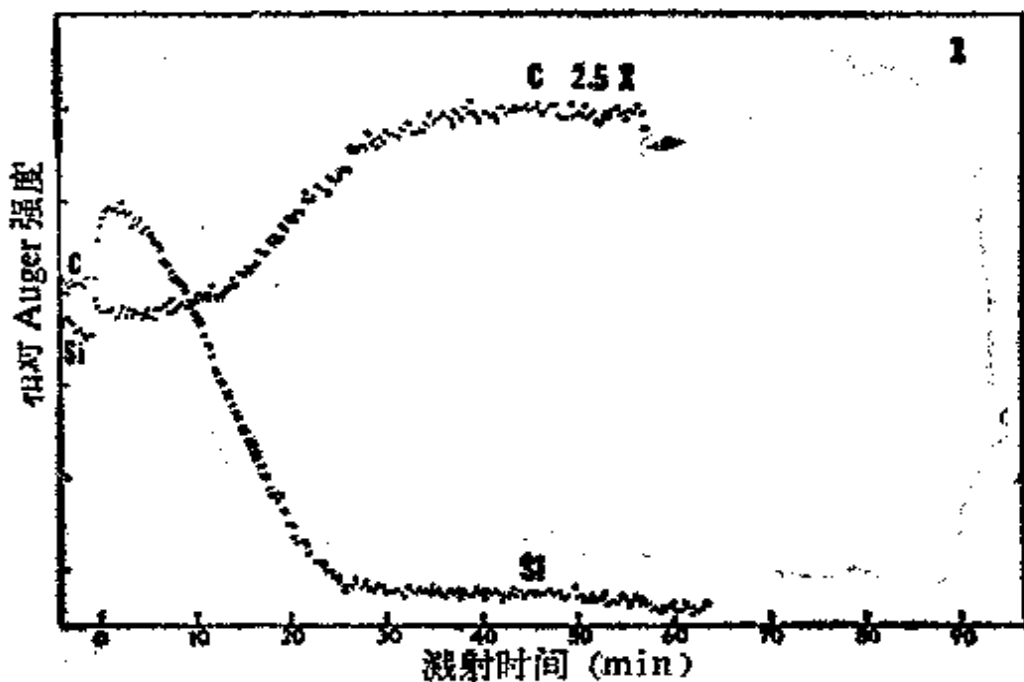


图 2.18 沉积于焦化石墨的 Si 薄膜 Auger 深度图相

Auger 谱中一个不同之处就是关于所观测到的峰的能量位移问题，这是由原子核心能级的化学位移产生的(同 XPS 是相似的)特别当研究氧在金属表面上不同的氧化态时，曾发现随着更高氧化态的生成^[83]，这种化学位移会增加。

用电子散射探测表面原子结构，组成及氧化态，遇到的一个重要问题是入射电子或光子可能会损伤表面或引起化学变化。看来，

单位时间积蓄的能量密度(能量/cm³)在很大程度上决定着“辐射损伤”的机率。同样流量和能量的人射光子束比入射电子束损伤能力差,因为它们具有小得多的散射横截面,所以穿透深度更大。辐射损伤的机率也取决于被激发的原子或离子在发生脱附或其它化学键断裂过程之前迅速将其过剩能量转移给邻近原子的能力。实际上,一般可观测和研究的是吸附原子及分子借电子激发而脱附的过程。看来,在金属表面上的吸附单层会通过衬底发生迅速去激发。并且比在绝缘体表面上的吸附单层对辐射损伤有较差的敏感性。离子晶体表面对电子束引发的分解过程是灵敏的。有机吸附质因具有共轭 π 电子体系(如芳烃分子,酞化青等),对电子轰击是不灵敏的,很明显,它有助于去激发过程。饱和的有机吸附质,如链烷烃分子,易借入射电子束而脱附。为减小辐射损伤的可能性,有必要使用强度尽可能低的电子束进行电子散射实验。

§ 2.5.2 热脱附谱(TDS)

热脱附(闪光脱附)^[84]是当今研究脱附动力学,测量吸附热以及晶体表面吸附分子浓度的应用最广泛的技术;与质谱联用也可测定脱附分子的组成。样品在超高真空中净化,并让气体在已知压力和保持固定的表面温度下吸附于净化后的表面,然后,以可控速度加热样品,在分子脱附过程中记录压力随时间及温度的变化。通常把压力-温度图看做“脱附谱”。实验可在封闭体系进行,也可在流动体系进行。

可由下式给出物种从面积为 A (cm²) 的表面上脱附的速率 $F(t)$:

$$\frac{A}{kV}F(t) = \frac{P - P_0}{\tau_0} \cdot \frac{dP}{dt} \quad (8)$$

其中, P 为由闪脱前体系的定态压力 P_0 升高以后的压力, τ_0 为气

体物种在反应器中平均保留时间(τ_0 的定义为体积/抽空速度), V 为体积, k 为常数。

流动体系中, 高抽空速度时, $\tau_0 \rightarrow 0$, 故(8)式可还原为:

$$\frac{A}{KV} F(t) \approx \frac{P - P_0}{\tau_0} = \frac{\Delta P}{\tau_0} \quad (9)$$

此式表明: 脱附速率与体系压力变化成正比。反之, 对近于静态体系, 在低抽空速度时, 即 $\tau_0 \rightarrow \infty$ 的情况下, 闪脱时间比 τ_0 短, 于是脱附速率为

$$F(t) = \frac{dP}{dt} \quad (10)$$

脱附速率 $F(t)$ 一般也可表示为

$$F(t) = \nu f(\sigma) \exp\left(-\frac{E_{\text{脱附}}}{RT}\right) \quad (11)$$

式中, ν 为指数前因子, $f(\sigma)$ 为与吸附质浓度有关的函数。文献中关于测量这些参数的各种方法有很好的描述。

Redhead^[65] 分析过脱附峰所对应的温度。假定 ν 和 $E_{\text{脱附}}$ 与吸附质浓度无关, σ , t 及 $E_{\text{脱附}}$ 可分别由零级、一级、二级脱附公式求得

$$E_0/R = \frac{\nu_0}{\sigma \alpha} \exp\left(-\frac{E_0}{RT_p}\right) \quad (12)$$

$$E_1/RT_p^2 = \frac{\nu_1}{\alpha} \exp\left(-\frac{E_1}{RT_p}\right) \quad (13)$$

$$E_2/RT_p^2 = \frac{\nu_2 \sigma}{\alpha} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_p}\right) \quad (14)$$

式中, T_p 为脱附峰极大值对应的温度; σ 为吸附质起始浓度; 下角标 0, 1, 2 表示零级、一级、二级脱附过程; α 为温度随时间变化的比例常数; 通常 $T = T_0 + \alpha t$, 即样品温度随时间线性升高。由公式可见, 对一级脱附过程, T_p 与 σ 无关; 反之, 对零级脱附或二级脱附过程, T_p 分别随 σ_0 增加或减小。从方程(12)、(13)和(14), 可

由测量峰温随吸附质起始浓度及加热速度变化的依赖关系，来测定脱附活化能、指数前因子；也可以区别零级、一级和二级脱附过程。也可不用连续升温而用分步升温的方法，尤其在程序升温脱附技术研究中可以这么做。这种方法的优点在于可更准确地评价定温下脱附速率常数以及更好地分辨多重脱附峰。

热脱附技术是现代测量单晶表面化学吸附热最常用的技术。吸附物种脱附活化能 $E_{\text{脱}}$ ，等于 $E_{\text{a}} + \Delta H_{\text{吸}}$ ，式中 E_{a} 是同样物种的吸附活化能。所以，只要吸附是活化过程， $E_{\text{脱}}$ 就不能等于吸附热 $\Delta H_{\text{吸}}$ 。但是，有些气体（如 O_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2 及 N_2 ）在过渡金属表

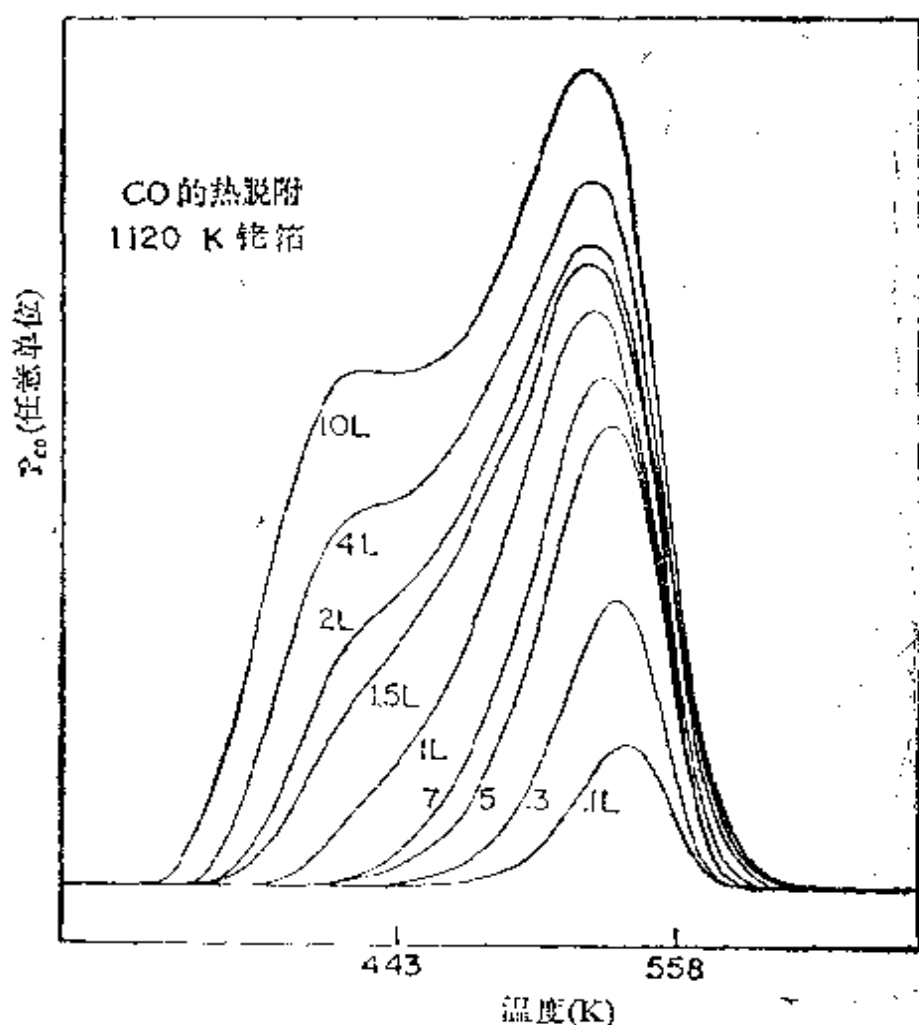


图 2.19 不同 CO 暴露量 (1L=1 朗格摩=10⁻⁶ 秒) 下, CO 从钨箔热脱附的典型谱图

面上的吸附属属于不需活化能的。在这种情况下， E_{a} 是吸附热的很近似的值。图2.19示出典型的热脱附谱。

§ 2.5.3 椭圆对称谱

椭圆对称谱是测量单晶表面上吸附等温线有用的技术^[66]。由表面反射的偏振光的振幅和相位，甚至在低于单层浓度时，也随气体的吸附而改变。这些变化与光学厚度呈线性关系。光学厚度与吸附层平均厚度紧密相关。测量做为单晶表面上气体压力函数的光学厚度，可以得到不同温度时的吸附等温线，因此，也可以计算出吸附热。椭圆对称谱能容易地在现代超高真空系统中与其它吸附研究结合起来以研究确定的表面。

各相同性的和吸附介质(金属)的光学性质，可由两个特性常数——折射率(n)及吸附率(k)确定。这些常数由实验测量反射光偏振作用的变化而加以确定^[67]。这种测量借将入射偏振光的电矢量分解成两个组份 E_p 及 E_s (平行于及垂直于入射平面，见图 2.20) 来进行，然后，可以方便地借反射的平行组份及垂直组份的

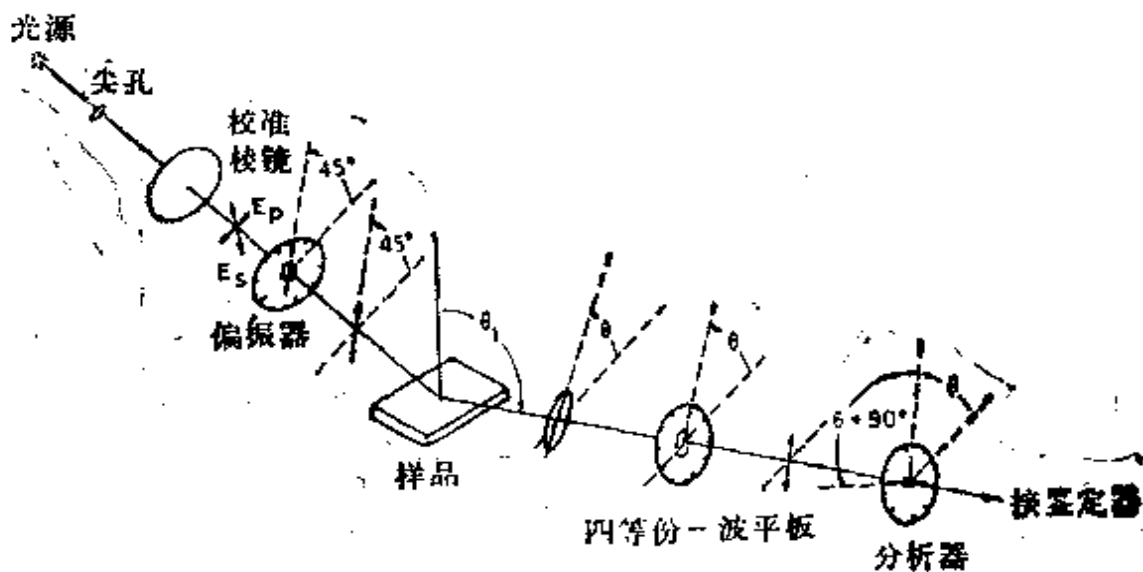


图 2.20 椭圆对称谱技术图例
用 45° 入射的线性偏振光测定 Δ 及 ϕ 位的实验安排

相位差(Δ)确定偏振态:

$$\Delta = \delta_p - \delta_s \quad (15)$$

其振幅比为:

$$\tan \psi = \frac{E''_s/E''_p}{E_s/E_p} \quad (16)$$

(对反射光为 E'')。光的电磁理论可预示:与从金属反射有关的这两种散射组份的相位可被延迟,振幅可被减小到不同程度。因 Δ 和 ψ 能用椭圆对称谱仪准确测定(误差不超过 0.02°),纯金属表面的常数 n 和 k 便可测定。

有表面层时,其中环境介质的光学常数变为金属体相的光学常数,于是可将反射公式修正并由 Maxwell 方程式导出。在吸附衬底上有薄的、均匀的非吸附且各向同性的膜时,可导出有膜覆盖表面金属的 Δ 及 ψ 和薄膜厚度 d 之间的两个线性关系式:

$$\Delta = \bar{\Delta} + \alpha d \quad (17)$$

$$\psi = \bar{\psi} + \beta d \quad (18)$$

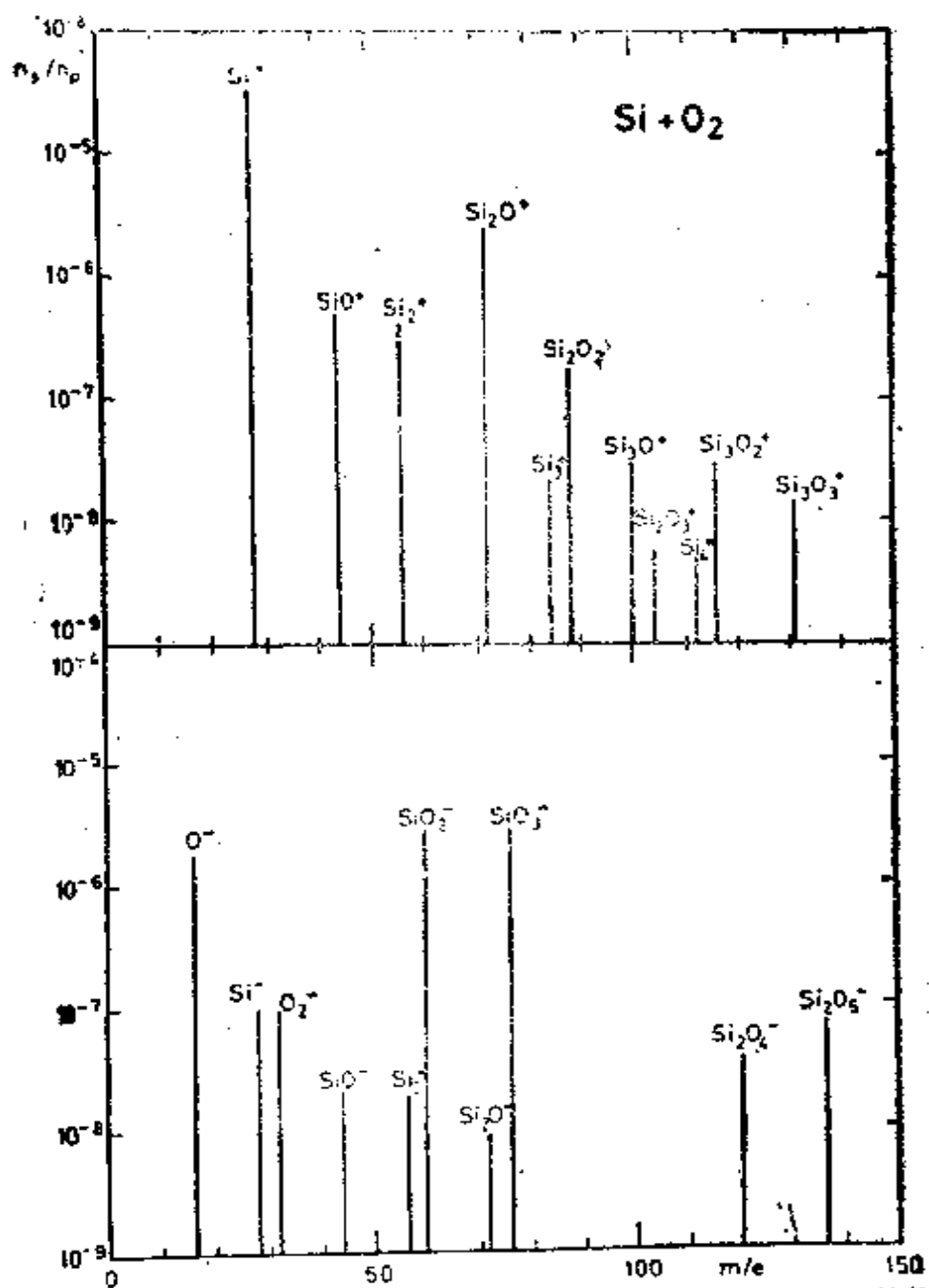
(式中, $\bar{\Delta}$ 及 $\bar{\psi}$ 为无膜金属的相位移及振幅)

方程(17)和(18)式中的常数 α 和 β 是衬底复合折射率 $n_{cs} = n(1 + ik)$ (此处为纯固体表面)、薄膜折射率、入射角、入射光波长以及入射介质折射率的函数。

可以由衬底的复合折射率、薄膜折射率,入射介质折射率、入射角以及入射光波长,用计算机程序测定不同膜厚度 d 时的 Δ 及 ψ 值;然后将这些 Δ 及 ψ 值与实际测量的 Δ 及 ψ 值进行比较,并可求出相应的薄膜厚度 d 。

§ 2.5.4 二次离子质谱(SIMS)

SIMS 是用动能数量级为 1keV 的入射离子分析离子轰击表面时射出原子簇的质量分布及角度分布,而射出的原子簇常常是



由两种原子物种: $\text{Si}(m) + 2\text{O}$, $\text{Si}m\text{O}_n^-$ 发射所组成的表面结构的二次离子谱

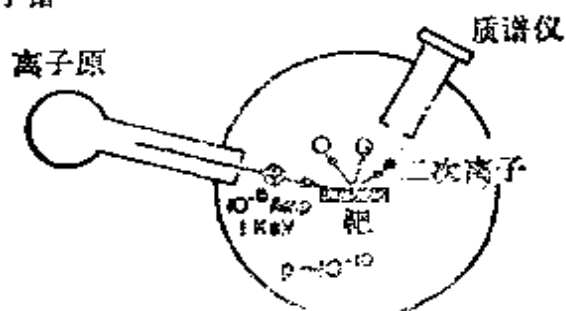


图 2.21 二次离子质谱(SIMS)技术图例及典型正离子和负离子的 SIMS 谱

离子化的。根据对原子簇质量的了解可研究表面的化学组成。例如,用氧饱和 Ni(100) 表面并用 2000eV Ar⁻ 离子轰击, 主要产生 Ni⁺, Ni₂⁺, Ni₃, O[±], O₂[±], NiO[±], Ni₂O[±], Ni₂O⁻ 以及 Ni₂O₃ 等原子簇。SIMS 的深度分辨率的数量级是几个原子层。

SIMS 对表面原子的化学态及存在于表面的化合物是很灵敏的^[69]。此外,也能用此法鉴定 H 和其它化合物, 而且可以区分同位素。当使用灵敏度为 10⁻⁴—10⁻⁶ 单层和低初级电流密度 (10⁻⁹ A/cm²) 时, 溅射速度为几小时一层。这种技术比 AES 谱的灵敏度显然高几个数量级而且损伤性也较小。然而, 进行定量的表面组成分析时, 需将各个原子簇的实验产量与理论上所得到的相应产量进行比较。可由复杂碰撞过程的数字模拟^[286] 进行这种理论处理。但是结果的准确度还未确定。在某种程度上, 组成分析的准确度同那些我们对之了解很不够的因素: 例如, 原子间的势能, 离子化截面积以及基于经典轨道的量子力学校正等有关。

一旦对 SIMS 过程的理论有了完全了解时, 这种技术便能分析表面几何构型的某些细节, 诸如吸附质在衬底上的位置以及分子是缔合吸附还是解离吸附^[70]。

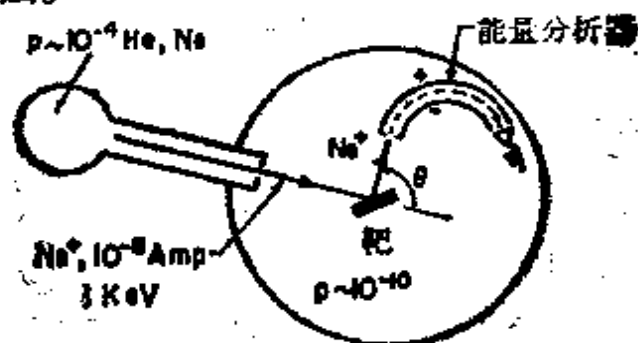
图 2.21 示出典型的 SIMS 谱。应该注意: 正负离子均可检测并能得到有用的信息。

§ 2.5.5 离子散射谱 (ISS)

在 ISS 谱中, 离子 (如 H⁺, He⁺ 及 ³⁶Ar⁺) 从表面散射并可观测它们的能量分布^[71]。离子散射过程中, 离子将能量转给表面原子。碰撞过程通常是如此之快 (动能为 1keV 至 1MeV 的数量级), 以至可用二元碰撞模型加以很好的描述。于是便能容易地将能量损失 ΔE 与所包括的表面原子的质量 M 联系起来:

$$\frac{E - \Delta E}{E} = \frac{1}{(1 + M/m)^2} \left\{ \cos \theta \pm \left[\left(\frac{M}{m} \right)^2 - \sin^2 \theta \right]^{1/2} \right\}^2$$

式中, E 为入射能量, m 为离子质量, θ 为实验的散射角。一旦知道表面原子质量 M 时, 就可求得化学组成。图 2.22 示出典型离子散射谱及实验图。



离子散射谱

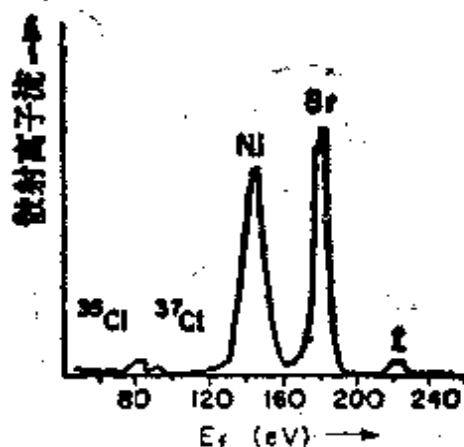


图 2.22 离子散射谱 (ISS) 技术及典型的 ISS 谱

与能量及入射方向有关的(包括隧道及闭锁效应)ISS 谱的深度分辨率可从一个单层到大约 300\AA 。特殊情况时可得到表面化学组成的定量数值, 但一般会受到离子——原子散射势能的不定性(uncertainties) (尤其在较低能量时)、多重散射的可能性以及现有的关于各个物种的深度分布等问题的限制。

§ 2.6 对表面振动结构灵敏的方法

§ 2.6.1 红外光谱(IR)及拉曼(Raman)光谱

借助表面原子及分子的特征振动对红外线辐射的吸收, 能够

研究这些物种的结构和成键情况。在这种技术早期发展阶段主要应用透射模式^[72a]。使用多孔隙高表面小质点以及像 SiO_2 这样的对红外透明的载体^[72b]，可提高表面灵敏度。这样的几何构型是催化剂的典型结构，也是红外技术得以经常应用的表面科学领域之一^[72c]。研究吸附质的振动频率可研究催化剂结构，吸附质结构以及成键情况^[72d]。反应池要设计得能够在化学反应过程中监测红外光谱而且能够检定表面反应的中间产物。红外光谱的一大优点是可以在高压下或液体中检测表面。而在这样的环境中却不能用电能谱。然而，用红外研究表征很好的小表面积的单晶表面是困难的，因为其相互作用的截面很小（比由电子振动激发过程的截面小 10^6 倍），也因为易受影响的能量损失会受某种限制，以致只能检定有限的一组振动频率。

为了克服这些困难，正在研制几种新的红外光谱技术。反射吸收红外光谱 (RAIR) 证明是研究单晶表面上吸附质的一种有生命力的、激动人心的技术^[72e-n]。换句话说，人们能够测量背反射、平面偏振辐射的位相和振幅变化，以这种效应为基础的红外光谱叫做红外椭圆对称谱^[72i]。光声反射吸收光谱是正在迅速发展起的另一种光谱技术。当一种红外激光脉冲周期地照射样品时，便因辐射吸收而发生温度振荡^[72j]。这种脉冲热波会引起表面上部气体压力的波动，它可用扩音器或压电换能器加以检测^[72k]。反射拉曼 (Raman) 光谱也具有通常在可见区使用高强度和调谐激光的优点。散射光的组份用高分辨单色仪分离，由光子计数系统监测的，此光子计数系统同进行数据分析和信号平均的计算机相接^[72l]。存在的主要问题是背景荧光使得微弱散射信号难以检测^[72m]。拉曼光谱测得的银电极上吸附的吡啶和其它杂环分子的强度比预期的强度高 10^4 — 10^6 倍^[72n]。看来，表面粗糙程度对于产生所谓增益式共振拉曼散射效应起着重要作用^[72o]。

在光谱领域中,大力开发对表面的研究工作,会在不久的将来发展许多对表面研究有价值的新技术。

§2.6.2 高分辨电子能量损失谱(HREELS)

电子从表面散射,会以各种方式损失能量。其中一种方式就是表面原子和分子以振动模式进行激发。检测由入射电子使原子和分子从表面振动激发的技术称为高分辨电子能量损失谱(HREELS)^[73],它需要大约1—10eV入射能量和最多是大约±10meV能量传播的电子束(相当大约±80波数)。这个能量传播要比现今LEED使用的电子或电子能谱中检测到的能量传播小一个数量级。这种高度单色电子束,依入射面不同会激发不同化学键(如M—H, M—C, M—O, C—C, C—H,其中M为衬底原子)的振动模式。这些振动模式的频率范围是100—300meV(800—2400波数),因此,可用HREELS谱容易地加以检测。电子是以

$$E_{反} = E_{入} - E_{损}$$

的能量由表面背反射,并可用适当的能量分析器加以检测。图2.23展示吸附在W(110)晶面上的H及D的HREELS谱^[74]。不仅H在覆盖度比单层小得多时容易检测,而且也观测到了由H和D的不同质量所引起的同位素位移。这些峰都很窄且强度很高,并可提供关于表面原子或分子定域其上的活性位置的结构对称性以及定域情况。

化学键垂直于表平面的吸收物种比化学键平行于表平面的吸附物种更容易检测。这种技术的灵敏度为单层的0.1—1%,因此能够把随吸附质覆盖度增加而填充的不同吸附位的结构全部检测出来。可由吸收的碳氢化合物及其它分子的HREELS谱得到丰富的有关表面结构的信息。这种技术的唯一特点在于它能检测表面上的吸附氢原子。因为当氢原子束缚在表面上或其它吸附的原子上

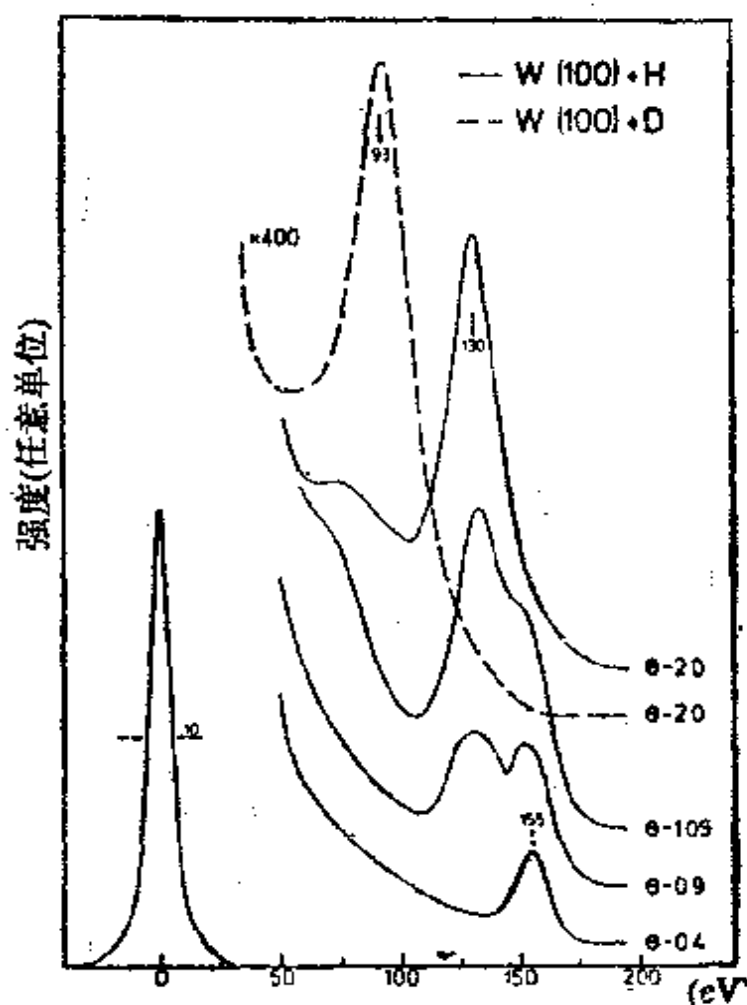


图 2.23 吸附于 W(100) 的 H 及 D 的高分辨电子能量损失谱。左面为弹性峰。H 能量损失画于横轴。覆盖度从 $\phi=0.4$ 变至 $\phi=2.0$ (饱和), 表明有吸附位的变化, 对 D 只画出 $\phi=2.0$ 的谱 (引自 H. Froitzheim, H. Ibach and S. Lehwald, Phys. Rev. Lett, 36 1549[1976])

(C—H, O—H) 时, 有高频振动模。用诸如 LEED 或其它电子能谱技术不容易检测氢原子, 是因为氢原子的弹性和非弹性散射的截面小。这种独一无二的特性使 HREELS 谱成为研究氢原子、烃类和其它含氢分子的表面化学的一种重要工具。

目前, HREELS 谱和 LEED 的联用, 似乎是测定表面结构最有用的技术。虽然 HREELS 谱的理论尚未得到很好的发展, 但振动能谱可给出关于吸附分子的取向以及吸附质所处位置对称性的

信息，这也就缩小了在用 LEED 的动力学理论进行表面结构分析的过程中应考虑试选几何构型的范围。

§ 2.6.3 电子隧道谱

这种技术是利用当两个金属电极被一很薄的 (1 至几个 Å 的厚度) 绝缘氧化物层分开时, 会发生电子隧道现象^[76]。如在金属间加一电压, 电子会借隧道效应穿过绝缘体从一种金属填充的电

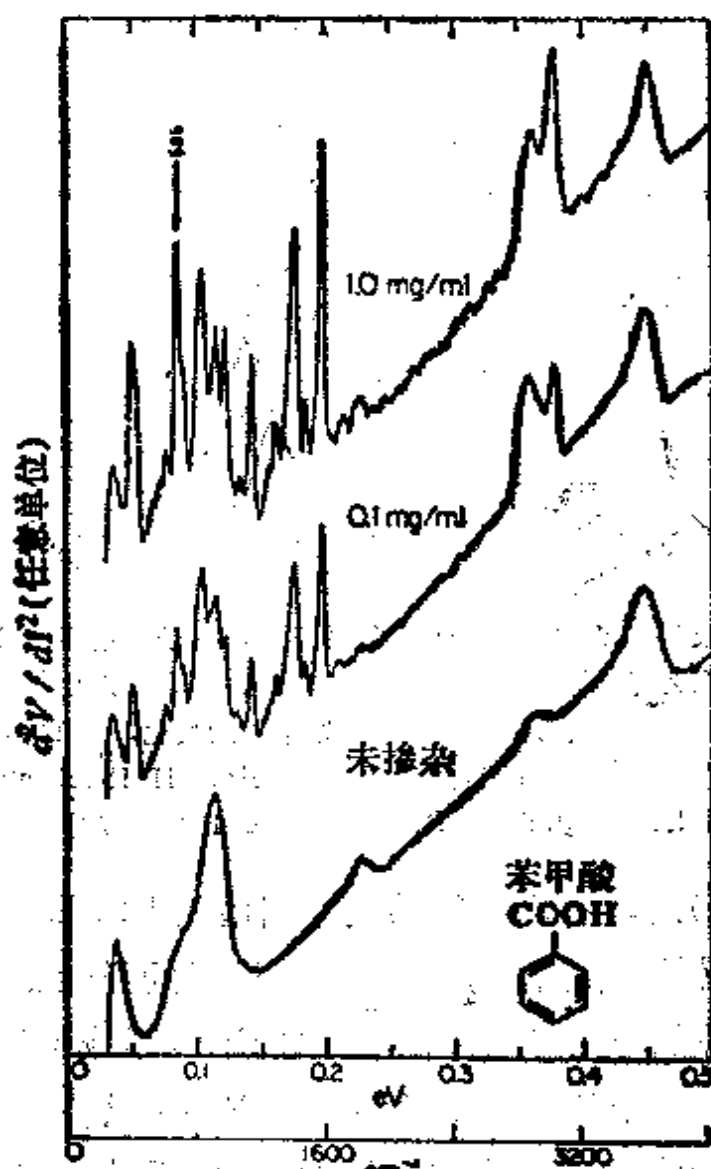


图 2.24 苯甲酸吸附质与 Al-氧化物-Pb 连接的电子隧道谱。示出掺杂的溶液浓度, 也列出未掺杂溶液连接的数据, 以便比较 (引自 Langan and Hansma, [76])

子态达到另一金属的空态,而电流会随所用电压直线增加。

如在金属氧化物界面存在原子或分子的吸附单层或多层,非弹性隧道化的电子损失能量使吸附物种发生振动激发。测量隧道化电子的能量分布,便可得到吸附物种的动振能谱。非弹性隧道化电子能谱可提供吸附质的振动结构。这种能谱通常用电压对电流强度的二次微商 d^2V/dI^2 , 对所用电压 V 的关系表示。图 2.24 展示一个典型隧道效应谱。此处采用了 Al-氧化物-Pb 连结体系,吸附质为苯甲酸^[76]。一般首先考虑 Al 作为可蒸发的金属,因其比较易于在表面上形成薄的氧化物绝缘层。然后,再引入吸附质。最后,将第二种金属蒸发其上。一种典型的夹心几何构型示于图 2.25 中。

为得到适当的隧道电流,实验必需在 4.2K 或更低的温度条件下进行,因为电子与分子振动的耦合比在红外光谱中所用的光子与分子振动的耦合更强。所以这种能谱有高的灵敏度。这种技术除了需要低温外,另一个困难是要控制氧化物-金属的界面。一旦吸附质沉积其上界面就会被金属沉积物覆盖,而且这种金属沉积物不能被交换下去或除掉。然而,这种技术能提供用其它手段难以得到的有关固-固界面的信息。

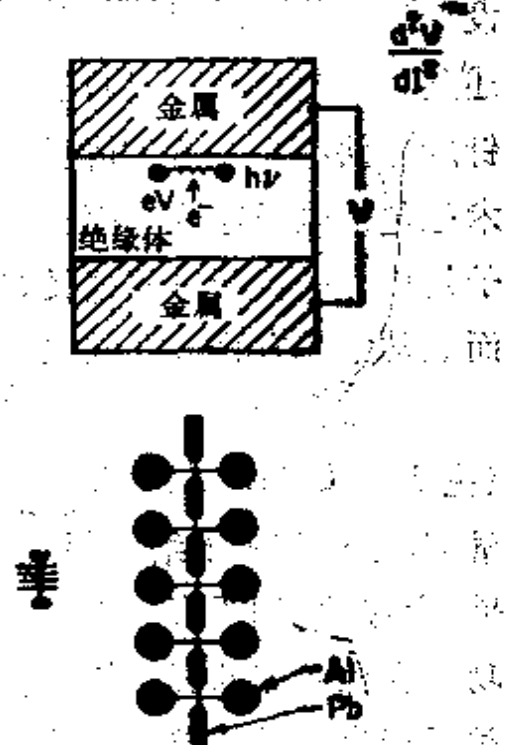


图 2.25 理想的和实际的隧道效应谱 (样品的正视,侧视图)

§ 2.7 表面的模型化

§ 2.7.1 模型的计算

我们曾提到的各种技术之关键问题是模型的计算^[77]。这是根据已有的原理预测表面结构的理论探讨。模型计算不同于上述各实验技术所提到的理论，模型计算中尽管理论同计算显然会有很多重叠，但这些理论不是为描述探针与表面的相互作用而事先设计的。因此，计算表面电子状态，就要根据已有的原理来寻找描述某种情况(表面结构)的办法，用上述任何一种技术所用的外探针的方法都可对这种情况进行实验上的分析。但是，某些这类技术也包括电子穿透表面区的运动。显然，这种运动也与表面的电子结构有关。所以根据已有原理的计算与表面分析技术，可以有而且常常确有许多共同之处。

表面科学中所有的模型计算是用它们的预示值同包括态密度(主要从 UPS, XPS 及 INS 获得)在内的已观测到的电子能级能量值,原子和分子结合能数值(主要由 TDS 得到),表面结构测量结果(大多数由 LEED 得到),振动频率(由 IR 及 HREELS 得到)和功函变化等等的观测值进行比较。模型计算可细分为两大类:一类采用半无限的或类膜的表面模型;另一类是用含有有限数目的原子所组成的原子簇来表示表面。前一类是基于固体物理方法,而后者则来自分子物理学。表面,尤其是当存在原子吸附质时的表面,是处于介乎晶体内部(具有三维周期性)及分子(具有其有限的维数)之间的中间状态。用固体物理处理到的麻烦是丢失某些平移对称性,而用分子物理学,其麻烦之处在于表面的大小实际上是无限的。所以模型计算的第一步是用于不能与实际表面进行比较的理想化的简单表面。然而,模型计算发展已使越来越多

的情况与从表面科学各种技术所得到的实验结果相符合。在第五章、第六章将单独讨论这些情况。

§ 2.7.2 原子簇

近来,人们已认识到,在吸附质覆盖的金属表面与由几个(2—12个左右)金属原子组成的,周围有不同配位体的,特别是附有小分子的原子簇之间有着相似性^[78]。这就为研究表面开辟了新途径,因为所获得的关于原子簇的知识可以推广到表面。为了对比,原子簇是最近似于目前实验上能得到的晶体表面。这种原子簇可用在研究单晶中规整排布簇的X射线晶体学方法进行结构分析。但是,由于缺乏直接可比较的数据,所以还不清楚原子簇与表面相似到什么程度时,才能有效地由原子簇去推测表面,或者反之。

目前一种最有希望的结构类型是CO在金属上的吸附及其相应的金属羰基原子簇的结构。在这种原子簇中,常常发现CO本身是以分子形式附在金属骨架上,C原子的一端与一个、两个或三个金属原子成键(分别形成终端键,边缘键或面键)。在这些不同的成键构型中,键长(不只是金属—C键,而且也包括CO键)及结合能都存在明显区别。也有含烃类配位体的原子簇,这些原子簇对研究烃类的吸附是有用的同系物。例如,可借比较 $\text{Co}_3(\text{CCH}_3)(\text{CO})_9$, $\text{Ru}_3(\text{CCH}_3)\text{H}_3(\text{CO})_9$, $\text{Br}_2(\text{CCH}_3)$, $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{Ph}_2)$, $\text{Co}_2(\text{C}_2\text{Pn}_2)(\text{CO})_6$, $\text{Rh}_2(\text{h}^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2$, $(\text{CF}_3\text{C}_2\text{CF}_3)$ 和 $\text{Os}_3(\text{C}_2\text{Ph}_2)(\text{CO})_{10}$ 来研究乙烯和乙炔的吸附。

§ 2.8 研究表面动力学的技术

近来,发展了几种研究在固-气界面上发生的表面反应和能量转移动力学及机理的技术。一种有效的方法是原子束或分子束从

表面散射的方法,或称之为分子束表面散射法^[13,40]。分子束实验的图解示于图 2.26 中。调准好的反应气体或气体混和物的分子束从晶体表面散射,在给定的立体角方向脱附的产物可用质谱仪检测。围绕样品旋转质谱仪,可测定散射产物的角分布。如以确定频率断续遮截入射分子束,则可借测量相转移来测得断续遮截束器与鉴定器之间入射分子的飞行时间。此信息可提供分子在表面上的保留时间。断续遮截由表面脱附的产物分子,也可测定其生成速度。此系统的实验变数为温度,表面原子结构及组成,以及分子束入射速度和角度。在反应散射实验中,质谱仪检测产物分子的分布及生成速率(反应几率),而这种分布与速度是单散射体系变数的函数。根据反应速率与入射速度或“束温”的依赖关系,可测定吸附活化能;根据速率与表面温度的依赖关系,可得到表面反应的活化能;分子的表面保留时间,产物动能,内能及角分布可揭示气体-表面相互作用过程中的能量转移。

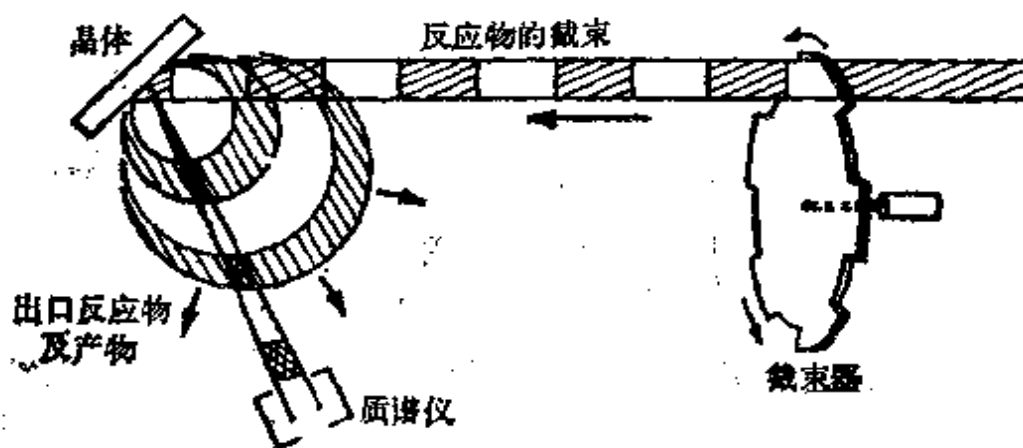


图 2.26 分子束-表面散射实验的图例

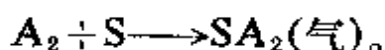
反应散射研究可分为两类^[79]:

(1) 发生在起催化剂作用的表面上的反应,如



(2) 另一组包括表面原子作为反应物之一而参与的表面反

应,如



在这两种类型的大量反应中只用分子束表面散射法研究过少数可能的反应。读者可从几篇评论性文章学到更多的关于这种技术和实验结果的知识。

催化反应通常是在高压下研究,在此情况下可发生同表面的多次碰撞,而其表面反应的热力学及动力学与在低压下进行的反应有很大差别。分子束散射适于在低压条件进行。在较高压力条件下的研究需测量反应速率和产物分布的定态或时间依赖关系。测量是在很好表征了原子结构和组成的催化剂表面上进行的,并需用约 1 cm^2 量级的小表面积,通常是用单晶或多晶箔。近来,我们实验室^[9]开发了可在高压下和低压下原位研究小表面晶面上反应能力的新仪器,其中一种设备示于图 2-27。在低压 10^{-7} - 10^{-4} torr 范圈内用四极矩质谱仪监测反应速率和产物分布,而分别由低能电子衍射和 Auger 能谱测定表面组成及结构。然后,放一小杯(总体积接近 30 cm^3) 下晶体样品附近以使样品与操作室的其余部份隔离,并能根据需要压缩到高于 100 atm,使用气体反应混和物进行实验。高压反应室与色谱仪联用,后者用来检测该条件下的反应速率及产物分布。在高压实验前后一旦将小杯移走,便可由 LEED 和 AES 能谱仪原位测定其表面结构和组成。在低压和高压这两种实验过程中,都可将晶体样品加热。

化学工艺中普遍用的是小颗粒催化剂(大约在 20—150 Å 之间),小颗粒可分散在大表面积的载体(通常是 Al 或 Si 的氧化物或水合氧化物)上。这种方法进行的化学反应可获得大的接触面积,因而获得与表面积成正比的最佳反应速率。反应物压力在 1-100 atm 之间。可按下述步骤研究低压或高压下晶体表面,这种研究能与常规的催化体系行为相关联。

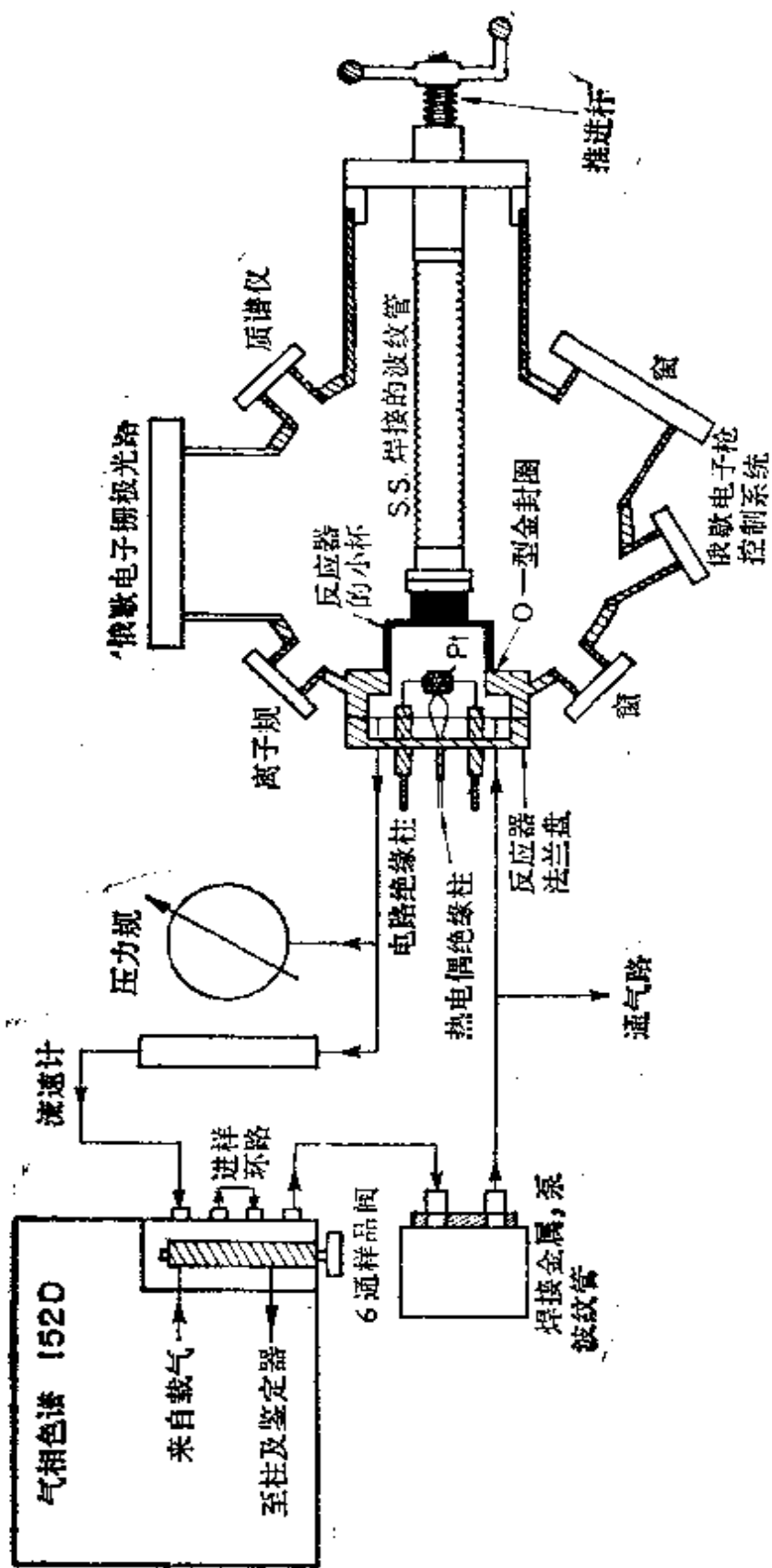


图 2.27 为研究表面反应而装于超高真空密封室中的高压池

首先，在低压下研究很好表征过的小面积样品上的反应，以建立反应性能与表面结构和表面组成的相互关系。其次，在小表面的样品上于高压下(1—100atm)研究同样的化学反应。并在9个数量级的压力范围内测量反应速率与压力的依赖关系。然后，将高压下单晶表面上所测量的反应速率及产品分布，与在相似实验条件下研究的高分散小颗粒催化体系的反应性能进行比较。我们的实验表明用小表面(约 1 cm^2)单晶催化剂研究那些反应速率(产物分子/表面分子/秒)只要大于 10^{-6} 的反应是容易做到的。在催化作用领域中，这样定义的速率通常叫做“转换数”。大多数重要的催化反应(加氢、脱氢、氧化、异构化、脱氢环化、氢解)其速率常常大于测定极限，甚至低压时也是如此。应当注意，用于研究小表面积单晶表面的高压设备，也可用于研究固-液界面的反应。在这种情况下，一个电极可以和当作另一个电极的晶体表面一起置于高压室内，然后，将液体引入该室并在固-液界面上开始进行电化学反应。反应后抽出液体并在高真空中用各种表面探测技术分析其表面。用这种办法，可以将固-气和固-液界面发生的吸附与反应进行比较和关联。

另一种可以提供正在进行表面化学反应的表面基元反应速率常数和其它动力学参数的技术^[80]是热脱附研究。反应物吸附在表面上，然后以某种控制速率加热吸附表面。其表面反应在一定温度范围内发生并且产物在确定的温度脱附(热脱附峰)。从覆盖度和热脱附谱的温度依赖关系可得到速率参数。在很多实验条件下，在表面反应过程中，用同位素标记和交换可易于鉴别可能的反应中间产物。

参考文献

1. J. Gland, Ph. D. thesis, University of California, Berkeley,

- 1976.
2. G. A. Somorjai and L. E. Firment, *J. Chem. Phys.* **66**, 2001 (1977).
 3. G. A. Somorjai and L. E. Firment, *J. Chem. Phys.* **69**, 3940 (1972).
 4. M. Kaminsky, ed. *Radiation Effects on Solid Surfaces*, American Chemical Society, Washington, D. C., 1976, pp. 1-30.
 5. E. W. Müller and T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy*, American Elsevier, New York, 1969.
 6. J. H. Sinfeld, G. H. Via, and F. W. Lytle, *J. Chem. Phys.* **68**(4), 2009 (1978).
 7. A. E. Barrington, *High Vacuum Engineering*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1963.
 8. R. P. Redhead, J. P. Hobson, and E. V. Kornelsen, *The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum*, Chapman & Hall, London, 1968.
 9. D. W. Blakely, E. Kozak, B. A. Sexton, and G. A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 1091, (1976).
 10. A. T. Hubbard, R. M. Ishikawa, and J. Katekari, *J. Electroanal. Chem.* **26**, 271 (1978).
 11. H. H. Farrell and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **20**, 215 (1971).
 12. S. T. Ceyer and G. A. Somorjai, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **28** (1977).
 13. S. T. Ceyer, R. J. Gale, S. L. Bernasek, and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **64**, 1934 (1976).
 14. H. D. Hagstrum and G. E. Becker, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 369 (1977).
 15. G. A. Somorjai, in *Ceramic Microstructures 1976*, eds. R. M. Fulrath and J. A. Pask, Westview Press, Boulder, Colo., 1977.

16. L. L. Kesmodel and G. A. Somorjai, *Am. Crystallogr. Assoc.* **13**, 67 (1977).
17. H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1416 (1970).
18. S. Andersson, *Solid State Commun.* **21**, 75 (1977).
19. S. H. Overbury and G. A. Somorjai, *Disc. Meet. Faraday Soc.* **60**, 279 (1971).
20. (a) L. L. Kesmodel and G. A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.* **9**, 392 (1976); (b) G. A. Somorjai, *Principles of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1972; (c) G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979.
21. (a) M. Henzler, *Surf. Sci.* **19**, 159 (1970); (b) G. E. Laramore, J. E. Houston, and R. L. Park, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 196 (1973).
22. (a) J. E. Houston and R. L. Park, *Surf. Sci.* **21**, 209 (1970); (b) G. Ertl and J. Küppers, *Surf. Sci.* **21**, 61 (1970); (c) H. Jagodzinski, D. Wolf, and W. Moritz, *Surf. Sci.* **77**, 223, 249, 265, 293 (1978).
23. G. Ertl and D. Schillinger, *J. Chem. Phys.* **69**, 479 (1978).
24. G. -C. Wang, T. -M. Lu, and M. G. Lagally, *J. Chem. Phys.* **69**, 479 (1978).
25. R. J. Behm, K. Christmann, and G. Ertl, *Solid State Commun.*, **25**, 763 (1978).
26. T. J. Kaminska, L. L. Kesmodel, P. C. Stair, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev.* **B11**, 623 (1975).
27. F. Jona, *Surf. Sci.* **68**, 204 (1977).
28. (a) J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London, 1974; (b) M. A. Van Hove and S. Y. Tong, *Surface Crystallography by Low-Energy Electron Diffraction: Theory, Computation and Structural Results*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1979.
29. (a) M. Lagally, T. C. Ngoc, and M. B. Webb, *Phys. Rev.*

- Lett. 26**, 1557 (1971); (b) C. W. Tucker and C. B. Duke, **Surf. Sci. 29**, 237 (1972).
30. (a) D. L. Adams and U. Landman, **Phys. Rev. Lett. 33**, 585 (1974); (b) P. I. Cohen, J. Unguris, and M. B. Webb, **Surf. Sci. 58**, 429 (1976); (c) D. L. Adams and U. Landman, **Phys. Rev. B15**, 3775 (1977); (d) S. L. Cunningham, C.-M. Chan, and W. H. Weinberg, **Phys. Rev. B18**, 1537 (1978).
31. S. Y. Tong, M. A. Van Hove, and B. J. Mrstik, **Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf. Vienna**, 2407 (1977).
32. (a) R. S. Zimmer and B. W. Holland, **J. Phys. C8**, 2395 (1975); (b) S. Y. Tong and M. A. Van Hove, **Phys. Rev. B16**, 1459 (1977).
33. R. Feder, **Phys. Status Solidi B62**, 135 (1974).
34. R. M. Goodman and G. A. Somorjai, **J. Chem. Phys. 52**, 6325 (1970).
35. H. H. Farrell and G. A. Somorjai, **Adv. Chem. Phys. 20**, 215 (1971).
36. (a) J. F. Menadue, **Acta Crystallogr. A28**, 1 (1972); (b) N. Masud and J. B. Pendry, **J. Phys. C9**, 1833 (1976); (c) N. Masud, C. G. Kinniburgh, and J. B. Pendry, **J. Phys. C10**, (1977).
37. (a) A. V. Crewe, J. Wall, and J. Langmore, **Science 168**, 133 (1970); (b) J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, North-Holland, Amsterdam, 1975; (c) M. S. Isaacson, J. Langmore, N. W. Parker, D. Kopf, and M. Utlaut, **Ultramicroscopy 1**, 359 (1976); (d) K. Yagi, K. Takayanagi, K. Kobayashi, N. Osaka, Y. Tanishiro, and G. Honjo, *Electron Microscopy*, 1978, vol. 1 (Proc. 9th Int. Congr. on Electron Microsc., Toronto, 1978), ed. J. M. Sturgess, Microscopical Society of Canada, Toronto, 1978.
38. (a) E. W. Müller, **Z. Phys. 136**, 131 (1951); (b) E. W. Müll-

- er, *J. Appl. Phys.* **27**, 474 (1956); (c) E. W. Müller, in *Advances in Electronics and Electron Physics*, vol. 13, ed. L. Marton, Academic Press, New York, 1960; (d) E. W. Müller and T. T. Tsong, *Field Ion Microscopy*, American Elsevier, New York, 1969; (e) G. Erlich, *Surf. Sci.* **63**, 422 (1977); (f) G. Ayrault and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **60**, 281 (1974).
39. (a) W. Heiland and E. Taglauer, *Surf. Sci.* **68**, 96 (1977); (b) F. W. Saris and J. F. Van der Veen, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 2503 (1977); (c) L. C. Feldman, R. L. Kauffman, P. J. Silverman, R. A. Zuhr, and J. H. Barrett, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 38 (1977); (d) J. F. Van der Veen, R. M. Tromp, R. G. Smeenk, and F. W. Saris, *Surface Sci.* **82**, 468 (1979).
40. S. T. Ceyer, R. J. Gale, S. L. Bernasek, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **64**, 1934 (1976).
41. B. R. Williams, *J. Chem. Phys.* **55**, 3220 (1971).
42. S. T. Ceyer and G. A. Somorjai, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **28** (1977).
43. J. A. Meyers and D. P. Frankl, *Surf. Sci.* **51**, 61 (1975).
44. J. E. Lennard-Jones and K. Devonshire, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A158**, 253 (1938).
45. R. I. Masel, R. P. Merrill, and W. H. Miller, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 355 (1976).
46. J. L. Beeby, *J. Phys.* **C7**, 1 (1975).
47. S. L. Bernasek and G. A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol.* **12** (2), 655 (1975).
48. (a) P. A. Lee, *Phys. Rev.* **B13**, 5261 (1976); (b) P. H. Citrin, P. Eisenberger, and R. C. Hewitt, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 449 (1978).
49. E. W. Plummer, in *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, eds. B. Feuerbacher, B. Fitton, and R. F. Willis, Wiley, London, 1979.

50. C. S. Fadley, in *Electron Spectroscopy. Theory, Techniques and Applications*, vol. 2, eds. C. R. Brundle and A. D. Baker, London Academic Press, 1978.
51. J. T. Yates, Jr., T. E. Madey, and N. E. Erickson, *Surf. Sci.* **43**, 257 (1974).
52. P. W. Palmberg, in *Electron Spectroscopy*, ed. D. A. Shirley, North-Holland, Amsterdam, 1972.
53. C. H. Li and S. Y. Tong, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 46 (1978).
54. (a) D. E. Eastman and J. K. Cashion, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1520 (1971); (b) A. M. Bradshaw, L. S. Cederbaum, and W. Domcke, *Struct. Bonding*, **24** (1975); (c) E. W. Plummer, in *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, eds. B. Feuerbacher, B. Fitton, and R. F. Willis, Wiley, London, in press.
55. J. W. Gadzuk, *Phys. Rev.* **B14**, 2267 (1976).
56. (a) J. W. Gadzuk, *Phys. Rev.* **B10**, 5030 (1974); (b) J. B. Pendry, *Surf. Sci.* **57**, 679 (1976); (c) A. Liebsch, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 248 (1977); (d) K. Jacobi, M. Scheffler, K. Kambe, and F. Forstmann, *Solid State Commun.* **22**, 17 (1977); (e) C. H. Li and S. Y. Tong, *Phys. Rev. Letters* **40**, 46 (1978).
57. (a) H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.* **150**, 495 (1966); (b) G. E. Becker and H. D. Hagstrum, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 31 (1973); (c) H. D. Hagstrum and G. E. Becker, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 369 (1977).
58. (a) P. D. Johnson and T. A. Delchar, to be published; (b) S. W. Wang, G. Ertl, J. Küppers, and H. Conrad, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1082 (1979).
59. (a) C. Herring and M. H. Nichols, *Rev. Mod. Phys.* **21**, 185 (1949); (b) N. D. Lang and W. Kohn, *Phys. Rev.* **B3**, 1215 (1971); (c) J. Topping, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A114**, 67 (1927).

60. S.H. Overbury and G. A. Somorjai, *Disc. Meet. Faraday Soc.* **60**, 279 (1975).
61. A. Jablonski, S.H. Overbury, and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **65**, 578 (1977).
62. C.-A. Chang and W.J. Siekhaus, *J. Appl. Phys.* **46**(8), 3402 (1975).
63. G.A. Somorjai and E.J. Szalkowski, *J. Chem. Phys.* **61**, 2064 (1974).
64. R. Gomer, ed., *Interactions on Metal Surfaces*, Springer-Verlag, New York, 1975, pp. 102-142.
65. P.A. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
66. J.M. Morabito, Jr., R.H. Muller, R.F. Steiner, and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **16**, 234 (1969).
67. A.C. Hall, *Surf. Sci.* **16**, 1 (1969).
68. C.A. Fenshemaker and F.L. Mc Crackin, *Surf. Sci.* **16**, 85 (1969).
69. A. Benninghoven, *Surf. Sci.* **35**, 427 (1973).
70. B.J. Garrison, N. Winograd, and D.E. Harrison, Jr., *Phys. Rev.* **B18**, 600 (1978).
71. (a) W. Heiland and F. Taglauer, *Surf. Sci.* **68**, 96 (1977);
(b) F.W. Saris and J.F. van der Veen, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 2503 (1977).
72. (a) M.L. Hair, *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1967; (b) G. Blyholder, in *Experimental Methods in Catalytic Research*, ed. R. B. Anderson, Academic Press, New York, 1968; (c) E.L. Force and A.T. Bell, *J. Catal.* **38**, 440 (1975); (d) R.P. Eischens and W.A. Pliskin, *Adv. Catalysis* **10**, 1 (1958); (e) R.G. Greenler, R. R. Rahn, and J.P. Schwartz, *J. Catal.* **23**, 42 (1971); (f) H. A. Pearce and N. Sheppard, *Surf. Sci.* **59**, 205 (1976); (g) J. Pritchard and T. Catterick, in *Experimental Methods in Catal-*

- ytic Research*, ed. R. B. Anderson, Academic Press, New York, 1968; (h) A. M. Bradshaw and F. M. Hoffman, *Surf. Sci.* **72**, 513 (1978); (i) R. W. Stobie, B. Rao, and E. J. Digham, *surf. Sci.* **56**, 334 (1976); (j) W. R. Harshbarger and M. B. Robin, *A. Chem. Res.* **6**, 329 (1973); (k) A. Rosenwaig, *Opt. Commun.* **7**, 305 (1973); (l) W. N. Delgass, G. L. Haller, R. Kellerman, and J. H. Lunsford, *Spectroscopy in Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York, 1979; (m) B. A. Morrow, *J. Phys. Chem.* **81**, 2663 (1977); (n) D. L. Jeanmarie and R. P. van Dyke, *J. Electroanal. Chem.* **82**, 1 (1977); (o) B. A. Morrow, L. S. M. Lee, I. A. Cody, *J. Phys. Chem.* **80**, 2761 (1976).
73. (a) F. M. Propst and T. C. Piper, *J. Vac. Sci. Technol.* **4**, 53 (1967); (b) H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1416 (1970); (c) S. Andersson, *Solid State Commun.* **21**, 75 (1977).
74. H. Ibach, *Phys. Rev. Lett.* **24**, 1416 (1970).
75. P. K. Hansma, *Phys. Rep.* **30c**(2) (April 1977).
76. J. D. Langan and P. K. Hansma, *Surf. Sci.* **52**, 211 (1975).
77. (a) Overviews of theoretical methods in surface model calculations are given in chapters by T. B. Grimley and R. P. Messmer in *The Nature of the Surface Chemical Bond*, eds. T. N. Rhodin and G. Ertl, North-Holland, Amsterdam, 1978; (b) T. L. Einstein and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **B7**, 3529 (1973); (c) T. B. Grimley and C. Pisani, *J. Phys.* **C7**, 2831 (1974); (d) N. D. Lang and A. R. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 531 (1975); (e) O. Gunnarson, H. Hjelmberg, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 292 (1976); (f) S. W. Wang and W. H. Weinberg, *Surf. Sci.* in press; (g) D. J. M. Fassaert and A. van der Avoird, *Surf. Sci.* **55**, 291, 313 (1976); (h) S. G. Louie, K. M. Ho, J. R. Chelikowsky, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1289 (1976); (i) R. V. Koasowski, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 219 (1976); (j) J. A. Appelbaum,

- G. A. Baraff, and D. R. Hamann, *Phys. Rev.* **B14**, 588(1976);
(k) W. A. Harrison, *Surf. Sci.* **55**, 1 (1976); (l) D. W. Bull-
ett and M. L. Cohen, *J. Phys. Chem.* **10**, 2083, 2010 (1977);
(m) R. P. Messmer, S. K. Knudsen, K. H. Johnson, J. B.
Diamond, and C. Y. Yang, *Phys. Rev.* **B13**, 1396 (1976); (n)
I. P. Batra and O. Robaux, *Surf. Sci.* **49**, 653 (1975); (o) R.
F. Marshall, R. J. Blint, and A. B. Kunz, *Phys. Rev.* **B13**,
333 (1976); (p) S. P. Walch and W. A. Goddard III, *J. Am.*
Chem. Soc. **98**, 7908 (1976); (q) A. B. Anderson, *J. Chem.*
Phys. **66**, 2173 (1977).
78. (a) P. Chini G. Longoni, and V. G. Albano, *Adv. Organo-*
met, Chem. **14**, 285 (1976); (b) E. L. Muetterties, T. N. Rho-
din, E. Band, C. F. Brucker, and W. R. Pretzer, *Chem. Rev.*
79, 91 (1979).
79. G. A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.* **9**, 248 (1976).
80. R. J. Madix and J. A. Schwarz, *Surf. Sci.* **24**, 264 (1974).

(甄开吉 译)

第三章 表面组成: 热力学依据 与实验结果

§ 3.1 表面力对控制表面组成的作用

由于能测定最顶层原子组成的、灵敏度等于或小于 1% ($\sim 10^{13} \text{ atom}\cdot\text{cm}^{-2}$) 的表面探测技术的发展, 近来已使表面科学家和材料科学家获得许多惊人的发现。单层组成的电子和离子散射研究[主要由俄歇电子能谱(AES)和二次离子质谱(SIMS)]揭示出, 甚至经彻底清洁处理后的表面仍然被杂质覆盖。这些杂质一般是碳、硫、氧、硅和铝, 它们好象可从体相偏析到表面。体相储存着在表面分析灵敏度范围内的, 可无限供应而又常常是不想要的那些物质。在经过彻底清洁处理将这些析出来的杂质完全消除后, 仍发现多组份合金体系的表面组成与体相组成很不相同^[1]。似乎存在一个几个原子层厚度的表面区, 各层的组成都是变化的, 直到较深厚度即达到体相组成为止。对选定体系进行比较严格的考查也发现有表面化合物。已经证实有双金属合金原子簇, 它们显示分散度近于 1 的很小金属粒子典型的相行为, 但与同样金属的体相相图很不相同^[2]。

既然凝聚相的化学和机械性质同表面组成有决定性的依赖关系, 所以研究控制表面组成的物理化学参数很重要。或许, 对杂质的偏析及合金和其他多组份体系表面组成的变化, 最重要的推动力是要求凝聚相的表面自由能减到最小。因此, 我们来评述导致表面组成改变的热力学依据。

考虑金属 B ，它以低浓度溶于另一金属 A 中^[6]。若由于某种原因，形成强表面键，则金属 B 有偏析至 A 表面的倾向。图 3.1 图解地说明了能引起表面偏析的蒸发、溶解以及 B 吸附在 A 表面上的各种相对能量。由于表面-体相平衡的结果，在任何体相浓度下，总有一些 B 原子处于表面上。由于形成强的表面化学键， B 的表面浓度可大大地增加。若 B 从 A 表面的脱附热比 B 的蒸发热大，就会出现上述表面浓度增加的现象。由于 B 在金属 A 的不同晶面上结合能显著地随晶体的方位改变，因而表面偏析程度强烈地依赖于 A 的表面结构。

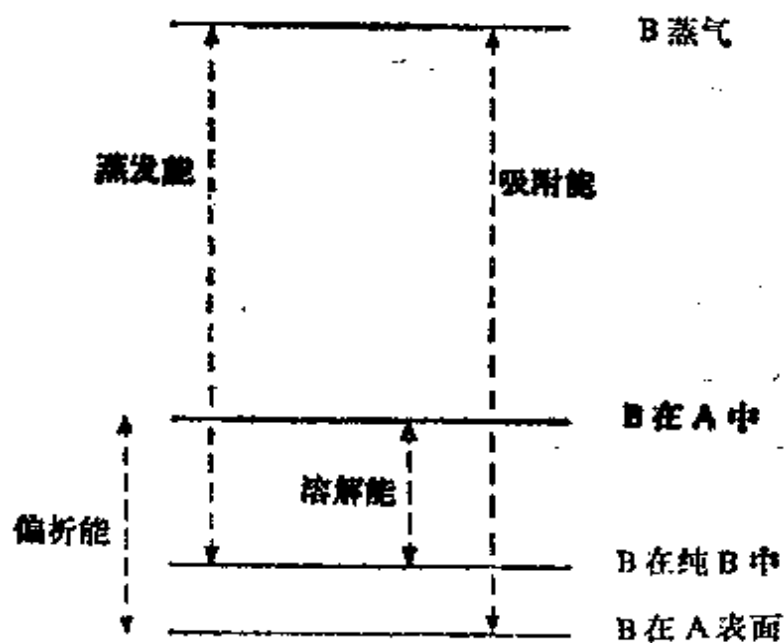


图 3.1 金属 B 在金属 A 上的蒸发、溶解和吸附的相对能量

与体相比较， B 原子和 A 原子在表面上也可能形成某种较弱的化学键。在这种情况下， B 原子在表面上受到排斥，其表面浓度将比予期的平衡浓度小。

由 Gibbs 吸附方程^[4] 可得到表面自由能的变化同表面组成的热力学关系：

$$d\gamma = S^s dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (1)$$

式中表面张力的变化 $d\gamma$ 与比表面熵 S^s (每 mol 表面原子的熵)、温度 T 、表面上第 i 组份过量 mol 数 Γ_i ，以及与在表面上放第 i 组份过量原子有关的化学势变化 $d\mu_i$ 相关联。对于恒温体系，则有

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2)$$

或
$$\Gamma_i = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, p, j \neq i} \quad (3)$$

对于有理想溶液行为的稀双组份体系，则有

$$\mu_2^b = \mu_2^{0,b} + RT \ln X_2^b \quad (4)$$

式中 μ_2^b 和 $\mu_2^{0,b}$ 分别为第 2 组份在溶液体相和纯组份的化学势，而 X_2^b 则是第 2 组份在体相中的 mol 分数。用方程(4) 我们可写出

$$\Gamma_2 = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln X_2^b} \right)_{T, X} \quad (5)$$

若我们在固定表面浓度时，测量第 2 组份的体相原子分数随温度函数的变化，则可得等量偏析式：

$$\left(\frac{d \ln X_2^b}{dT} \right)_{r, 2} = - \frac{\Delta H_{\text{偏析}}}{RT^2} \quad (6)$$

式中 $\Delta H_{\text{偏析}}$ 为组份 2 的偏析热。对于给定平衡体相组成，体相组成随温度的任何变化都由表面偏析引起。用各种表面灵敏技术测量表面组成的变化是很容易的。因此，把方程(6)改写成(7)的形式是有用的。

$$\frac{X_2^s}{X_1^s} = \frac{X_2^b}{X_1^b} \exp \left(- \frac{\Delta H_{\text{偏析}}}{RT} \right) \quad (7)$$

式中 X_2^s 和 X_1^s 分别为表面上两个组份的原子分数^[5]。

恒温时，对各种合金本体组成，以表面原子分数比作为 X_2^b 的函数作图，得如图 3.2 所示的等温式。比式称为 Mclean 等温式的 Langmuir 型等温式^[3] (在第 5 章讨论)。它首先用于描述金属

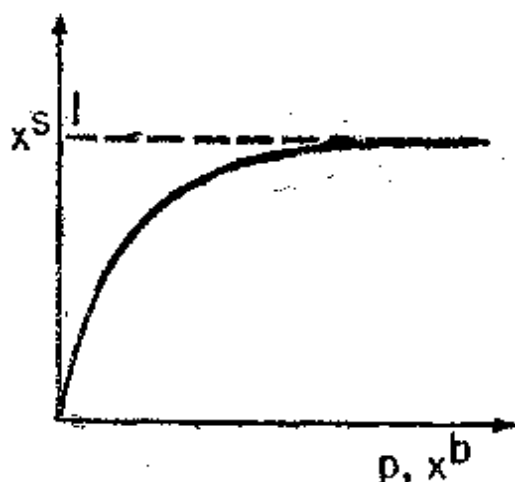


图 3.2 Mclean等温式: 表面过量与本体原子分数的函数关系

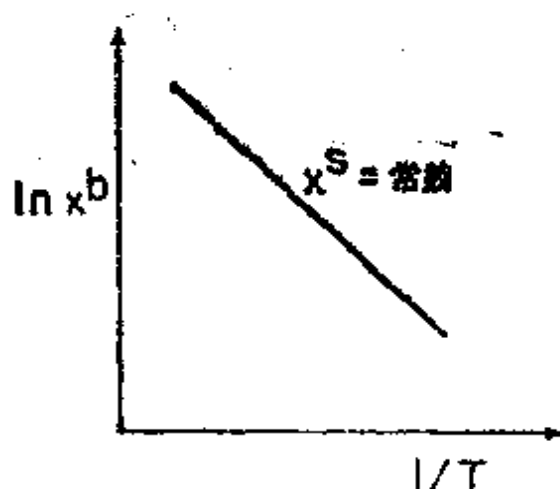


图 3.3 表面组成不变时, 由本体原子分数的对数作为温度倒数的函数作图, 得到 ΔH_{ads}

晶粒界面的偏析。在固定表面组成时, 将体相原子分数比同温度倒数的函数作图, 就得到 ΔH_{ads} , 如图 3.3 所示。若得到正的斜率, 表明偏析是放热的, 其大小由斜率决定。这个简单的模型认为, 偏析热不随覆盖度的增加而改变, 而当 B 分子盖满表面单层时偏析就停止。显然, 若此条件不能满足, 方程(7)必须加以修改。

因为原子从体相到表面的迁移或相反都是扩散控制的, 所以达到平衡表面浓度是相当慢的。达到平衡表面组成所需要的时间依赖于偏析组份的体相扩散速度^[3]。对于向二维表面的偏析, 作为时间函数的表面浓度可由下方程给出。

$$\frac{X_2^s(t)}{X_2^s(t=\infty)} = 1 - \exp\left(-\frac{Dt}{\alpha^2 d^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{Dt}{\alpha^2 d^2}\right)^{1/2} \quad (8)$$

式中 $X_2^s(t)$ 和 $X_2^s(t=\infty)$ 分别为偏析组份在时间 t 和平衡时的表面原子分数, α 是平衡时表面原子分数与体相原子分数之比 [$X_2^s(t=\infty)/X_2^b$], D 是第 2 组份在体相的扩散系数, d 是偏析表面区(设为单层)的厚度。

表面偏析的推动力是两种金属原子 A-B 的结合能和纯组份 A-A 和 B-B 的结合能之差。化学结合的上述变化可引起双组份

体系与纯组份相比表面张力的变化。假定是理想溶液，方程（4）可重写，以表示体相的和表面的化学势相等：

$$\mu_2^b = \mu_2^{0,b} + RT \ln X_2^b = \mu_2^{0,s} + RT \ln X_2^s - \gamma a_2 \quad (9)$$

式中 a_2 是被双组份体系中一克分子第 2 组份所复盖的表面积。对纯的、单组份体系， $X_2^s = X_2^b = 1$ ，则有

$$\mu_2^{0,s} - \mu_2^{0,b} = \gamma_2 a_2 \quad (10)$$

式中 γ_2 是纯第 2 组份的表面张力。利用方程（10）改写方程（9），并假定 $a_1 = a_2 = a$ ，则对双组份体系有方程式：

$$\gamma a = \gamma_1 a + RT \ln X_1^s - RT \ln X_1^b$$

和
$$\gamma a = \gamma_2 a + RT \ln X_2^s - RT \ln X_2^b$$

可再写成

$$\frac{X_2^s}{X_1^s} = \frac{X_2^b}{X_1^b} \exp \left[\frac{(\gamma_1 - \gamma_2) a}{RT} \right] \quad (11)$$

这是单层理想溶液模型的最终结果，式中 γ_2 和 γ_1 是纯组份 2 和 1 的表面张力。很容易看出，表面张力低的组份在表面上有较高的浓度。

固体和液体的表面张力可以用各式各样技术测量，或由同其他热力学性质的关联求得。对于金属，表面张力 γ 和升华热 $\Delta H_{\#}$ 之间能建立很好的关联。因为升华以及产生单位表面积分别是引起 $\Delta H_{\#}$ 和 γ 的过程，若键能可由最邻近键的加和得到，则可预期这两个参量之间的关联。例如，面心立方固体每一个体相原子有 12 个最邻近原子 ($Z=12$)，而在 (111) 面（最高原子密度的晶面）则少三个最邻近原子^[6]。因此，当原子从固相到蒸气相便破坏了 12 个键，而当表面产生时仅去掉三个键。用面积 a (面积 $\cdot \text{mol}^{-1}$) 乘表面张力 γ (能量 $\cdot \text{cm}^{-2}$) 可得 mol 物理量 γ_m ，即 $\gamma a = \gamma_m = \frac{3}{12} \Delta H_{\#} = 0.25 \Delta H_{\#}$ 。对于金属，实际由实验数据得到的结果是 γ_m

$\approx 0.16\Delta H_{\text{升}}^{[7]}$ 。由这个经验关联式,可将(11)式改写成^[8]:

$$\frac{X_2^s}{X_1^s} = \frac{X_2^b}{X_1^b} \exp \left[\frac{0.16(\Delta H_{1\text{升}} - \Delta H_{2\text{升}})}{RT} \right] \quad (12)$$

升华热较低的金属组份将过度积集于表面。这关系稍加修改后,可用来预言合金表面的富集情况。应该注意,不象金属表面那样,对于氧化物和有机固体表面不存在简单的 $\gamma - \Delta H_{\text{升}}$ 关联式。

方程(11)和(12)也可预言理想溶液的表面组成应该是温度的函数。因此,当温度对多组份体系的体相组成影响不大时,组份的表面浓度可以显著地变化。根据此方程,高温时表面和体相的组成将达到相同的原子分数比。

组成溶液的组份之间表面张力相差越大,则其组份之一的表面偏析也就更为显著。由于金属的表面张力很大,所以可予料金属溶液的表面偏析是普遍存在的。此外,对于氧化物以及那些表面张力较小的有机溶液,表面偏析也很容易检测。

由于金属合金普遍都有一定的混合热,所以它们不是理想溶液。在推导方程(11)时,忽略了混合热,而假定不同原子间的结合能 $E_{1,2}$ 等于两种相同原子间结合能的平均值,即

$$E_{1,2} = \frac{1}{2}(E_{1,1} + E_{2,2})$$

若我们假定不是这种情况,而代之以定义规则溶液参数 Ω 为

$$\Omega = N_0 Z \left(E_{1,2} \frac{E_{1,1} + E_{2,2}}{2} \right) \quad (13)$$

式中 N_0 是 Avogadro 数, Z 是体相的配位数。则规则溶液参数 Ω 直接与混合热 ΔH_m 按下式关联:

$$\Omega = \frac{\Delta H_m}{X_1^b(1 - X_1^b)} \quad (14)$$

因此,从许多情况下很容易得到的混合热数据,能够估计参数 Ω 和结合能 $E_{1,2}$ 。

在规则溶液模型单层近似中，表面组成可由下式给出^[7]：

$$\frac{X_2^s}{X_1^s} = \frac{X_2^b}{X_1^b} \exp \left[\frac{(\gamma_1 - \gamma_2)a}{RT} \right] \exp \left\{ \frac{\Omega(l+m)}{RT} [(X_1^s)^2 - (X_2^s)^2 + \frac{\Omega l}{RT} [(X_2^s)^2 - (X_1^s)^2]] \right\} \quad (15)$$

式中 l 是在平面内一个原子周围最邻近原子的分数， m 是在含有该原子平面以下的最邻近原子的分数。例如，对一个最邻近原子数为 $Z=12$ 的原子（三个最邻近原子在上面，三个在下面，六个在相同平面内）， $l = \frac{6}{12} = 0.5$ ， $m = \frac{3}{12} = 0.25$ 。在这种近似中，表面组成除与表面张力差和温度有关外，还与混合热的符号和大小有密切的函数关系。

§ 3.2 由模型计算合金表面组成

让我们来考查这个方程如何预言表面偏析的一些例子。对于 Au-Ag 合金，在整个组成范围的 17% 之内参量 Ω 是常数，正象在任何合金中所发现的那样，这是接近规则溶液行为的^[9]。方程 (15) 用于 Au-Ag 体系，结果如图 3.4a 和 3.4b 所示。对面心立方(111)面进行了计算，用升华热代替表面能的数据，实验数据与计算结果间的一致性是很好的。

值得注意的是，表面组成强烈地依赖于温度。若服从方程 (11)、(12) 和 (15) 所表示的模型，那么，当温度升高时，偏析组份的表面过量浓度将指数降低。比较图 3.4a 和 3.4b 很容易分辨这种效应。两图画的是 Au-Ag 体系在两个不同温度时 Ag 的表面过量。

方程 (15) 所表示的这种模型最人为的概念是单层近似，而实际上没有必要限制所有比顶部单层更深的层都具有体相组成。Williams 和 Nason 提出四层模型，即顶部四基的组成可与体相不

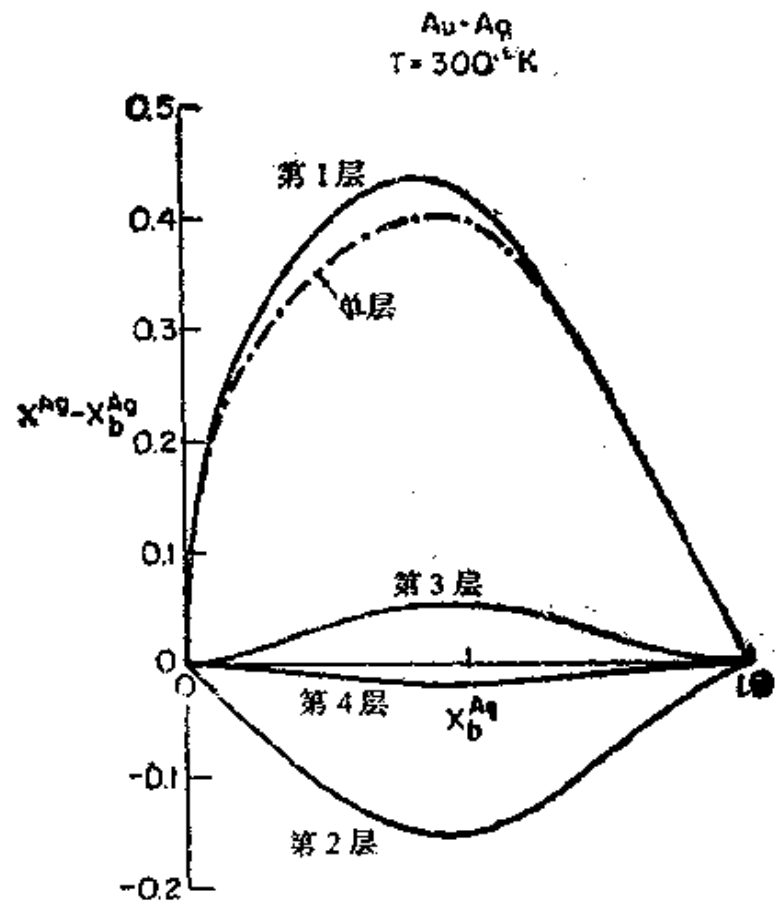


图 3.4a 300K 时, Ag 的表面过量同体相组成的函数关系

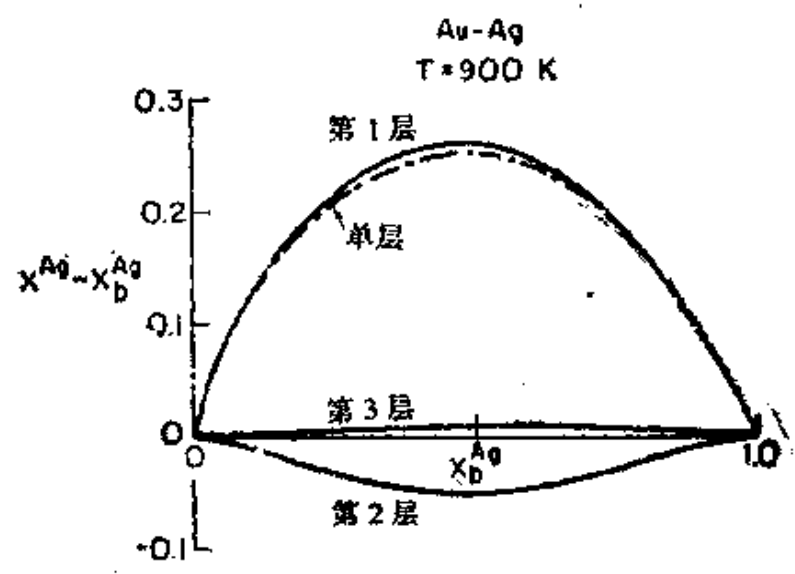


图 3.4b 900K 时, Ag 的表面过量同体相组成的函数关系

同，而第五层和更深的层就具有体相组成。推导所得的结果是四个层的表面组成与 T 、 Ω 、 $\Delta H_{\text{并}}$ 、 X^b 和晶体结构参数的四个联立方程。为了便于说明，图 3.4a, 3.4b 和 3.5 分别示出用这类型的计算对于 Au-Ag 体系和 Pb-In 液体体系的计算结果。用这种只考虑最邻近原子间的结合的模型，就象所预料的那样，表面富集随着进入表面的深度迅速减小。进而言之，若象在 Au-Ag 体系中， $\Omega < 0$ [方程 (14) 意味着不同原子间的相互吸引作用]，那么，在邻近层中有相反的富集，即 Ag 的富集发生在第一层，而 Ag 的减少发生在第二层。这代表合金的有序化倾向。对于 Pb-In 体系， $\Omega > 0$ ，相同原子间的吸引作用平均要比不同原子间的吸引作用大，其结果是最低表面能的组份 Pb 在表面形成簇。若 $\Omega = 0$ ，则偏析深度分布消失，而仅剩单层型的偏析类型。

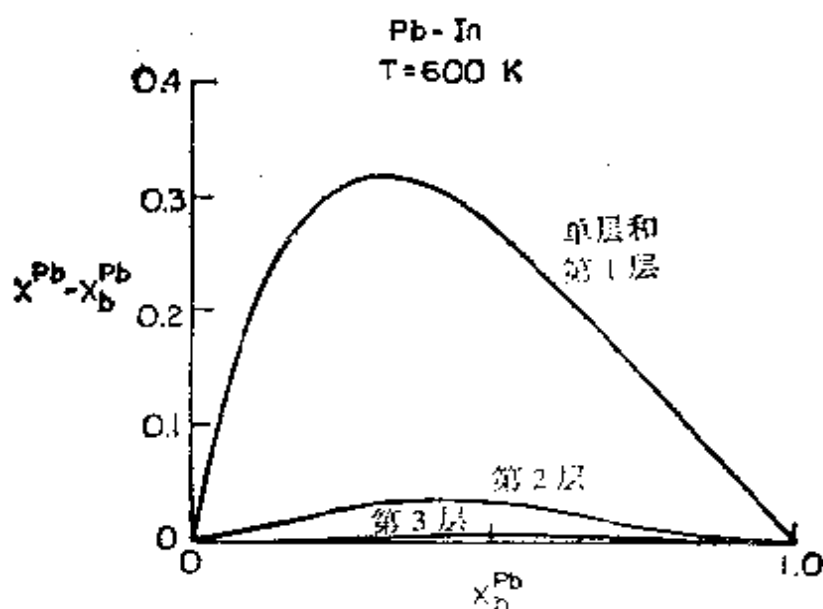


图3.5 600K时，pb的表面过量同体相组成的函数关系

虽然 Williams 在真空-固体界面上只考虑四层，用其它许多理论已能处理多达无限层。尽管在定义液相时，液体采取分层的准晶格模型，而模型的计算通常已用于固-液或液-气界面的规则溶

液。在这些情况中,液体一般被认为是半无限的 (seminfinite)。

固体表面存在不规则性——阶梯和组结,在这些部位,原子周围最邻近的原子数目比在面心立方固体(111)面上少。根据迄今已讨论过的热力学模型,这些部位表面偏析应该是不同的。这些表面的不规则性和在液体中的情况不同,它们在从晶体的成长到多相催化的各种表面现象中是很重要的。Burton 等人^[11]用规则溶液近似,并对在平面内最邻近原子的分数 l 和在平面下最邻近原子的分数 m 分别取适当的值,研究了这个问题。特殊部位的配位越低,偏析的倾向就越大。因此,在合金的微观原子簇中,偏析物种在边和角的部位要比在平台的部位更富集。

Burton 等人^[11]也研究过存在互溶区 ($\Omega > 0$) 的各种不同厚度的合金薄膜,这些膜足够薄,以至向表面的偏析引起体相组成的减少是不可忽略的。自从其它理论假定了一种无限厚的体相,这些体系第一次考虑计算了质量平衡。对于原子分数 50% 的 Au-Ni 合金,用适当参数计算的结果示于图 3.6。这些结果表明,除了两层薄膜之外的所有其它情况,在薄膜的两面都富集 Au。Au-Ni 体相相图在 $T_0 = 1000\text{K}$ 以下有一个互溶区。当 $T > T_0$ 时, Au 的偏析仅发生在表面区并随薄膜厚度的增加而逐渐接近体相组成的

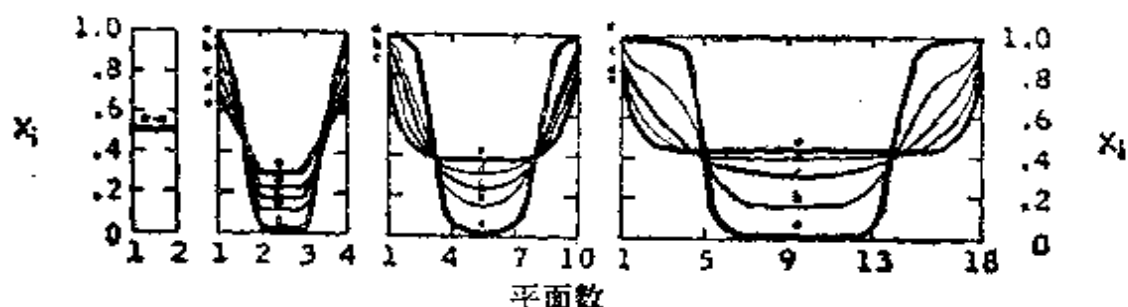


图 3.6 X_i 是原子分数为 50% (平均组成) 的 Ni-Au(111) 面薄膜的各平面组成的计算值。列出的是薄膜厚度从 2 到 18 个平面,各温度下的数据。互溶区的温度是 1100K。(根据 J. J. Burton 等人的结果,参考文献 11.)

核。当 $T < T_0$ 时, 薄膜呈现分离的相, 富 Au 的相聚集在表面, 而富 Ni 的相聚集在中心。

Sachtler 和 Jongpier^[12] 在解释 Cu-Ni 合金的实验结果时, 提出一种由一个相的外壳和另一个相的内壳的薄膜所组成的结构。他们的“樱桃”模型认为, 当温度 $T > T_0$ 时, 在薄膜同时沉积时, 两相将各自成核和生长。由于薄膜平衡, 比较容易扩散的物种将扩散涂在另一个相的微晶上。由于扩散速度一般随结合强度的减少而增加, 因而最终的“樱桃”模型的外壳便富集着那些通常也是更具有表面活性的, 更易扩散的物种。

至今所提到的那些理论, 认为偏析的推动力都是基于这样一种事实: 即表面是原子配位数有某种程度减少的区域。在固体中存在另一种偏析推动力, 即应力的减少。Mclean^[13] 指出, 与溶剂原子大小不同的溶质原子在晶格中会产生一种应力。在晶粒边界上存在着能够向这些原子提供更多空间的敞开位置。由于溶质迁移到这些位置, 可使应变能减少。Mclean 运用理想溶液模型, 得到与方程(11)一致的表示式, 只不过指数相中含有由于溶质位于晶粒边界和在体相内所引起的应变能的差值, 其表示式为

$$\frac{X_2^s}{X_1^s} = \frac{X_2^b}{X_1^b} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (16)$$

式中

$$Q = -\frac{24\pi KGr_1r_2(r_2-r_1)^2}{3Kr_1+4Gr_1} \quad (17)$$

式中 K 是溶质的本体切变模数, G 是溶剂的切变模数, r_1 和 r_2 分别为溶剂和溶质的合理半径。虽然原子半径也能很容易由结晶学数据获得, 但它经常是由原子的体积求得(Seitz 半径)。

要完整处理平衡表面的组成必须涉及将多组份规则溶液的总自由能进行极小值化^[8]。为此, 在计算中必须包括原子相互作用, 以及表面和溶质应变能的全部贡献。作为一级近似, 可用令偏析

热 $\Delta H_{\text{固}}$ 等于方程(15)和(17) 右边的指数部份的办法将所有这些效应合并到一个统一的公式:

$$\Delta H_{\text{固}} = (r_1 - r_2)a + \Omega(l + m)[(X_1^{\text{液}})^2 - (X_2^{\text{液}})^2] + \Omega l[(X_2^{\text{固}})^2 - (X_1^{\text{固}})^2] - \frac{24\pi KGr_1r_2(r_1 - r_2)^2}{3Kr_2 + 4Gr_1} \quad (18)$$

比表面熵项也应包括合金表面相互作用、表面力和应力的贡献。

§ 3.3 经验关联

Burton 和 Machin^[14] 提出一种鉴别二元合金体系偏析组份的定性方法。他们提出,对于稀的合金,固液平衡相图可以揭示在表面上哪一种组份是过量的。若固液分配系数小于 1 (即 $X_{\text{固}}/X_{\text{液}} < 1$), 则溶质就会偏析于表面; 若 $X_{\text{固}}/X_{\text{液}} > 1$, 则溶剂偏析于表面。这些情况示于图 3.7 和 3.8 中。他们指出表面和液相 (较低

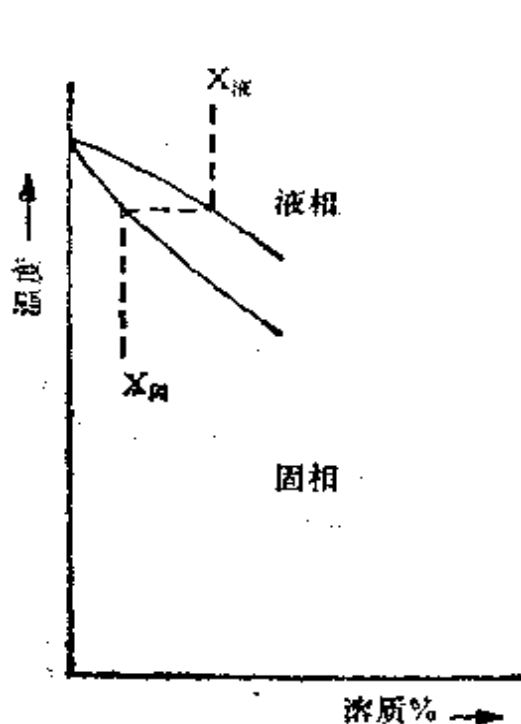


图 3.7 在稀固体溶液区,产生溶质偏析的相图特征(根据Burton 和 Machlin, 见参考文献 14)

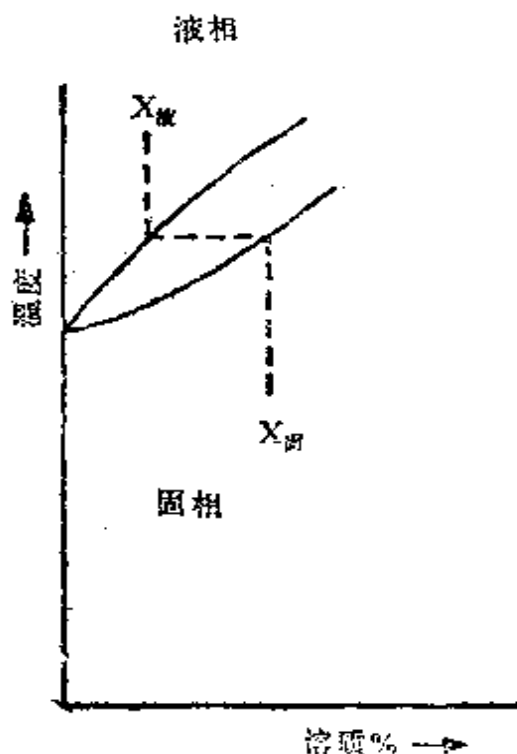


图 3.8 在稀固体溶液区,产生溶剂偏析的相图特征(根据Burton 和 Machlin, 见参考文献 14)

配位数及更倾向于无序化)之间的若干相似性,合理地说明了相图和偏析组份间的这种关联。虽然实验和他们基于相图的定性预测对许多体系的一致性是很好的,但仅在缺乏适当实验数据时才参考所提出的这种关联。

§ 3.4 如何测量表面组成

现在,定量的测量表面组成最常用的两种实验技术是俄歇电子能谱(AES)和离子散射谱(ISS)。这些技术已在第二章中较详细地描述过,在此我们仅复习那些与表面化学分析有关的性质。在该领域中的多数工作者认为,通常导出的模式中所得俄歇跃迁的正负峰之间的高度,与在双组份合金或其它多组份体系中产生电子跃迁元素的表面原子分数成正比。一般用纯组份作校正峰高的参考态。当另一个元素被一个有不同原子序数的元素取代时,由于改变电子背散射强度而出现的基体效应会使对绝对强度的测量解释不清。为避免这些困难,给出了元素的俄歇峰值比,并令其等于原子分数之比。这种方法可减小从合金到合金所产生的基体(matrix effects)效应的不确定性^[15]。

俄歇电子能谱可提供顶层到第七层的表面组成;为了获得最顶层的组成,必须减去在这些层下面的信号成份。如果为了精确地定量测定单层组成,特别是对较高能量(大于100 eV)的俄歇峰,这种处理会引起相当大的困难。离子散射谱是一种高度灵敏的探针,它检测的仅仅是那些最顶层的原子,并且能在原则上提供表面组成的真实测量值。由于这种原因,也可用离子散射谱校正俄歇峰的强度。离子散射方法的缺点是会逐渐刻蚀溅射分析的表面,因此,产生了解释实验的问题。为了克服这种困难,可用离子束对表面进行扫描,而取最小辐射破坏的数据,同时尽可能采用低离子流。图3.9给出用AES和ISS测定的Au-

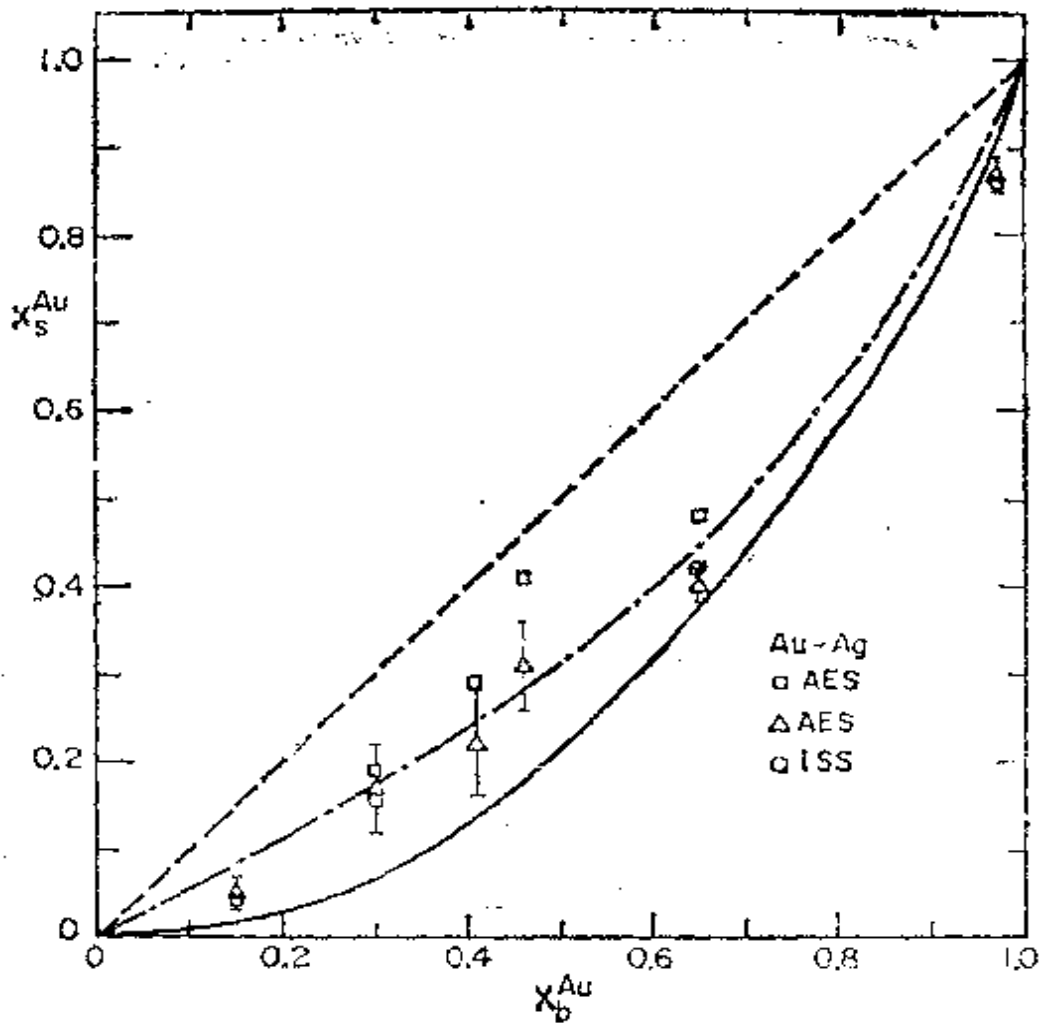


图 3.9 Au-Ag 合金的表面相图

Ag 体系中 Au 表面原子分数与本体原子分数的函数关系图, 这就是实验测得的表面相图。用这两种不同的表面灵敏技术测得的该规则溶液体系的表面组成是很一致的。实线表示用规则溶液模型计算的表面组成, 而虚线表示没有表面富集时应该得到的表面组成值。在这种情况下, 虽然表面明显富集 Ag, 但规则溶液模型对表面偏析的估计有些过高。

虽然用 AES 和 ISS 容易研究高电导率的样品, 但用它们研究绝缘表面则较困难。表面的充电可改变背散射电子的能量, 电导率不好会导致局部过热。由于不同于体相组成的表面组成与温度有

关(参看方程(5)),就可能引起分析和解释上的困难。可以采用辅助电子枪放电的各种方法来减少空间电荷的聚集;在切割很薄的样品背面使用金属箔,或把金属网放在样品上面,在有些情况下也可减少充电和热效应。

§ 3.5 实验数据及各种预言表面富集模型的关系

表 3.1 合金的表面组成:实验结果以及规则溶液模型和统一的规则溶液模型预言的结果

合金体系	相图类型	偏析组份		
		预示的结果		实验结果
		规则溶液	统一的规则溶液	
Ag-Pd ¹⁻⁴	简单	Ag	Ag	Ag
Ag-Au ⁵⁻⁸	简单	Ag	Ag	Ag
Au-Pd ^{3, 10}	简单	Au	Au	Au
Ni-Pd ¹¹	简单	Pd	Pd	Pd
Fe-Cr ¹²	低温度相	Cr	Cr	Cr
Au-Cu ¹³⁻¹⁸	低一温度有序相	Cu	Au	Au, 无偏析或Cu(决定于组成)
Cu-Ni ¹⁹⁻²⁴	低一温度互溶区	Cu	Cu	Cu
Au-Ni ^{25, 26}	互溶区	Au	Au	Au
Au-Pt ^{27, 28}	互溶区	Au	Au	Au
Pb-In ^{29, 40}	中间相	Pb	Pb	Pb
Au-In ⁴¹	复杂	In	In	In
Al-Cu ^{42, 43}	复杂	Al	Al	Al
Pt-Sn ^{44, 45}	复杂	Sn	Sn	Sn
Fe-Sn ⁴⁶	复杂	Sn	Sn	Sn
Au-Sn ⁴⁷	复杂	Sn	Sn	Sn

对双组份合金体系已获得大量的实验数据, 其中许多服从规则溶液模型, 因此, 这种表面富集类似于从方程(15)计算所得的结果。实际上细致的 AES 和 ISS 研究表面, 可由规则溶液或统一的规则溶液模型预示相同组份的表面偏析。表 3.1 列出了一些研究过的体系, 由实验观测到的和由理论预言到的偏析成份。其一致性确实是令人满意的。用统一的规则溶液模型(方程(18))对所有这些体系的偏析热都能计算^[8], 并可与实验测得的 ΔH_s 进行比较, 其一致性也是令人满意的。应该注意, 表明定性关系的, Burton-Machlin 平衡相图^[14]也能很好预示哪个元素最可能偏析到表面。因此, 对显示规则溶液行为的双组份合金体系似乎有可靠方法预言表面组成。

1. R. Bouwman, G. H. M. Lippits, and W. M. H. Sachtler, J. Catal. 25, 350 (1972).
2. K. Christmann and G. Ertl, Surf. Sci. 33, 254 (1972).
3. B. J. Wood and H. Wise, Surf. Sci. 52, 151 (1975).
4. H. J. Mathieu and D. H. Landolt, Surf. Sci. 52, 228 (1975).
5. S. H. Overbury and G. A. Somorjai, Surf. Sci. 55, 209 (1976).
6. S. C. Fain and J. M. McDavid, Phys. Rev. B9, 5099 (1974).
7. G. C. Nelson, J. Vac. Sci. Technol. 13, 512 (1976).
8. W. Farber and P. Braun, Vak.-Tech. 23, 239 (1974).
9. W. Farber, G. Betz, and P. Braun, Nucl. Instr. Meth. 132, 351, (1976).
10. A. Jablonski, S. H. Overbury, and G. A. Somorjai, Surf. Sci. 65, 578 (1977).
11. C. T. H. Stoddart, R. L. Moss, and D. Pope, Surf. Sci. 53, 241 (1975).
12. C. Leygraf, G. Hultquist, and S. Ekelund, Surf. Sci. 46, 157 (1974).
13. P. Palmberg and T. N. Rhodin, J. Appl. Phys. 39, 2425

(1968).

14. H. C. Potter and J. M. Blakely, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 635 (1975).
15. V. S. Sundarem, R. S. Alben, and W. D. Robertson, *Surf. Sci.* **46**, 653 (1974).
16. W. Farber and P. Braun, *Surf. Sci.* **41**, 195 (1974).
17. R. A. Van Santen, L. H. Toneman, and R. Bouwman, *Surf. Sci.* **47**, 64 (1975).
18. J. M. McDavid and S. C. Fain, *Surf. Sci.* **52**, 161 (1975).
19. W. M. H. Sachtler and G. J. H. Dorgelo, *J. Catal.* **4**, 654 (1965).
20. L. Filford, F. Muller, and O. Kubaschewski, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **73**, 601 (1969).
21. D. T. Qunto, V. S. Sundarem, and W. D. Robertson, *Surf. Sci.* **28**, 504 (1971).
22. G. Ertl and J. Küppers, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 929 (1971).
23. G. Ertl and J. Küppers, *Surf. Sci.* **24**, 104 (1971).
24. K. Nakayama, M. Ono, and H. Shimizu, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 749 (1972).
25. Y. Takasu and H. Shimizu, *J. Catal.* **29**, 479 (1973).
26. M. L. Tarng and G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.* **42**, 2449 (1971).
27. M. Ono, Y. Takasu, K. Nakayama, and T. Yamashina, *Surf. Sci.* **26**, 313 (1971).
28. H. Shimizu, M. Ono, and K. Nakayama, *Surf. Sci.* **36**, 817 (1973).
29. Y. Takasu, H. Konno, and T. Yamashina, *Surf. Sci.* **45**, 321 (1974).
30. C. R. Helms, *J. Catal.* **36**, 114 (1975).
31. C. R. Helms and K. Y. Yu, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 276 (1975).
32. H. H. Brongersma and T. M. Buck, *Surf. Sci.* **53**, 649

(1975).

33. C.R. Helms, K. Y. Yu, and W.E. Spicer, *Surf. Sci.* **52**, 217 (1975).
34. J.J. Burton and E. Hyman, *J. Catal.* **37**, 114 (1975).
35. F.L. Williams and M. Boudart, *J. Catal.* **30**, 438 (1973).
36. J.J. Burton, C.R. Helms, and R.S. Polizzotti, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 204 (1976).
37. R. Bouwman and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **19**, 127 (1970).
38. F.J. Luijckers, R.P. Delsing, and W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* **33**, 316 (1974).
39. S. Berglund and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **59**, 5537 (1973).
40. N.J. Chou, S.K. Lahiri, R. Hammer and K.L. Komarek, *J. Chem. Phys.* **63**, 2758 (1975).
41. S. Thomas, *Appl. Phys. Lett.* **24**, 1 (1974).
42. J. Ferrante, *ACTA Metall.* **19**, 743 (1971).
43. J. Ferrante, *Scripta Metall.* **5**, 1129 (1971).
44. R. Bouwman, L.J. Toneman, and A.A. Holscher, *Surf. Sci.* **35**, 8 (1973).
45. R. Bouwman and P. Biloen, *Surf. Sci.* **41**, 348 (1974).
46. M.P. Seah, *Surf. Sci.* **40**, 595 (1973).
47. S.H. Overbury and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **66**, 3181 (1977).

§ 3.6 复杂相图体系的表面组成: Au-Sn 体系

至今研究过的大多数多组份体系, 都是服从规则溶液模型的双组份合金。问题在于, 类似的热力学论证是否能够用于也能形成高结合能化合物的复杂相图体系以预示它们的表面组成。Au-Sn 体系是这种类型合金的一个恰当的例子^[16]。

Sn 的表面自由能比 Au 的小得多(在接近它们的熔点时, Sn

是 $685\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$, Au 是 $1400\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$)^[17,18], 基于此, 可以预料 Sn 将偏析到表面。此外, 纯 Sn 和纯 Au 之间原子大小有相当大的差别, 以致也可以预料到应力效应在一些情况中会导致偏析。图 3.10 给出的体相相图表明这种体系的复杂体相行为, 在组成为 50% Au 原子和纯 Au 之间至少形成三个不同的相。其中每一个相的体相结构均已经过很好地分析鉴定。 δ 相是一个具有很强的有序相, 有六角形结构类型(B8, 与 NiAs 的构型相同), 它存在于组成为 50% Au 原子的很窄范围内。 ζ 相是简单六方紧密堆积晶格(a_3 , 与 Mg 的构型相同), Au 和 Sn 无规则分布在晶格中。这个相是在组成为 83.5% 和 89% 的 Au 原子之间形成。初始的 α 相

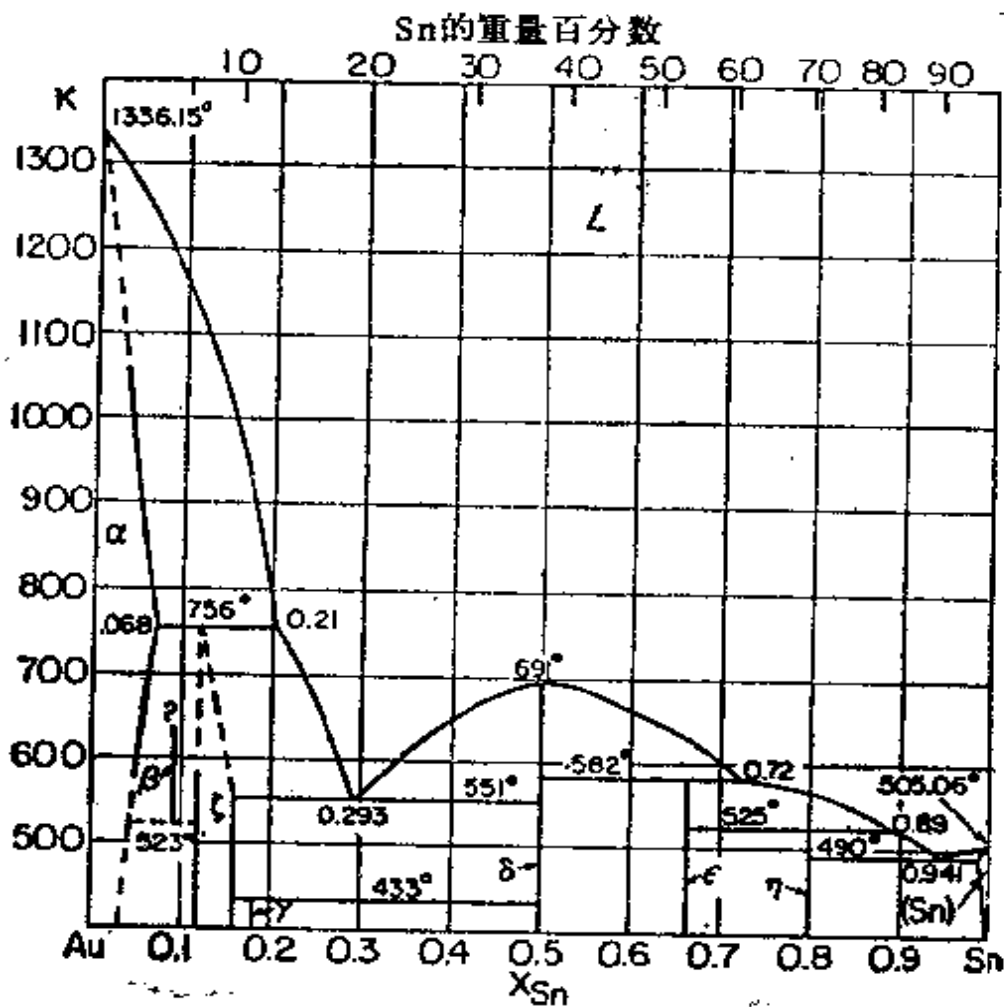


图 3.10 Au-Sn 体相相图

是简单面心立方 Au 晶格, 溶质 Sn 相间地混于其中, Sn 在 Au 中的最大溶解度是 7% 的 Sn 原子。

随之而来的问题是: 是否存在组份之一向一个相的合金表面如 δ , ζ 或 α 相合金表面的偏析作用? 如果存在, 那为什么会发生这种偏析作用? 能到什么程度? 若有两个相存在, 可否用杠杆原理予料在表面存在的两个相的量? 在表面上是否存在使一个相涂盖表面的相重新分布?

为了回答上述问题, 制备并用 Auger 电子能谱研究了组成范围从 50%—99% Au 原子的合金。现在让我们来讨论各相的表面组成。

§ 3. 6. 1 δ 相(50% Au 原子)

Auger 数据似乎表明, 这种合金的表面组成和体相组成是一致的。因为纯 Sn 有较低的表面能, 可以预料 Sn 将会偏析到表面上, 故上述结果乍看起来似乎奇怪。这种矛盾可由考虑 δ 相合金的体相结构来解释。这种合金直到熔点有序性也是非常强的。若表面偏析一旦发生, 这种有序性必定被 Au 原子和 Sn 原子的交换所破坏。那么, 对于这种合金, 有序的晶格足够稳定, 以致它在能量上似乎比表面偏析所引起的无序状态更为有利。

Bouwman^[19]等人的工作, 研究了有如 δ 相 Au-Sn 合金一样结构的 Pt-Sn 合金的表面组成, 并观测到 Sn 向表面的偏析作用。显然对这种合金, Sn 偏析到表面的倾向大到足以引起无序化。对于 Au-Cu 体系, 能在约为 25%、50% 和 75% Au 原子时形成有序的化合物, 这种长程的有序是弱的, 而且足以使其在到达熔点之前受到破坏。Fain 和 McDavid^[20]发现了 Au 的表面偏析, 而且相信对于体相组成范围很大的薄膜, 这种组份具有较低的表面能。

定量地比较合金保持有序化的倾向和发生偏析的倾向, 可望

能够预言这些结果。可以预料偏析的推动力是与两个纯组份表面能之差或与它们的升华热之差有关。合金的有序化倾向应与合金的混合热 ΔH_m 有关,或更确切的说,是与 $\Omega = \frac{\Delta H_m}{X_1^A X_2^B}$ 有关,其中 X_1^A 和 X_2^B 是合金两个组份的本体原子分数。因此,在预言是否发生偏析时可用比率 $\frac{|H_{\#}^A - H_{\#}^B|}{|\Omega|}$ 。对于在表面上保持有序的 Au-Sn 体系,其比率为 1.05。对于 Pt-Sn 体系,在 298K 时的混合热为 $-58.6 \text{ KJ/mol}^{[21]}$,其比率值为 1.13,这个较大的比率表明, Pt-Sn 合金的偏析倾向稍大于 Au-Sn 合金,这与实验结果一致。

上述讨论显然看出,在更复杂相图的情况,合金中不相同原子对间的结合强度对预言表面偏析是重要的。可以从合金的混合热得到关于这效应的定性知识,但是,还必须做很多的理论和实验工作才能充份了解这种效应。

§ 3.6.2 ζ 相 (86.7% Au 原子)

对于 ζ 相合金,与 δ 相合金相反,在体相中不存在长程的有序化,所有晶格不论是被 Au 或 Sn 占据都是等价的。对这种合金,其 $\frac{|H_{\#}^A - H_{\#}^B|}{|\Omega|}$ 的数值在 273 K 时是 2.07—2.21 范围之内,它比 Au-Sn 和 Pt-Sn 的 δ 相合金的大。在这种情况下,可以预料 Sn 容易偏析到合金表面。关于这种样品的俄歇强度数据,与在表面单层中只有 43% Au 原子的结果是一致的。应该指出,这一组成在体相相图中不存在,而可以认为该层是一特殊表面相。因此,用各种表面灵敏技术(例如低能电子衍射)研究这种表面结构是有价值的。

引起这种偏析可能有两种推动力。第一,与纯 Au 比较,纯 Sn 的表面张力较低;第二,由于 Sn 定域在最邻近距离 (2.91Å)

比纯 Sn 的最邻近距离(3.01Å)小的晶格内,所以晶格应力效应也可能是重要的。Sn 偏析到只有很少最邻近原子且能缓解这种应力的表面上。任何预言合金表面组成的理论必须考虑这两种效应。

§ 3.6.3 α 相

这种合金相的 Auger 数据表明 Sn 有了强烈的表面偏析的作用。这里偏析的推动力又可能是部份地由于 Sn 有较低的表面自由能。然而,在这种情况下,或许更重要的推动力是大的 Sn 原子取代地溶解到 Au 晶格中使晶格应力得以缓解。Burton 的相图关联也可预言这种合金相中 Sn 的偏析。

§ 3.6.4 表面相图

用这些数据构成表面相图是有价值的。由于有很多变数,所以二元合金的表面相图可能颇为复杂。若不只是最顶部的单层有与本体不同的组成,则每一层就需要一个变数。此外,这些组成也许依赖于晶面,无疑地要依赖于温度,至少在宽的温度范围内是如此。由于实验数据得自多晶样品,对 Au-Ag 体系用单层近似,表面单层组成将是平均晶面的组成。因而,表面相图就变为 $X_{Au}^s(X_{Au}^b, T)$ 图。图 3.11 是 Au-Sn 体系^[5,6]表面相图的定温区部分。温度沿垂直于该图平面的 y 轴变化;按 x 轴方向给出的是体相结构,而且是由图 3.12 的体相相图单线切割得到的。完整的体相相图包括在 xy 平面内。图中划出了温度为 150°C 时作为本体组成函数的沿 z 轴标示的表面单层组成。

在体相组成 $X_{Au}^b = 0.50$ 和 $X_{Au}^b = 0.835$ 之间,单层表面存在两个相,由于它们来自有确定本体结构的 δ 相和 ζ 相,所以分别记为 δ_s 和 ζ_s 。点划线表示出两相共存,每一个表面相有其自己的表

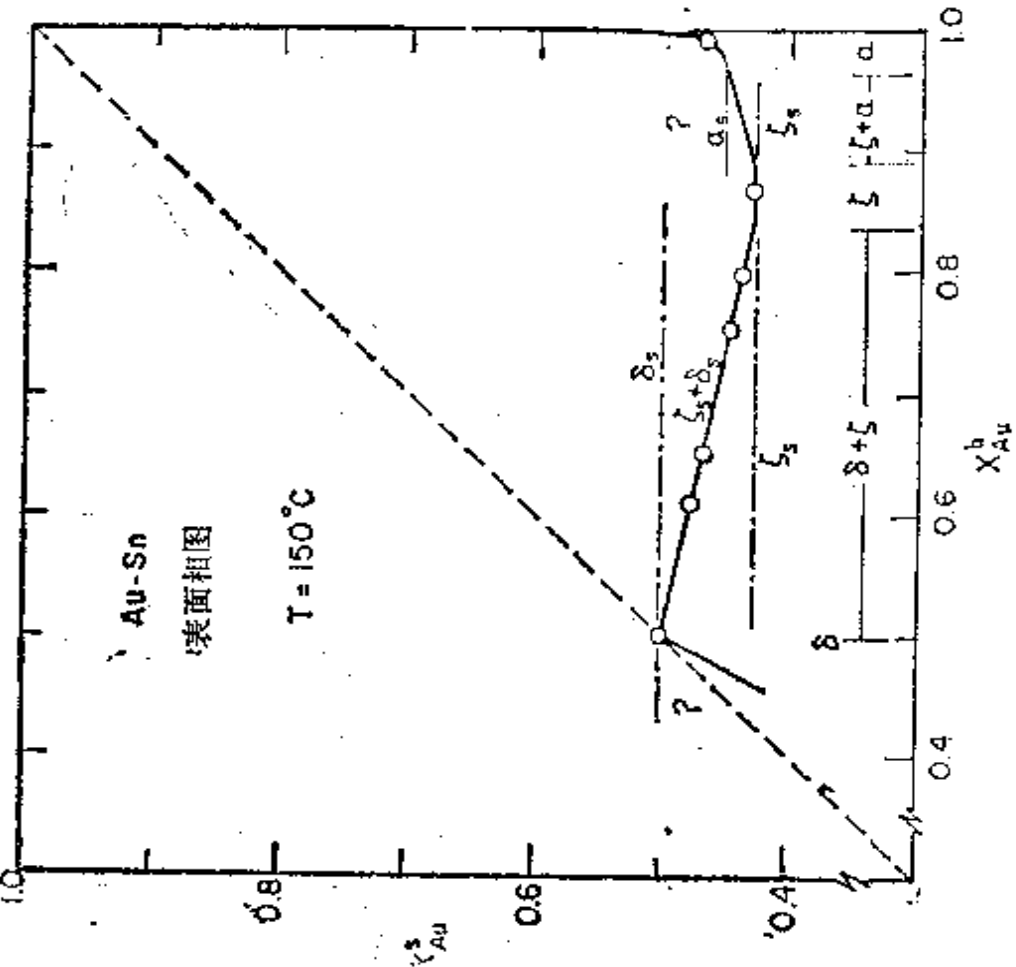


图 3.11 Au-Sn 体系定温表面相图的一部分

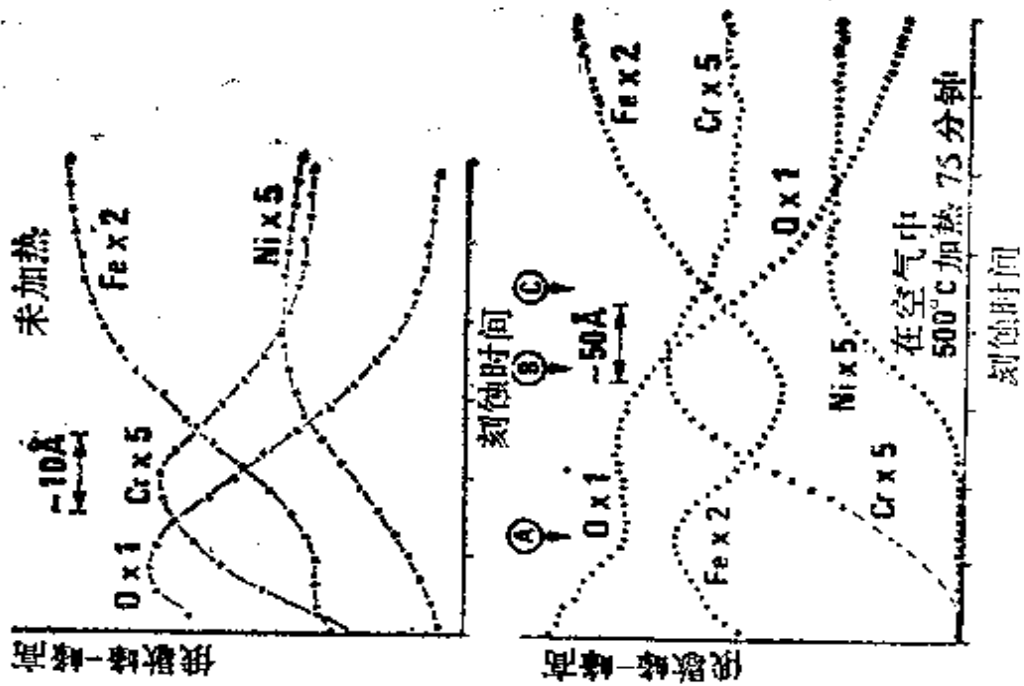


图 3.12 未处理的和在 500°C 加热 75 分钟的 304 号不锈钢的组成-深度分布图

面组成，其数值在整个体相组成范围内不变。两相边界的实对角线绘出表面的平均组成，这说明表面两相区同样服从杠杆规则。在测得合金组成为 86.7% Au 原子的窄的 β 相区，表面组成是常数。在 α 相区组成则是变化的。

这个相图以简洁的方式总结了实验测得的 Au-Sn 体系的表面组成^[15]。对于较简单的体系如 Au-Ag 和 Au-Cu，已做出这种表面相图。将来获得更多的关于不同表面相的结构、组成和温度依赖关系的信息时，表面相图无疑会变得更加普遍和得到改善。

从规则溶液模型和复杂的二元合金体系的研究，得到可以控制表面组成的三种物理参数。它们是：(1) 合金的混合热 ΔH_m ，它反映两种组份之间化学键的强度；(2) 纯组份的相对表面张力；(3) 由于几种组份原子大小不匹配所引起的晶格应变能。与根据表面张力差或应变能项引起的表面偏析所导致的总表面自由能减少相比， ΔH_m 的较大负值会使近似体相的组成稳定在表面。相反，与表面张力和应变能项相比， ΔH_m 的小的相对值，会使表面组成与体相的化学计量组成有所不同。比率 $\frac{|\Delta H_{\beta(1)} - \Delta H_{\beta(2)}|}{|\Omega|}$ ，其中 $\Omega = \frac{\Delta H_m}{X_1^b X_2^b}$ 是规则溶液参数，可用来预言在某合金中是否发生表面偏析。从研究 Pt-Sn 和 Au-Sn 体系可知，若这个比率为 1 或大于 1，则发生表面偏析；对于比 1 小的比率，不发生表面偏析。

在生成热大的化合物表面层中，常常可以观测到小的，但化学上有意义的化学计量的偏离。离子固体(碱金属卤化物和 LiH)呈现出一种离子的过量^[22]。化合物半导体以及氧化物，当加热升高温度时，显示出可检测到的非化学计量性质(在第四章讨论)。或许表面上大的缺位浓度最重要的一个结果是形成特殊氧化态。在 TiO_2 和 SrTiO_3 表面层中大浓度的 Ti^{3+} 似乎是稳定的^[23,24]，事

实证明, 在 Al_2O_3 晶体表面上存在着 Al^+ 或 Al^{2+} 形式的氧化态离子^[25]。这些氧化态仅稳定在表面环境中, 并且有独特的化学的和电的性质。

§ 3.7 双金属原子簇

对于多组份体系的小粒子, 发生一种有趣的现象。在很小粒子限度内, 所有粒子都定域在表面上(分散度 = 表面原子数/总原子数 = 1), 表面和体相之间组成的任何变化都应消失。然而, 有证据表明, 会形成与体相相图很不相同的表面体系。在固态中溶解度很小的双金体系, 如 Ru-Cu 和 Ir-Au, 当小粒子析出, 其分散度 = 1 时, 则变为互溶, 并形成固体溶液^[27]。研究高度分散的多组份体系的电子结构、热力学性质和化学性质, 是表面科学一个活跃的研究领域。

§ 3.8 环境条件对表面组成的影响

至此, 我们讨论了与蒸气处在平衡时, 或在超高真空中建立了清洁表面-体相平衡的多组份体系的表面组成。然而, 在大多数情况, 表面被常与表面原子形成强化学键的那些吸附物的单层所覆盖。在某些情况, 固-气相的相互作用能够显著的改变表面组成。例如, 吸附在 Ag-Pd 合金表面上的 CO 能与 Pd 形成较强的化学键。当清洁表面富集 Ag 时, CO 的存在使 Pd 被吸引到表面, Pd 以表面扩散的方式到达表面而形成强的羰基键^[28]。当被吸附的 CO 除去后, 表面组成则恢复到原来 Ag 富集的状态。当然, 非挥发性的吸附质如碳或硫, 只要它们与多组份体系各组份的成键能力不同, 对表面组成也有类似的影响。

因此, 吸附质应看作是多组份体系的添加组份。强相互作用的吸附质使双组份体系变为三组份体系。所以, 表面组成可显著

地随周围环境的改变而变化。现用一些实例对此加以说明,在图 3.12 中给出 304 号不锈钢的深度-组成分布图。其中一个样品在空气中 500°C 加热 75 分钟,而另一个样品则没有经过深度氧化处理。这些样品是逐层地用离子溅射法喷上去的,在溅射获得深度组成分布图的过程中,用 AES 监测其组成。接近表面区能富集 Cr 的 304 号钢,它的顶部 10 层似乎是由氧化铬组成的。氧化后,铁迁移到表面,在顶部 5--6 个原子层内主要变为铁的氧化物,而在接近表面区再也检测不到 Cr 的氧化物了。

固体的机械性能、脆性和断裂的传播等显著地依赖于表面组成。这些研究表明,当环境条件从还原环境变为氧化环境时,表面组成以及结构钢(structural steels)的机械性能可产生强烈的变化。

参考文献

1. S. Overbury and G. A. Somorjai, *Discussions of the Faraday Soc.* **60**, 279 (1975).
2. J. Sinfelt, *Science* **195** (4279), 641 (1977).
3. J. Blakely, *Mater. Sci. Cen. Rep.* 2891, Cornell University, Ithaca, N. Y., 1977.
4. G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York, 1961, p. 161.
5. J. Blakely and J. Shelton, *Surface Physics of Materials*, vol. I, Academic Press, New York, 1975, p. 199.
6. A. Jablonski, *Adv. Colloid Interface Sci.* **8**, 213 (1977).
7. S. Overbury, P. Bertrand, and G. A. Somorjai, *Chem. Rev.* **75**(5), 550 (1975).
8. P. Wynblatt and R. Ku, *Surf. Sci.* **65**, 520 (1977).
9. P. Hultgren et al., *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1973.

10. F. L. Williams and D. Nason, *Surf. Sci.* **45**, 377 (1974).
11. J. J. Burton, E. Hyman, and D. A. Fedak, *J. Catal.* **37**, 106 (1975).
12. W. M. H. Sachtler and R. Jongpier, *J. Catal.* **4**, 665 (1965).
13. D. McLean, *Grain Boundaries in Metals*, Oxford University Press, London, 1957.
14. J. J. Burton and E. S. Machlin, *Phys. Rev. Lett* **37**, 1433 (1976).
15. S. H. Overbury, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley, 1976 pp 73-78.
16. *Ibid.*, pp. 116-176.
17. E. D. Greenhill and S. R. McDonald, *Nature* **171**, 37 (1953).
18. J. S. Vermaak and D. K. Wilsdorf, *J. Phys. Chem* **72**, 4150 (1968).
19. R. Bouwman, G. H. M. Lippits, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **25**, 350 (1972).
20. S. C. Fain and J. M. McDavid, *Bull. Am. Phys. Soc.* **19**, 357 (1974).
21. R. Bouwman, L. H. Toneman, and A. A. Holscher, *Surf. Sci.* **35**, 8 (1973).
22. T. E. Gallon, I. A. Higginbotham, M. Prutton, and H. Tokutaka, *Surf. Sci.* **21**, 224 (1970).
23. G. A. Somorjai, Y. W. Chung, and W. J. Lo, *Surf. Sci.* **64**, 588 (1977).
24. W. J. Lo, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev.* **B17**, 4942(1978).
25. T. M. French and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **74**, 2489 (1970).
26. J. Sinfelt, *Science* **195** (4279), 643 (1977).
27. *Ibid.*, p. 645.
28. R. Bouwman, G. H. M. Lippits, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **25**, 350 (1972).

(魏途 译)

第四章 洁净表面的结构

§ 4.1 表面结晶学研究的结果

固体表面结构的不均匀性及组成的差异，使各种类型的表面研究大大地复杂化了，所以我们必须选取不大复杂的表面进行研究。为了研究表面结构，我们可以从单原子固体的一个单晶面开始，在这种有序的表面上大多数原子都处于同样的平衡位置上。该表面应当是洁净的，否则吸附质或杂质会影响原子在衬底表面上的定位。然后系统地引入表面不规则因素如吸附原子、台阶和纽结，并研究它们的原子结构。最后就可以扩展到研究洁净的双原子和多原子固体表面了。这里，非化学计量表面的组成如若变化会增加结构的复杂性。当用这种方法测定了许多洁净的单原子和多原子固体晶面原子表面结构后，就应能推断出由所有这些晶面构成的小颗粒或多晶箔的原子表面结构的完整物理图象。用从洁净晶面上得到的结构信息做为参考态，我们就能够研究各种类型吸附质的结构和化学键。

本章讨论目前所了解的洁净固体表面的原子结构。首先，回顾我们对最简单的最均一的同种原子固体的原子表面结构已知道些什么？随后讨论多种原子固体低密勒指数表面的表面结构。然后，讨论分子固体的表面结构，继而讨论结构上更复杂的高密勒指数面的表面结构。这些高密勒指数表面具有各种各样的表面不规则性。最后，讨论由于表面固态反应所形成的化合物的表面结构以及表面上发生的相转变。

现有有关洁净固体表面结构的信息，大部分来自低能电子衍射的研究。所以，我们的讨论将主要集中在这种技术所得到的结果。用低能电子衍射及表面结晶学能够测定表面发生的若干重要结构变化^[1]，这些变化是：

1. 弛豫。表面原子为寻求新的平衡位置，改变第一层和第二层原子或离子的层间距。通常可观测到收缩；在理论上，也可能发生膨胀，但表面结晶学尚未测出膨胀现象。第一层原子移向第二层的这种弛豫作用，改变键角但不影响最邻近的原子数(配位数)或表面原子的旋转对称性。因此，表面原胞保持与“理想”表面结构原胞相同，所谓“理想”表面原胞是由体相 X—射线原胞投影到表面上得到的。

2. 重构。表面原子寻求新的平衡位置，不仅改变键角，而且也改变旋转对称性及最邻近的原子数。在这种情况下，表面原胞变得与体相 X—射线原胞投影所预示的结构不同。这种重构的表面，在很宽的温度范围内可保持不变，也可能随表面温度改变而再次重构。

3. 由于表面组成的变化所造成的弛豫或重构，多种原子固体的表面组成可能与体相有很大区别。表面化学计量的变化能引起表面原子的弛豫。而且当表面组成变化时，新的氧化态可能在表面层中稳定下来。这种新的氧化态原子比其它表面原子不是小些就是大些，所以能引起重构。

在讨论显示这些表面结构变化的各种例子之前，我们复述一下用于区别不同类型表面结构的标记法。

§ 4.2 由衍射图型转换为表面结构；低密勒指数晶面的标记法

LEED 衍射图型表示表面的倒易晶格。为了获得真实空间表

面结构，必须将衍射图型转变成真实空间。本节中我们会了解如何进行这种转换。首先要给出衬底的倒易晶格与真实晶格之间的关系；然后，讨论如何从 LEED 图型分析确定吸附质的表面结构。

衍射图型或倒易晶格具有平移周期性，可由矢量 T^* 表示，有如下形式：

$$T^* = n^* a^* + m^* b^* \quad (1)$$

其中， n^* 和 m^* 是整数， a^* 和 b^* 是倒易原胞矢量， T^* 与真实晶格的平移晶格矢量 T 有关

$$T = na + mb \quad (2)$$

其中， n 和 m 是整数， a 和 b 是素表面格子矢量。倒易原胞矢量 a^* 和 b^* 与真实空间原胞矢量 a 和 b 之间的关系，可用下式表示：

$$a^* = \frac{b \times z}{a \cdot b \times z} \quad (3a)$$

$$b^* = \frac{z \times a}{a \cdot b \times z} \quad (3b)$$

其中， z 是表面法向矢量。图 4.1 示出二维六角晶格的倒易矢量与真实空间矢量之间的关系。

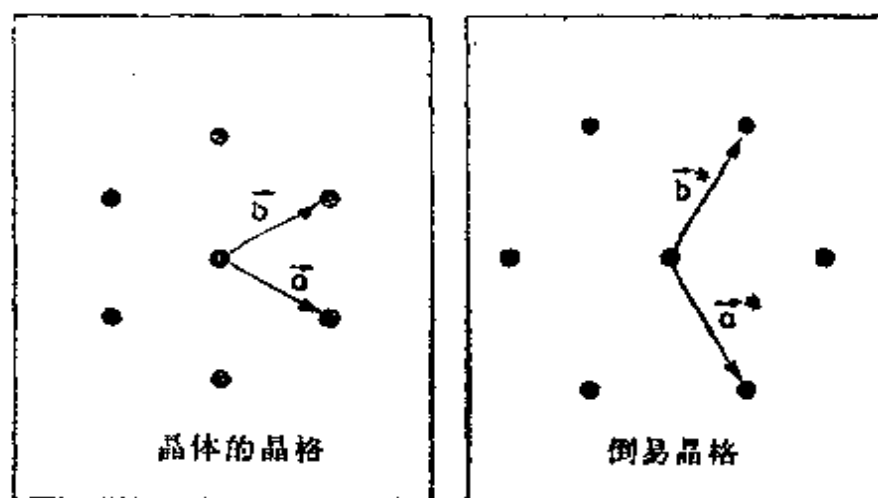


图 4.1 二维六角晶格的真实空间矢量 a 和 b 及倒易空间矢量 a^* 和 b^*



图 4.2 洁净 Pt(111)表面及吸有有序吸附质的相应表面的 LEED 衍射图型。这两种衍射图型,其入射束的能量为 68eV

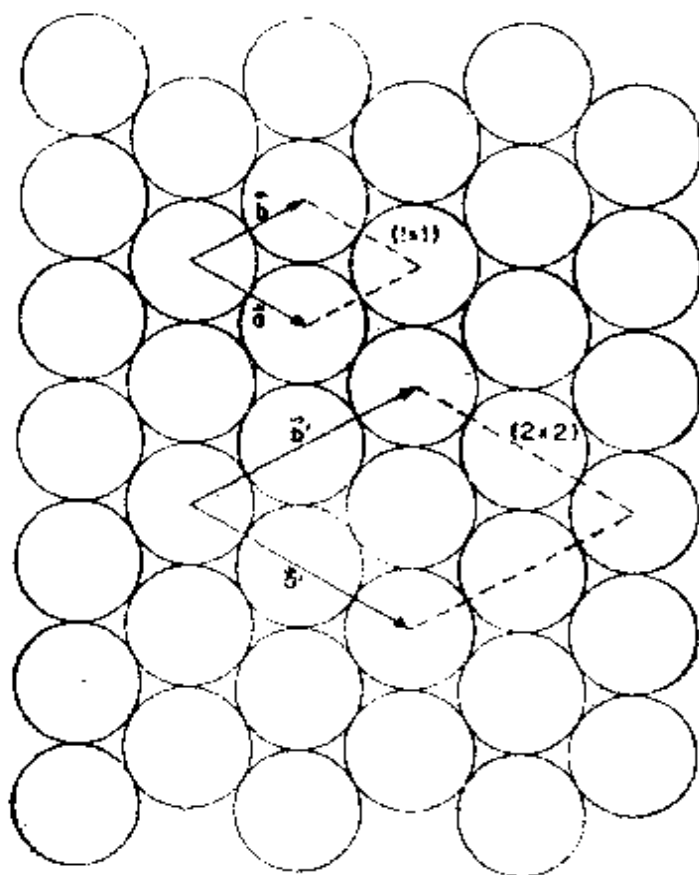


图 4.3 Pt(111)-(1×1)和 Pt(111)-(2×2)表面结构的真实空间原胞

洁净表面的重构或气体在表面上的吸附，通常会导致出现新表面周期性而使衍射图型改变。图 4.2 表明了这种变化，它是洁净的 Pt(111) 表面的衍射图型及吸附了一有序层吸附质后所形成的衍射图型。图 4.3 示出产生图 4.2 衍射图型的原胞，这些原胞是叠加在 Pt(111) 表面模型上的，但没有给出任何关于吸附质分子在这个单元格子里的定位情况和相对于衬底原子位置的信息。这种信息只能从分析衍射斑点的强度获得。

为从图 4.2 的衍射图型转换成图 4.3 的表面结构，需将吸附质表面倒易格子与衬底倒易格子关联起来。可由对衍射图进行目测的方法来做到这点，这种方法不考虑斑点强度的差别，只考虑衍射束的位置。

一般情况下，可由下列方程给出吸附质倒易格子与衬底倒易格子的关系：

$$\mathbf{a}^{*'} = m_{11}^* \mathbf{a}^* + m_{12}^* \mathbf{b}^* \quad (4a)$$

$$\mathbf{b}^{*'} = m_{21}^* \mathbf{a}^* + m_{22}^* \mathbf{b}^* \quad (4b)$$

其中， $\mathbf{a}^{*'}$ 和 $\mathbf{b}^{*'}$ 是吸附质素倒易格子矢量。系数 m_{11}^* , m_{12}^* , m_{21}^* 和 m_{22}^* 构成 M^* 矩阵：

$$M^* = \begin{pmatrix} m_{11}^* & m_{12}^* \\ m_{21}^* & m_{22}^* \end{pmatrix}$$

真实空间里，吸附质格子与衬底格子由下述方程关联：

$$\mathbf{a}' = m_{11} \mathbf{a} + m_{12} \mathbf{b} \quad (5a)$$

$$\mathbf{b}' = m_{21} \mathbf{a} + m_{22} \mathbf{b} \quad (5b)$$

其中， \mathbf{a}' 和 \mathbf{b}' 是吸附质素格子矢量。系数 m_{11} , m_{12} , m_{21} 和 m_{22} 构成 M 矩阵：

$$M = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix}$$

M 和 M^* 两个矩阵的系数由下列方程关联：

$$m_{11} = \frac{m_{22}^*}{m_{11}^* m_{22}^* - m_{21}^* m_{12}^*} \quad (6a)$$

$$m_{12} = \frac{-m_{21}^*}{m_{11}^* m_{22}^* - m_{21}^* m_{12}^*} \quad (6b)$$

$$m_{21} = \frac{-m_{12}^*}{m_{11}^* m_{22}^* - m_{21}^* m_{12}^*} \quad (6c)$$

$$m_{22} = \frac{m_{11}^*}{m_{11}^* m_{22}^* - m_{21}^* m_{12}^*} \quad (6d)$$

因此,若已知 M 和 M^* 中的一个,就很容易计算出另一个。在 LEED 实验中, M^* 是由衍射图型的目测法确定的,而后变换成 M ,由 M 确定真实空间的表面结构。

对 Pt(111) 面上有序吸附的状况,由目测图 4.2 的 LEED 衍射图型得到:

$$M^* = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 \\ 0 & 1/2 \end{pmatrix}$$

采用方程式(6a)—(6d),可得 M 矩阵为:

$$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

正如图 4.3 所描绘的那样, $\mathbf{a}' = 2\mathbf{a}$, $\mathbf{b}' = 2\mathbf{b}$ 。

标记表面结构除了矩阵法之外,也用 Wood 首先提出的另一种方法^[2]。然而矩阵法可用于任何体系,Wood 标记法则只有当吸附质矢量 \mathbf{a}' 和 \mathbf{b}' 间夹角与衬底矢量 \mathbf{a} 和 \mathbf{b} 间夹角相同的情况下才能使用。假如满足这个条件,该表面结构就可用 $p(n \times m)R\phi^\circ$ 或 $c(n \times m)R\phi^\circ$ 的普遍形式标记,究竟用那种形式,取决于素原胞还是带心原胞。在 Wood 标记法中,吸附质原胞与衬底单位格子由标度因子 n 和 m 关联,其中

$$|\mathbf{a}'| = n|\mathbf{a}| \quad (7a)$$

$$|\mathbf{b}'| = m|\mathbf{b}| \quad (7b)$$

$R\phi^\circ$ 表示吸附质单位格子相对衬底单位格子旋转 ϕ° 角。当 $\phi=0$ 时, $R\phi^\circ$ 的标记就省略掉。故图 4.3 的表面结构标记为 $p(2\times 2)$ 或简化为 (2×2) 。整个体系的标记涉及与衬底类型, 吸附质所形成的表面结构以及吸附质。图 4.3 所表示的 $\text{Pt}-\text{C}_2\text{H}_2$ 吸附体系按矩阵标记法应标记为 $\text{Pt}(111)-\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}-\text{C}_2\text{H}_2$, 而按 Wood 标记法则标记为 $\text{Pt}(111)-p(2\times 2)-\text{C}_2\text{H}_2$ 。Wood 标记法用得更为普遍些, 而矩阵标记法一般只用于吸附质矢量间夹角不同于衬底矢量间夹角的体系。

图 4.4 和图 4.5 给出吸附质的原胞是有心的一个实例。图 4.4 所示的衍射图型是由洁净的 $\text{Rh}(100)$ 面和暴露于氧气后的 $\text{Rh}(100)$ 面得来的。由目测法可知

$$M^* = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ 1/2 & 1/2 \end{pmatrix}$$

再从(6a)---(6d)式可得

$$M = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$$

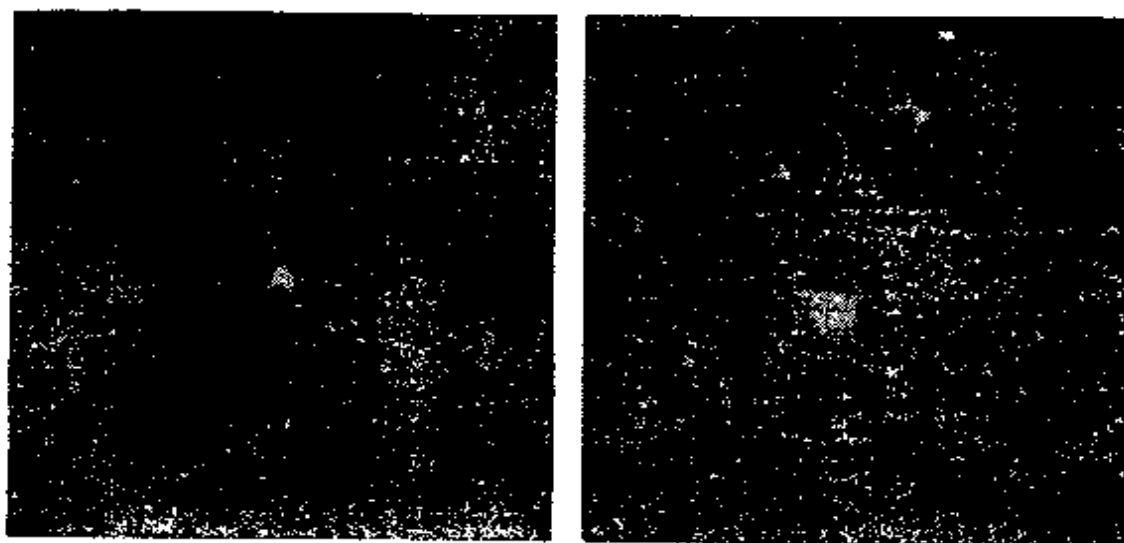


图 4.4 (a) 洁净 $\text{Rh}(100)$ 在 74eV 时的 LEED 图型, (b) 覆盖有氧的 $\text{Rh}(100)$ 在 85eV 时的 LEED 图型

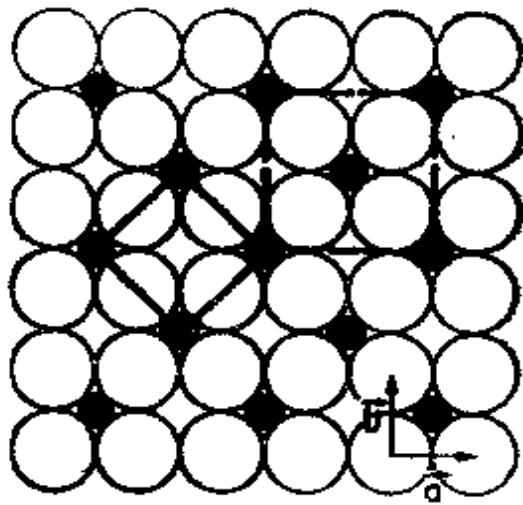


图 4.5 在 Rh(100)表面上, $(2 \times 2)R45^\circ-0$ (实线)和 $c(2 \times 2)-0$ (虚线)的真实空间原胞

M 定出吸附质的素原胞,已在图 4.5 中用实线画出。这种原胞用 Wood 标记法记为 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 。因为图 4.5 中用点线画出的带心原胞也是吸附质原胞,所以标记这种结构的另一种方式应为 $c(2 \times 2)$ 。整个体系可标记为 $\text{Rh}(100)-\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}-0$, $\text{Rh}(100)-\sqrt{2} \times \sqrt{2}R45^\circ-0$, 或 $\text{Rh}(100)-c(2 \times 2)-0$ 。在这三种标记中,只有前两种与含氧表面结构的素原胞相关。

面心立方、体心立方以及六角紧密堆积晶体结构的低密勒指数表面结构见图 4.6。不重构的表面可由体相 X-射线原胞在该表面上的投影预示出具有哪种表面原胞,这种原胞用 Wood 标记法标记为 $p(1 \times 1)$,其中 p 代表“素”的意思(与 c 相反, c 表示带心),按更普遍的矩阵标记法,相同的表面单位格子应标记为 $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 。表 4.1 列出了用矩阵和 Wood 两种方法标记的几种常见的低密勒指数面的表面结构。

表 4.1 在低密勒指数晶面上各种超晶格的 Wood 标记法和矩阵标记法

衬底	上层原胞	
	Wood标记法	矩阵标记法
fcc(100), bcc(100)	$p(1 \times 1)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$e(2 \times 2) = (\sqrt{2} \times \sqrt{2})R_{45^\circ}$	$\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$
	$p(2 \times 1)$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$p(1 \times 2)$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$
	$p(2 \times 2)$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$
	$(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R_{45^\circ}$	$\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$
fcc(111) (基矢间角 60°)	$p(2 \times 1)$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$p(2 \times 2)$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$
	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R_{30^\circ}$	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$
fcc(110)	$p(2 \times 1)$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$p(3 \times 1)$	$\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$
	$c(2 \times 2)$	$\begin{pmatrix} 1 & -1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$
bcc(110)	$p(2 \times 1)$	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$

§ 4.3 洁净低密勒指数金属表面的表面结构

采用 LEED 束详细的强度分析法,广泛地研究了各种金属表面。实际上,金属表面的研究为 LEED 多重散射理论提供了实验根据并为表面结晶学奠定了坚实的基础。

表 4.2 列出了一些经表面结晶学研究过的固体的洁净表面结

表 4.2 表面结构学对洁净表面研究的结果

单原子固体表面	表面键长弛豫(%)	方 法	参考文献	备 注
fcc(111)				
Ag(111)	0	LEED, LEED	2, 3	
Al(111)	-1.5 ± 1.5	LEED	1	
	-1[-3]	LEED和Fourier变换	1e	常规测到重构
Au(111)	0	LEED	2b	
Co(111)	0	LEED	4	高温相
Cu(111)	-1.3--0	LEED	5	
Ir(111)	-0.8	Fourie 变换	6	
Ni(111)	0	LEED	7	
Pt(111)	0	LEED和平均化 LEED和LEED	8 9	
Rh(111)	-0.3±0.6	MEIS, HEIS	10	
hcp(0001)		LEED	11	
Be(0001)	0	LEED	12	
Cd(0001)	0	LEED	13	
Co(000)	0	LEED	4	低温相
Ti(0001)	~0.5	LEED	14	
Zn(0001)	-0.5	LEED和平均化	15	
bcc(110)				
Fe(110)	0	LEED	16	

续表

Na(110)	0	LEED	17
W(110)	0	LEED 和平均化	18
		LEED	19
fcc(100)			
Ag(100)	0	LEED	22
Al(100)	0	LEED	1b, 13, 20
	0	MEED 和 LEED	21
Au(100)	0	LEED	23
Co(100)	-1.5	LEED	24
Cu(100)	0	LEED	5a, 25, 26
	0	LEED 和平均化	27
Ni(100)	0	LEED 和 Fourier 变换	1c
	0	LEED	7a, 7c, 28
	0	LEED 和 Fourier 变换	1e
Pt(100)	0	LEED	29
Rh(100)	0	LEED	30
Xe	0	LEED	31
bcc(100)•			
Fe(100)	-0.7---0.5	LEED	32
Mo	-4	LEED	33
W(100)	-2---4	LEED	19, 34
	0---2.5	HEIS	35
(100)c(2×2)	-6	LEED	36

洁净时收缩较少

亚稳表面

低温重构——邻接的顶层钨原子行交

错^c

fcc(110)						
Ag(110)	-2--3	LEED	39			
	-6--10	LEED和Fourier变换	37			
Al(110)	-3--4.5	LEED	20			
	-9--15	LEED和Fourier变换	37			
		MEED	21			
		模型计算	38			
Ir(110)	-2	LEED	40			缺行重构,有时第二层原子被挤到旁边去。
(2×1)						
(110)	-2.5	LEED	41			四分之一单层任意排布的O阻碍着重构。
(1×1)						
Ni(110)	-1.5	LEED	7a, 28			
	-1.2	LEED和Fourier变换	37			
	-1.2	MEIS	42			
	0.3	MEIS	42			
Rh(110)	-0.9	LEED	43			任意排布的O占有 $\frac{1}{3}$ 单层
bcc(111)						
Fe(111)	-1.5	LEED	44			
fcc(311)						
Cu(311)	-1	LEED	45			
化合物表面						
CoO(111)	-5	LEED	46			NaCl结构,端基O的极性面——顶层收缩-5%(-15%)
GaAs(100)	0	LEED	47			端基为As的体相结构;无弛豫。

续表

(110)	-2.5 -3.6	LEED (模型计算)	48 49	顶端分别为交替排在表面内外的 Ga 和 As 原子的閃锌矿结构。(键长基本不变, 按投影角 27° 交替。Ga 和 As 的背向键分别收缩 -2.5% 和 -3.6%。
(110) + (1×1)As	0	LEED	47a	衬底未弛豫的体相结构。As 被束缚到表面 Ga 上, 如同体相一样(键角可能有小的变化)。
MgO(100)	0	LEED	50	±5% 以内未弛豫的体相 NaCl 结构。
MoS ₂ (0001)	-1.6 -3	LEED	51	二、三半面层之间解理的层状化合物; 顶端收缩 -1.6% (-4.7%); 第一范德瓦耳空间收缩 (-3%)。
Na ₂ O(111)	0	LEED	52	在两个 Na 层之时截止的氯化物结构, 无弛豫。
NbSc ₂ (0001)	-0.6 -1.4	LEED	51	类似于 MoS ₂ (0001), 但顶端收缩 -0.2% (-0.6%); 第一范德瓦耳空间收缩 (-1.4%)。
NiO(100)	0	LEED	53	±5% 以内未弛豫的体相 NaCl 结构。
Si(111) ^a (1×1) ^b	-2	LEED 模型计算	54 55	顶端收缩 -2% (-15%) 的体相结构。
		参考文献	56a	顶端收缩 -1% (-6%) 的体相结构。
(111) ^c p(2×1)	-1	LEED	54	顶端收缩 -4% (-30%) 的体相结构。 顶端收缩 -1% (-8%), 皱折 ±3% (±22%); 第二层空间收缩 -10% (-10%)。

簇	56	定性的与上述情况相同, 但被折±10% (±50%), 无第二层空间收缩。
模型计算		
LEED	57	顶端双层倾向于成为一个平面 (石墨) 层, 被折并以(7×7)的周期与衬底吻合。
LEED	58--60	顶端原子成对 (Schlier-Farnsworth 模型) 并弹性的向下弛豫七层。
模型计算	61	
LEED	62	类似于 MoS ₂ , 但顶端收缩-1.7% (-5%); 第一范德瓦尔空间收缩 (-5%)。
	62	类似于 MoS ₂ , 但顶端膨胀 +1.7% (+5%); 第一范德瓦尔空间收缩 (-5%)。
TiSc ₂ (0001)	+1.7	
LEED	63	顶端收缩-3% (-25%), 截止于Zn且未重构的纤维锌矿结构。
ZnO(0001)	-3	
LEED	64--66	未重构的纤维锌矿结构, 顶端的 Zn 和 O 稍稍被拉入表面内。
(1010)	0	
LEED	67	类似 GaAs(110), 未重构的内锌矿结构。
ZnSe(110)	-2.5	
LEED	49a	定性的与上述情况相同。
模型计算		

构, 标明了最上层原子的位置是保持不变(像体相那样)还是呈现弛豫或重构。

参考文献

1. (a) D. S. Boudreaux and V. Hoffstein, *Phys. Rev.* **B3**, 2447 (1971); (b) D. W. Jepsen, P. M. Marcus, and F. Jona, *Phys. Rev.* **B6**, 3684 (1972); (c) A. E. Laramore and C. B. Duke, *Phys. Rev.* **B5**, 267 (1972); (d) M. R. Martin and G. A. Somorjai, *Phys. Rev.* **B7**, 3607 (1973); (e) D. L. Adams and U. Landman, *Phys. Rev.* **B15**, 3775 (1977).
2. (a) F. Forstmann, *Jap. J. Appl. Phys.*, Suppl 2, Pt 2; (b) F. Soria, J. L. Sacedon, P. M. Echenique, and D. Titterton, *Surf. Sci.* **68**, 448 (1977).
3. T. C. Ngoc, M. G. Lagally, and M. B. Webb. *Surf. Sci.* **35**, 117 (1973).
4. B. W. Lee, L. Alsenz, S. Ignatiev, and M. A. Van Hove, *Phys. Rev.* **B17**, 1510 (1978).
5. (a) G. E. Laramore, *Phys. Rev.* **B9**, 1304 (1974); (b) P. R. Watson, F. R. Shepherd, D. C. Frost, and K. A. R. Mitchell, *Surf. Sci.* **72**, 562 (1974).
6. C.-M. Chan, S. L. Cunningham, M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and S. P. Withrow, *Surf. Sci.* **66**, 294 (1977).
7. (a) J. E. Demuth, P. M. Marcus, and D. W. Jepsen, *Phys. Rev.* **B11**, 1460 (1975); (b) R. Feder, *Phys. Rev.* **B15**, 1751 (1977); (c) A. E. Laramore, *Phys. Rev.* **B8**, 515 (1973).
8. T. C. Ngoc, M. G. Lagally, and M. B. Webb. *Surf. Sci.* **35**, 117 (1973).
9. (a) L. L. Kesmodel and G. A. Somorjai, *Phys. Rev.* **B11**, 630 (1975); (b) L. L. Kesmodel, P. C. Stair, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **64**, 342 (1977).
10. (a) E. Bogh and I. Stensgaard, *Proc. 7th Int. Vac. Congr.*

- and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna, A-2757 (1977); (b) J. F. Vander Veen, R. G. Smeenk, and F.W. Saris, Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna, 2515 (1977).
11. D.C. Frost, K.A.R. Mitchell, F.Z. Shepherd, and P.R. Watson, Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna, A-2725 (1977).
 12. J.A. Strozier and R.O. Jones, Phys. Rev. B3, 3228 (1971).
 13. H.D. Shih, F. Jona, D.W. Jepsen, and P.M. Marcus. Commun, Phys. 1, 25 (1976).
 14. H.D. Shih, F. Jona, D.W. Jepsen, and P.M. Marcus, J. Phys. C9, 1405 (1976).
 15. W.N. Unertl and H.V. Thapliyal, J. Vac. Sci. Technol. 12, 263 (1975).
 16. R. Feder and G. Gafner. Surf. Sci. 57, 45 (1976).
 17. (a) S. Andersson, J.B. Pendry, and P.M. Echenique, Surf. Sci. 65, 539 (1977); (b) P.M. Echenique, J. Phys, C9, 3193 (1976).
 18. M.A. Lagally, J.C. Buchholz, and A.C. Wang, J. Vac. Sci. Technol. 12, 213 (1975).
 19. (a) R. Feder. Phys. Status Solidi B62, 135 (1974); (b) M.A. Van Hove and S.Y. Tong, Surf. Sci. 54, 91 (1976).
 20. R.H. Tait, S.Y. Tong, and T.N. Rhodin, Phys. Rev. Lett. 28, 553 (1972).
 21. N. Masud, C.G. Kinnuburgh, and J.B. Pendry, J. Phys. C10, 1 (1977).
 22. (a) D.W. Jepsen, P.M. Marcus, and F. Jona, Phys. Rev. B8, 5523 (1973); (b) W. Moritz, Doctoral thesis, University of Munich, 1976.
 23. R. Feder, Surf. Sci. 68, 229 (1977).
 24. M. Maglietta, E. Zanazzi, and F. Jona, Bull. Am. Phys. Soc. 22, 355 (1977).

25. (a) G. Capart, *Surf. Sci.* **26**, 429 (1971); (b) P. M. Marcus, D. W. Jepsen, and F. Jona, *Surf. Sci.* **31**, 180 (1972); (c) J. B. Pendry, *J. Phys. C* **4**, 2514 (1971).
26. J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic Press, London, 1474.
27. A. A. Klieman and J. M. Burkstrand, *Surf. Sci.* **50**, 493 (1975).
28. R. H. Tait, S. Y. Tong, and T. N. Rhodin, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 553 (1972).
29. R. Feder, *Surf. Sci.* **68**, 229 (1977).
30. K. A. R. Mitchell, F. R. Shepherd, P. R. Watson, and D. C. Frost, *Surf. Sci.* **72**, 562 (1978).
31. A. Ignatiev, J. B. Pendry, and T. N. Rhodin, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 129 (1971).
32. (a) R. Feder, *Phys. Status Solidi* **58**, K 137 (1973); (b) K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *J. Phys. C* **10**, 937 (1977).
33. (a) L. J. Clarke, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, A-2725 (1977); (b) T. E. Felter, R. A. Barker, and P. J. Estrup, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1138 (1977); (c) A. Ignatiev, F. Jona, H. D. Shih, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev.* **B11**, 4787 (1975).
34. (a) M. K. Dede, D. A. King, and F. S. Marsh, *Surf. Sci.* **68**, 457 (1977); (b) R. Feder, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 598 (1976); (c) R. Feder, *Surf. Sci.* **63**, 283 (1977); (d) J. Kirshner and R. Feder, *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* **2**, 557 (1978); (e) B. W. Lee, A. Ignatiev, S. Y. Tong, and M. A. Van Hove, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 291 (1977).
35. L. C. Feldman, R. L. Kauffman, R. J. Silverman, R. A. Suhr, and J. H. Barrett, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 38 (1977).
36. (a) R. A. Barker, P. J. Estrup, F. Jona, and P. M. Marcus,

- Solid State Commun 25, 375 (1978); (b) M. K. Debe and D. A. King, Phys. Rev. Lett. 39, 708 (1977); (c) M. K. Debe and D. A. King, J. Phys. C10, L303 (1977); (d) T. F. Feltner, R. A. Barker, and P. J. Estrup, Phys. Rev. Lett, 38, 1138 (1977).
37. C. -M. Chan, S. L. Cunningham, M. A. Van Hove, and W. H. Weinberg, Surf. Sci. 62, 1 (1977).
 38. M. W. Finnis and V. Heine, J. Phys. F4, 637 (1974).
 39. M. Maglietta, E. Zanazzi, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, J. Phys. C10, 3287 (1977).
 40. C. -M. Chan, S. L. Cunningham, K. L. Luke, M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and S. P. Withrow, Surf. Sci. 91, 440 (1980).
 41. C. -M. Chan, S. L. Cunningham, K. L. Luke, W. H. Weinberg, and S. P. Withrow, J. Vac. Sci. and Technol. 16, 642 (1979).
 42. J. F. Van Der Veen, R. A. Smeenk, R. M. Tromp, and F. W. Saris, Ned. Tijdschr, Vacuumtech. 2/3/4, 281 (1978).
 43. D. C. Frost, S. Hengrasmee, K. A. R. Mitchell, E. R. Shepherd, and P. R. Watson, Surf. Sci. 76, L585 (1978).
 44. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, Bull. Am. Phys. Soc. 22, 257 (1977).
 45. R. W. Streater, W. T. Moore, P. R. Watson, D. C. Frost, and K. A. R. Mitchell, Surf. Sci. 72, 744 (1978).
 46. A. Ignatiev, B. W. Lee, and M. A. Van Hove, Proc. 7th IVC and 3rd ICSS, Vienna (1977), p. 1733.
 47. (a) B. J. Mrstik, M. A. Van Hove, and S. Y. Tong, Bull. Am. Phys. Soc. 23, 391 (1978); (b) S. Y. Tong, M. A. Van Hove, and B. J. Mrstik, Proc. 7th IVC and 3rd ICSS, Vienna (1977), p. 2407.
 48. (a) C. B. Duke, A. R. Lubinsky, B. W. Lee, and P. J. Mark, Vac. Sci. Technol. 13, 761 (1976); (b) A. R. Lubinsky, C.

- B. Duke, B.W. Lee, and P. Mark, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1058 (1976); (c) P. Mark, G. Cisneros, M. Bonn, A. Kahn, C. B. Duke, A. Paton, and A. R. Lubinsky, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 910 (1977); (d) S. Y. Tong, A. R. Lubinsky, B. J. Mrstik, and M. A. Van Hove, *Phys. Rev.* **B17**, 3303 (1978).
49. (a) J. E. Rowe, S. B. Christman, and G. Margaritondo, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1471 (1975); (b) W. E. Spicer, P. W. Chye, P. E. Gregory, T. Sukegawa, and J. A. Babaloba, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 233 (1976); (c) J. R. Chelikowsky, S. G. Louis, and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B14**, 4724 (1976); (d) C. Calandra, F. Manghi, and C. M. Bertoni, *J. Phys.* **C10**, 1911 (1977); (e) E. J. Mele and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev.* **B17**, 1816 (1978); (f) D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1062 (1978).
50. (a) C. B. Kinniburgh, *J. Phys.* **C8**, 2382 (1975); (b) C. G. Kinniburgh, *J. Phys.* **C9**, 2695 (1976).
51. (a) B. J. Mrstik, R. Kaplan, T. L. Reinecke, M. Van Hove, and S. Y. Tong, *Phys. Rev.* **B15**, 897 (1977); (b) B. J. Mrstik, R. Kaplan, T. L. Reinecke, M. Van Hove, and S. Y. Tong, *Il Nuovo Cimento* **38b**, 387 (1977).
52. S. Andersson, J. B. Pendry, and P. M. Echenique, *Surf. Sci.* **65**, 539 (1977).
53. C. G. Kinniburgh and J. A. Walker, *Surf. Sci.* **63**, 274 (1977).
54. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1622 (1975).
55. L. C. Snyder and Z. Wasserman, *Surf. Sci.* **77**, 52 (1978).
56. (a) W. S. Verwoerd and I. J. Kok, *Ned. Tijdschr. Vacuumtech.* **2/3/4**, 303 (1978); (b) D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1062 (1978).
57. (a) J. D. Levine, S. H. McFarlane, and P. Mark, *Phys.*

- Rev. **B16**, 5415 (1977); (b) P. Mark, J. D. Levine, and S. H. McFarlane, Phys. Rev. Lett. **38**, 1408 (1977).
58. J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, Surf. Sci. **74**, 21 (1978).
59. (a) K. A. R. Mitchell and M. A. Van Hove, Surf. Sci. **75**, 147L (1978); (b) S. Y. Tong and A. L. Maldonado, Surf. Sci., **78**, 459 (1978).
60. S. Y. Tong, private communication.
61. J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, and D. R. Hamann, Phys. Rev. Lett. **35**, 729 (1975); Phys. Rev. **B14**, 588 (1976).
62. B. Lau, B. J. Mrstik, S. Y. Tong, and M. A. Van Hove, Phys. Rev. **B15**, 897 (1977).
63. C. B. Duke, and A. R. Lubinsky, Surf. Sci. **50**, 695 (1975).
64. C. B. Duke, A. R. Lubinsky, S. C. Chang, B. W. Lee, and P. Mark, Phys. Rev. **B15**, 4865 (1977).
65. C. B. Duke, A. R. Lubinsky, B. W. Lee, and P. Mark, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 761 (1976).
66. A. R. Lubinsky, C. B. Duke, S. C. Chang, B. W. Lee, and P. Mark, J. Vac. Sci. Technol. **13**, 189 (1976).
67. (a) C. B. Duke, A. R. Lubinsky, M. Bonn, G. Cisneros, and P. Mark, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 294 (1977); (b) P. Mark, G. Cisneros, M. Bonn, A. Kahn, C. B. Duke, A. Paton, and A. R. Lubinsky, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 910 (1977).

在热力学上最有利的表面是露在外面的原子作紧密堆积的表面(见图 4.6)。根据惯用的结晶学术语, 这些面是低密勒指数面(例如大家熟悉的面心立方晶格的 (100) 和 (111) 面和体心立方 (100) 面)。已发现许多洁净金属低密勒指数面的表面原胞通常都具有体相 X-射线原胞投影到表面上的那种结构, 用 (1×1) 表示, 而最上层的 z 轴间距与体相值相差不超过 5%。这类表面包括面

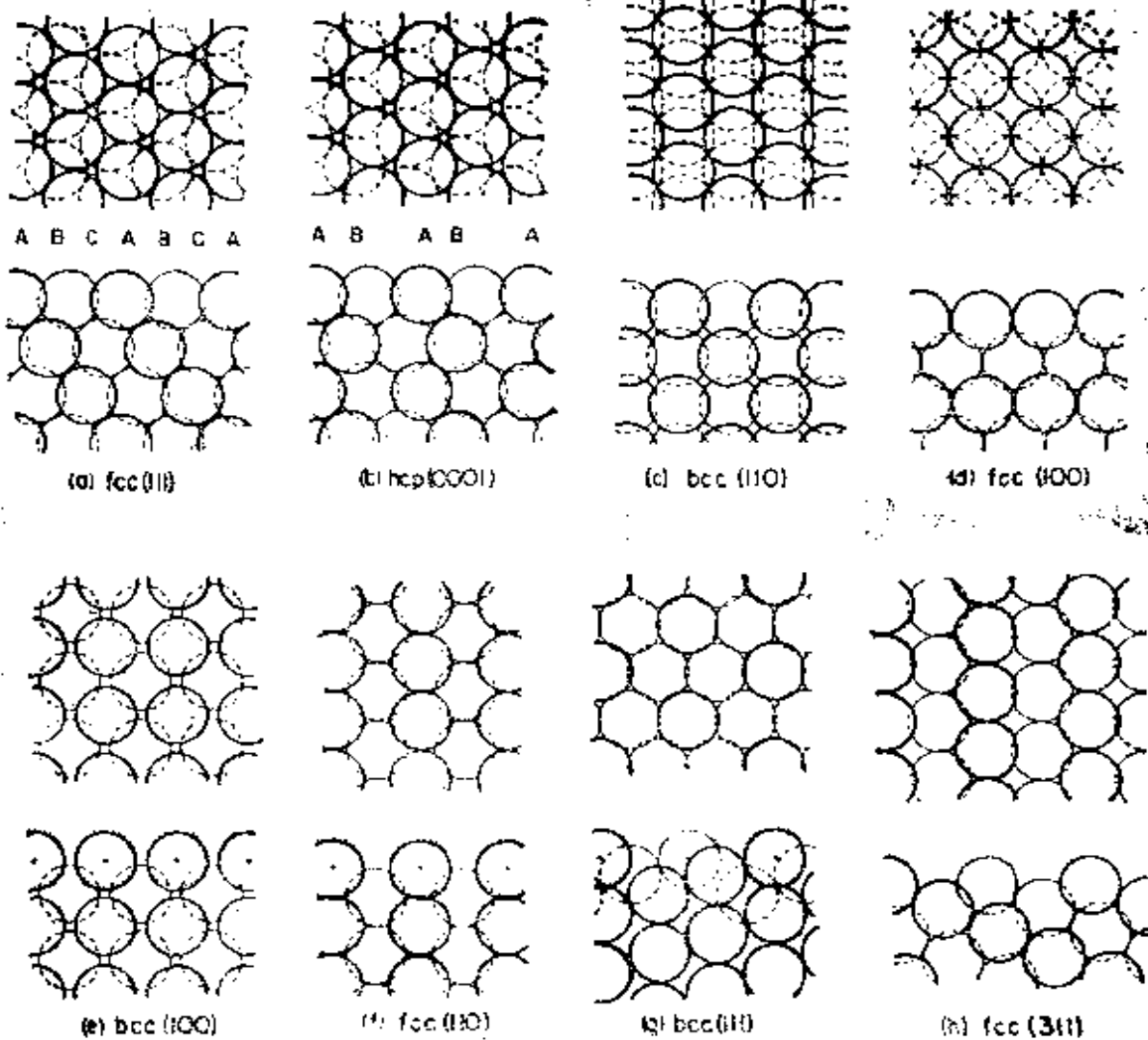


图 4.6 在各种纯净金属表面上原子的排列。从 a 到 h 的每一张图，上图和下图分别是俯视图和侧视图。细线画的原子在粗线画的原子后边，点线代表处在未弛豫位置(理想体相)的原子

心立方的铝^[2]、铂^[4]、镍和铈^[6]的(111)晶面及六方紧密堆积的镉^[7]、铍^[8]的(0001)晶面。

尽管保持了(1×1)表面原胞，但是，在 A(110)表面与体相相比，上层 z 轴间距却显现出 5—15% 的收缩^[9]，Mo(100) 表面收缩 11—12%^[10]，W(100) 表面收缩 6%^[11]。一般说来，原子相对堆积密度较小的晶面[如 fcc(110)，bcc(100)等]与该晶体的最

紧密堆积面比较,更容易发生弛豫,这与在形成堆积密度较小的表面过程中,需要失去较大数目的最邻近原子是一致的。在这些情况下,为使表面自由能减至最小,表面原子离开体相位置而重新定位是完全可能的。

关于收缩的物理或化学缘由,也能用不同的术语来解释。首先,可以设想电子云有使表面变平滑的趋势(恰如有一种电子气表面张力一样)从而产生静电力,这种静电力把原子拉向衬底。表面堆积密度愈小,这种效应应该愈强。第二,具有较少的邻近原子,两体间的排斥能较小,因此允许有较大的原子重叠并有利于形成更短的键。第三,对于表面原子,其成键电子从断键部分地移向非断键,所以增加了后者的电荷,因而缩小了键长。在离子晶体表面上,表面离子静电力的不对称性可以用来解释在CoO(111)^[12]上观测到类似键长收缩,而在MgO(100)^[13]及NiO(100)^[14]上观测不到收缩的差别。

吸附质附着于表面上所产生的现象与上述表面键长收缩的讨论是一致的。吸附质的存在能使变短了的键长再有规律地变长(有时会比体相值更大)。

更引人注目的是铱、铂和金的(100)和(110)面发生重构^[15-16],即二维表面原胞与终止于该平面的体相结构原胞不同。

理想的未重构的Ir,Pt和Au的(100)面具有正方形原子网络。然而,实验上用低能电子衍射可观测到表面重构作用,这种表面重构作用所产生的超晶格在一个方向上比其理想表面大约长五倍。Ir(100)的超晶格可更准确的标记为(5×1),而Pt(100)的超晶格可用矩阵标记法 $\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 14 \end{pmatrix}$ 来描述,对于Au(100)的超晶格标记为(5×20)。例如,图4.7表述了Pt(100)表面所显示的衍射图型。名义上的(1×1)表面产生的斑点占据正



图 4.7 在 Pt 的(100)晶面上(5×1)型表面结构在 124eV 条件下的衍射图型

方形的角,但在属于 $\begin{pmatrix} 5 & 1 \\ -1 & 14 \end{pmatrix}$ 超结构的畴之间,存在额外的或“分数级次”的斑点。这种大原胞可能是由比较小的原胞重叠而成,把这些小原胞合理地组合起来就产生了所谓的“重合”结构。

从 300 K 到熔点的温度区间内显现出同样明显的重构的(100)表面结构。尚未研究过 300 K 以下的这种结构。在各种吸附质(例如 W 或烯烃)存在下,在气体吸附不满一单层的很短时间内,该表面突然变回到类体相的四重旋转对称表面原胞结构。重新净化时,重构的表面又重现。这样就可能制备出介稳态(1×1)类体相表面结构的洁净表面,Pt 和 Ir(110)表面正是如此^[20,21]。先用氧离子轰击,然后小心的退火就可得到介稳态的(1×1)表面结

构。当将这种介稳态的表面加热到约 600 K，就又重新恢复其稳定重构的 (5×1) 表面结构。在原子密度最高、表面自由能最低的表面中，只报导过 Au(111)面有重构的迹象^[22]。今后的研究工作看来要进一步阐明电子结构、表面原子的配位数及其弛豫能力与重构之间的关系。

从 LEED 强度分析^[23]及衍射图型的激光模拟^[24]数据都说明这三种表面均有六角形的紧密堆积的顶层，它是以稍微不同的方式铺在正方格子的衬底上。对 Ir(100)来说，这种六角形的顶层以在单轴方向上收缩(相对于体相原子间距)约 2% 而叠合在五个原子间距的衬底上，其表面结构示於图 4.8。对 Pt(100)面来说，六角形的表层各向都收缩 2.5% 并旋转 0.67° 才能解释实验数据。而对于 Au(100)面，各向都收缩约 4% 但不用转角才最合理。此外，由于各顶层原子相对于正方格子衬底的不规则定位，使六角形顶

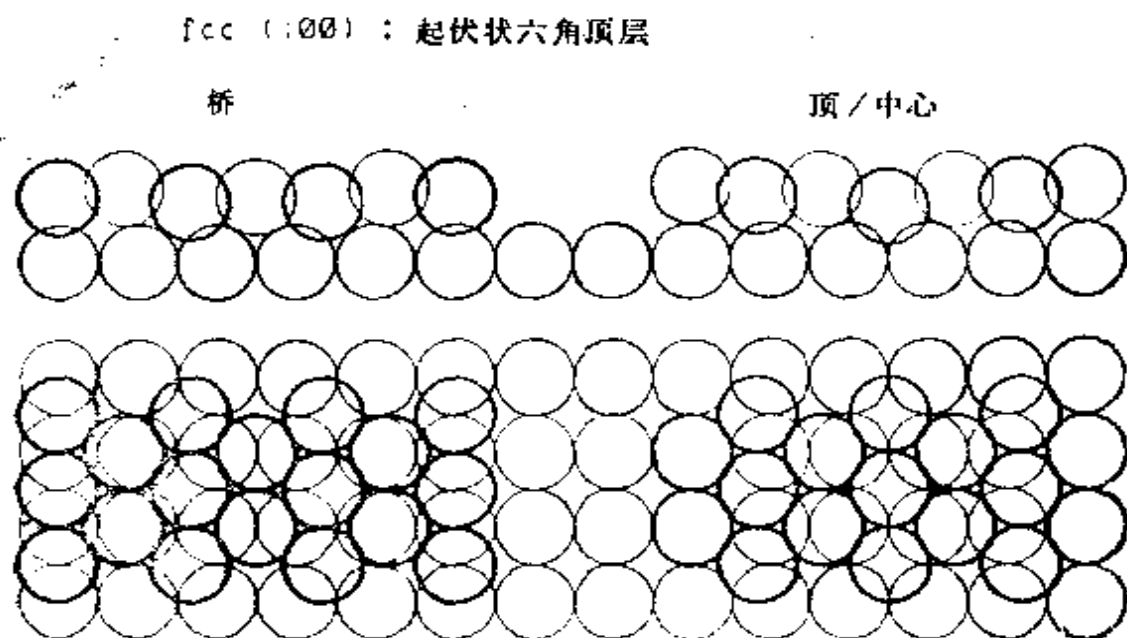
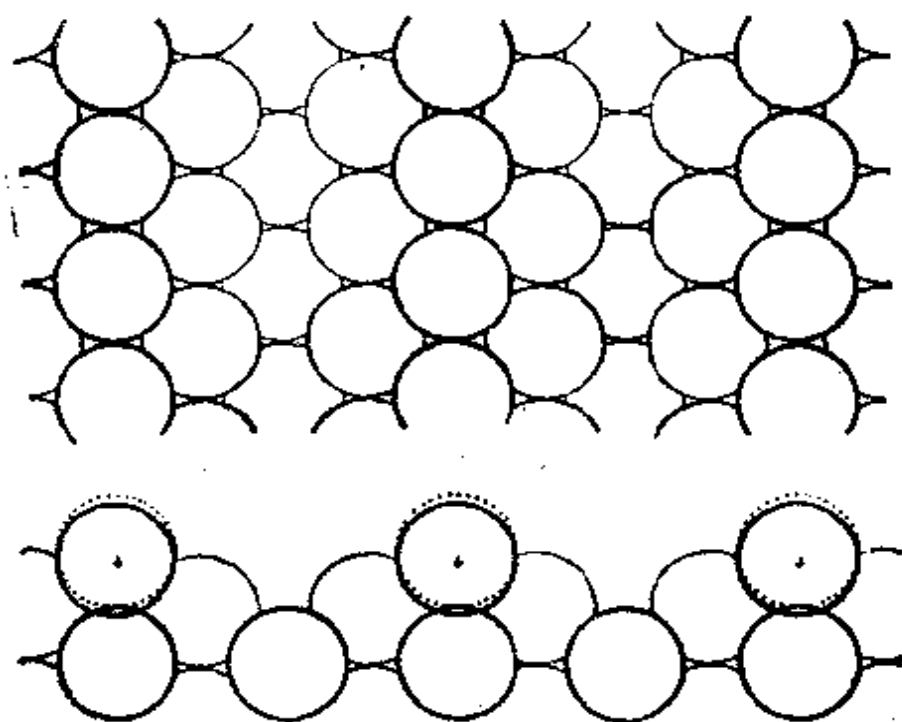


图 4.8 在重构的 Pt、Au 和 Ir(100)晶面上的原子排布
(俯视图和侧视图)

层大约起伏 0.5\AA 。值得注意的是，对金属表面重构作用的首次报导是在 1965 年^[15a]关于 Pt(100)-(5×1) 表面。在以后的几年里，对于日益频繁地揭示出来的这些结构到底是洁净表面的属性还是仅仅由于沾污所致，有很多争议。随着俄歇电子能谱的普遍应用，在大多数情况下，重构是洁净表面的属性这一点已愈来愈清楚了。但是，表面上下的杂质能显著影响这些洁净表面结构的热稳定性^[18]。

这些材料(Pt、Ir 和 Au)的(110)面常常显现出(2×1) 重构或更普遍的($n\times 1$)重构(例如在 Ir(110)面上当 $n=2, 3$ 或 4 时)，有时取整数 n 的统计分布值(如在 Au(110)面上， $n=2$ 占优势)。对这些重构作用已提出几种模型，而“缺行”(missing-row)模型在 Ir(110)(2×1)(见图 4.9) 及 Au(110)($n\times 1$) 的研究中似乎是最有希望的模型，其中 n 为任意数。在这种模型中^[26]，组建成一些



fcc (110) (2×1) 缺行

图 4.9 在缺行模型中重构的铱(110)晶面上的原子排布

六角密堆积(111)晶面的小面(注意与fcc(100)重构的类似性),这种结构与面心立方金属的(111)面一样在能量上是最有利的。

Mo和W的(100)晶面表现出另一种类型的重构,这种结构在低表面温度下才能检测到^[26]。在300 K时,这些晶面的原胞与体相的体心立方X-射线原胞在此表面上投影是相同的。冷却时,出现了衍射束强度随温度降低而增大的 $c(2 \times 2)$ 表面结构。升高温度时,吸附质能阻碍这种重构作用,如Au, Pt和Ir的(100)面就是这种情况^[26]。其洁净表面的低温重构是可逆的,而且随着温度的循环变化可以重现。这种现象的合理的机理可能是电荷密度波诱发了结构波,而这种结构波的波长与晶格常数有关(如W(100))或者无关系(如Mo(100))。

当氢的化学吸附量低于满覆盖度时,W(100) $c(2 \times 2)$ 表面结构没有明显的变化。有趣的是,室温下氢在未重构的W(100)表面上的化学吸附似乎会引起象用冷却法能得到的那种 $c(2 \times 2)$ 重构^[26a]。当氢已全部覆盖表面时,重构消失,而且W—W键长的收缩似乎也消失了^[27]。

对体心立方、面心立方或六角紧密堆积的其他固体材料做更多洁净晶面的研究,有可能揭示出这些低密勒指数金属表面在低温或高温时的重构作用。这些表面相转变的属性和原因目前尚不清楚。随着吸附质的吸附或脱附,容易发生结构转变(从介稳态到稳定态)表明在重构中可能有电子的跃迁。Brewer提出的并已成功预言了合金相图的化学键理论^[28,29],可以解释一些金属的表面重构作用。根据该理论,由金属原子形成固体时要把电子激发到束缚能较高,但未被占据的轨道中。虽需正的激发能,但负的晶格能对体系更有利,因为很多金属-金属键在形成时会降低体系的能量。但是与体相中的原子相比,表面原子周围最邻近原子较少。因此在对称性较低的表面环境中稳定的电子结构可能与体相

金属的电子结构明显不同。由于表面原子仅仅在一边被原子所环绕,在另一边则是空的,它们可以通过与电子结构变化同时发生的轻度重新定位来改变其配位数。金属表面重构的完整理论无疑会有助于该领域未来的研究。

呈现重构的其他金属表面有 $\text{Bi}(11\bar{2}0)^{[30]}$, $\text{Sb}(11\bar{2}0)^{[30]}$ 和 $\text{Te}(0001)^{[31]}$ 晶面。

§ 4.4 合金的表面结构

合金表面是相当重要的,部分原因是它们有成为有效催化剂的能力,另一部分原因是它们具有重要的力学性能和抗腐蚀性。也可以在表面的范围内研究很多体相合金体系特征的有序—无序的转变过程。用 LEED 研究了诸如 $\text{Cu-Au}^{[32]}$, $\text{Cu-Al}^{[33]}$ 和 $\text{Ag-Pd}^{[34]}$ 合金的表面结构。例如,在 $\text{Cu}_3\text{Au}(100)^{[35]}$ 表面上的 LEED 图型中出现超晶格束,证明在这种合金表面与在体相中一样,在有序—无序转变温度 $T_c=390^\circ\text{C}$ 之下,是长程有序的。但是,这些超晶格束对温度的依赖关系似乎说明在这种合金表面上,长程有序参数的性质与体相的比较是不同的。已有关于 $\text{Cu-Au}(100)$ 表面上^[36],金的表面偏析作用的报导。

§ 4.5 低密勒指数半导体表面的结构

§ 4.5.1 元素半导体

用 LEED 研究了几种元素半导体 (Si, Ge) 的表面,并对某些情况下的衍射束强度进行了分析。虽然金属表面重构作用是少见的,但半导体则很普遍。实际上,随着温度的升高,表面从一种有序结构转变到另一种有序结构是经常发生的。一般说来,这种情况的原因是半导体中键的定位性和方向性更强,而与金属的非

定位键情况相反。在这种表面上原子寻求最有利于它们成键作用的平衡位置。已经得到了关于 Si(100) 的 (2×1) 重构表面的一整套 LEED 强度数据，并且近来也用表面结晶学弄清楚了它的表面结构^[365]。经过长期探索，根据 Schlier-Farnworth 模型对 Si(100)p (2×1) 面已推测出一种结构^[366]。在这种结构中，邻接的表面原子（每个原子有两个不饱和的“悬空键”）以彼此相对弯曲的方式简单地键合在一起，使悬空键成对（每个表面原子还剩下一个不饱和的悬空键）。当键的弯曲真的发生了，这种变形就会如图 4.10 所示的那样通过晶格弹性地传递到几层深。在这个表面上吸附氢达某一定的覆盖度时，似乎并不改变重构的性质。但在硅

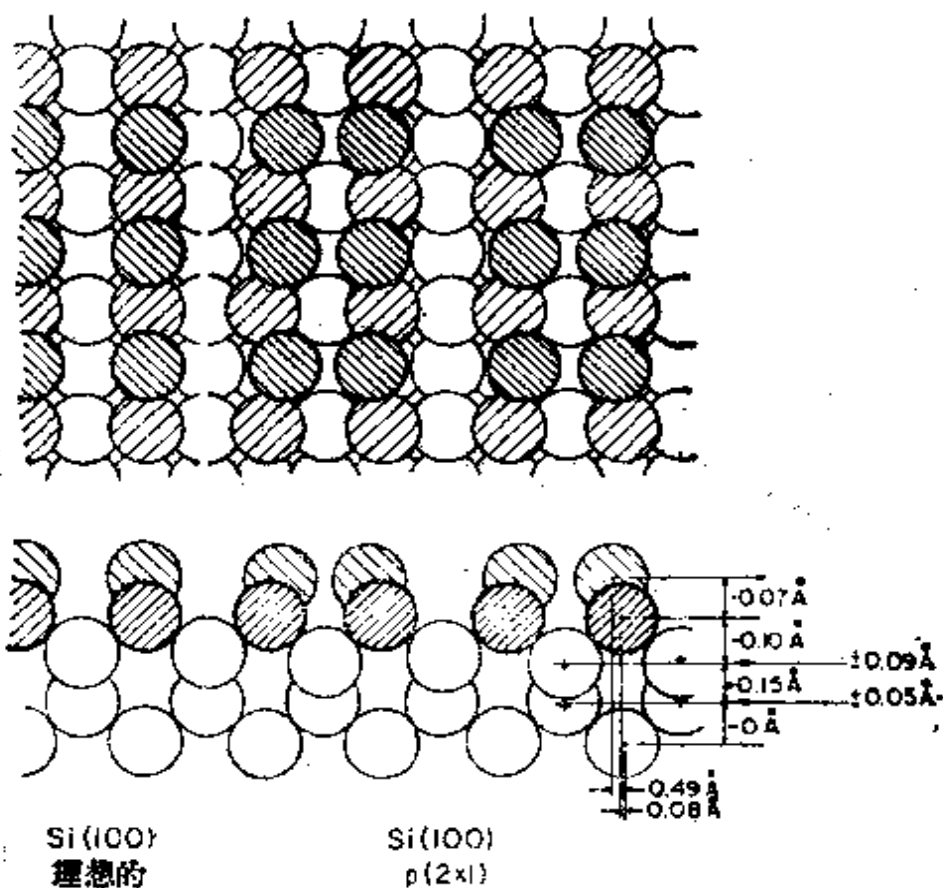
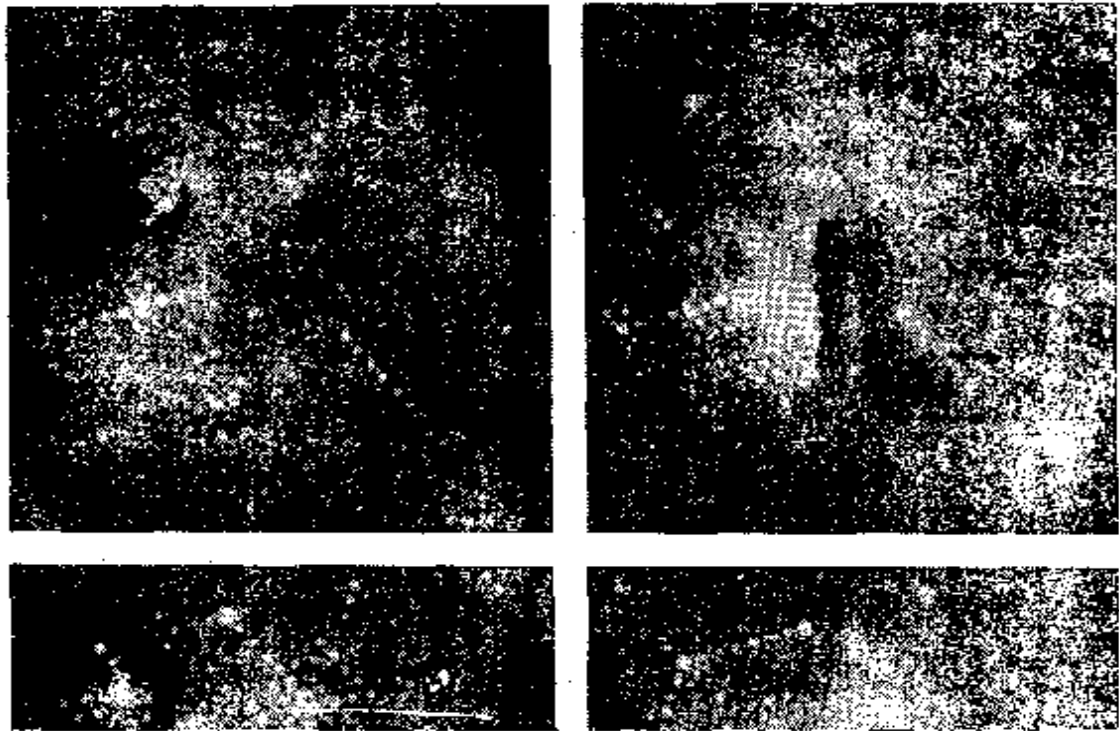


图 4.10 左边：理想的类体相 Si(100) 的顶视和侧视图；右边：按改进的 Schlier-Farnsworth 模型画出的 Si(100)p (2×1) 。标出了相对于体相结构的层间收缩及层内原子的位移。斜线圆圈表示表面层

衬底的表面上^[37]较高覆盖度的氢会破坏重构,并恢复其体相的几何构型。

我们来考虑重构硅(111)表面的情况,其 LEED 衍射图型显示出以 (2×1) 周期性超晶格为特征的衍射束^[38],表明它在超高真空中发生解理。这种结构是介稳的,随着温度的升高,大约到 400°C 就转变成清晰的 (1×1) 结构。在 $600-700^{\circ}\text{C}$ 温度范围内进一步加热, (1×1) 结构转变成 (7×7) 超结构。这种结构的漂亮的衍射图样示于图 4.11。Rowe 和 Phillips^[39]认为,尽管由 Haneman^[40]提



出的表面起伏模型对介稳的(2×1)表面给予了满意的解释,但是,其它定性的模型,如由Lander^[38c]提出的包含有序表面空穴的模型对解释退火的(7×7)表面性质也是必要的。目前,这种证据还不确实,而大多数实验和理论工作都集中于(2×1)结构上。这种表面的Haneman模型的本质是^[40]:在体相材料里, Si原子是以 sp^3 杂化键方式实现四面体配位的,但是表面原子只有三个最邻近的原子,剩下的悬空键倾向于变成类 p 轨道。假若出现这种情况,背向键将成为 sp^2 杂化键或形成基本上是平面的三角形键,因而使表面原子向第二层原子运动(背向键收缩);但接着在第二层原子上会产生一种横向力,假若在校上层的其它原子稍微上升,则这种力就能减弱。当然,过程的净结果是由于表面原子每隔一行交替升高和降低(0.1到0.2Å)引起的表面轻度起伏或波绉(rumpling),因而产生周期性的(2×1)结构。对理想的Si(111)-(1×1)表面的电子结构已提出过许多理论计算报告。值得注意的是由Appelbaum等^[41]提出的初级自洽模型,它指出,部分充满的悬空键表面态能带位于半导体的带隙内。随后,Schlüter和Cohen^[42]研究了(2×1)重构的起伏模型效应,并发现随着电荷从向内弛豫的原子到向外弛豫的原子上转移,使表面部分地离子化,则悬空键状态发生劈裂。也报导过关于Ge和金刚石的低密勒指数面的重构作用^[43,44]。但是,对这些晶面并不像对Si低密勒指数面研究的那样详细。研究在锡晶面上可能发生的表面结构变化是相当重要的。锡是以变型的四面体形式存在,并在低温时转变成类似金钢石的结构。

§ 4.5.2 化合物半导体

四面配位的化合物半导体不是呈纤维锌矿结构就是呈闪锌矿结构。用LEED结构分析测定过的这类晶面结构,仅有

很少几种。然而,已有的数据说明,在这些固体表面上经常发生表面弛豫或重构作用。虽然 GaAs(110) 晶面没有重构,但由 Lubinsky 等^[45]做的 LEED 强度分析表明在该表面层内阴离子和阳离子有约 0.5Å 的垂直位移,而且阳离子处于更靠近表面下的第二层。所提出的表面结构示于图 4.12。这种表面按晶体化学计量具有相等数目的 Ga 和 As 原子。

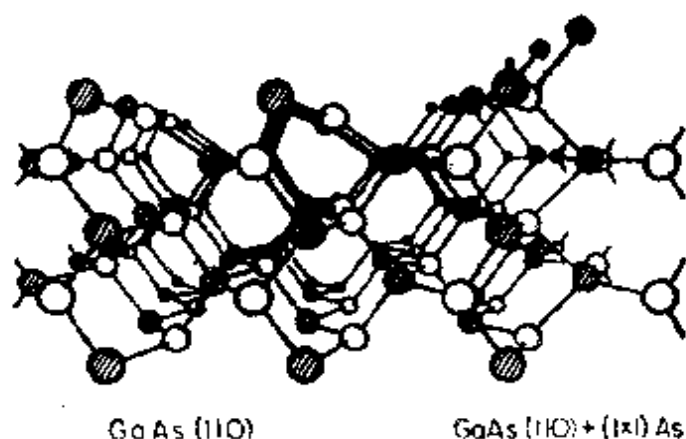


图 4.12 左边:沿洁净重构的 GaAs(110)表面观察的透视图;右边:GaAs(110)+(1×1)As透视图。空的和斜线的圆圈分别代表 Ga 和 As 原子

在所观测的化合物半导体如 GaAs(111)和 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ ^[46]的极性面的重构作用中,非化学计量显然是主要因素。例如(111)面,理想的情况是所有在表面上的 Ga 原子直接和表面下的 As 原子成键,而在 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面上则正好相反。但是发现,当升高温度时, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 面失去 As 原子并形成 $(\sqrt{19} \times \sqrt{19})$ 表面结构,而低温时形成的 (2×2) 结构,As 是稳定的。与此类似,发现磷在高温下从 GaP $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 表面上优先离去^[47]。另一闪锌矿结构的物质——ZnSe 显示出与 GaAs 类似的行为。它的非极性(110)晶面没有重构的迹象,只有约 0.6 Å 的弛豫^[48]。

在纤维锌矿结构的半导体中,只研究过 ZnO^[49]和 CdS^[50]。非极性的 ZnO(11 $\bar{2}$ 0)晶面是非重构的,而极性的 ZnO(1010)表面则

呈现明显的弛豫作用。最上层 Zn 的子晶格(sublattice)空间收缩约 0.3\AA , 氧的子晶格空间收缩约 0.1\AA 。这种结构重排为 Benson 等^[51]所预言的离子表面弛豫作用提供了证据。

已报导过对层状化合物 MoS_2 和 $\text{NbSe}_2(0001)$ 晶面所做的 LE-ED 强度分析^[52, 53]。这些重要的化合物是由共价键原子层以弱范德瓦耳力耦合到类似的原子层上而形成的。每层都有一个过渡金属原子层分别夹在 S 或 Se 原子平面之间。关于 MoS_2 , 研究者未发现表面重构, 但若假定顶层收缩(弛豫)1.6%, 则 I-V 分布图的计算和实验结果很一致。 NbSe_2 最上边的原子层也有小的收缩, 但没有重构。

§ 4.6 离子晶体表面的结构

离子晶体是由带正电荷和带负电荷的离子(如 Na^+ 和 Cl^-)的交替点阵构成的绝缘体, 它的体相内聚能来自离子间的库伦作用力。然而在这些物质表面上的净电场则来自该表面下边那半个空间的离子, 该电场能够使表面层的离子极化。这些极化场对阴离子和阳离子因电荷和大小的不同而施与不同的影响, 并能引起表面相当大的变形。用低能电子衍射对离子型材料表面的原子结构进行确切的研究还很少, 然而 McRae 和 Caldwell^[54]却找到了关于弛豫作用的 LEED 证据。他们的研究证明, $\text{LiF}(100)$ 表面的变形说明顶端的 Li 和 F 次层不处在同一平面上(表面是周期性起伏的)。这个结果定性的与 Benson 和 Claxton^[55]的理论预测一致, 而且用 LEED 强度计算法进行了进一步的研究。

许多研究表明碱金属卤化物晶体表面的解理可能是非化学计量的^[56, 57]。这些表面在电子束辐射时也可能荷电或被破坏。通常, 用电子束可使卤素原子从表面上优先非高效地脱附, 同时形成 F 或 M 色的心。当升高温度操作时, 由于增加了传导性和使离子

能很快地从体相扩散到表面与空穴复合,致使上述的某些效应减至最小。上边扼要谈到的这种表面结构的基本理论模型还必须加以修正,以便能概括表面上可能出现的各种程度的非化学计量性质。对LiH(100)晶面的 LEED 研究证明^[58],这种表面优先失去氢并成为由 Li 覆盖的表面。但在这些化学变化过程中,表面衍射图型仍保持(1×1)非重构表面结构的特征。

§ 4.7 氧化物表面的结构

氧和金属相互作用得到的各种表面氧化物具有相当重要的化学和工艺上的意义。但是用 LEED 进行的结构研究则为数尚少。已经知道化学组分的变化与新的表面原胞形成有关,如在 α -Al₂O₃(0001)表面上证实该表面在真空中升温时的重构与失氧有关^[59]。观测到的原胞从(1×1)到($\sqrt{31}$ × $\sqrt{31}$)的转变,在氧为10⁻⁴torr和1000—1200°C条件下由于表面的氧化而逆转。这种重构的表面可以说成是还原的氧化物表面层,在这个表面层里含有有效电荷为Al⁺和Al²⁺的离子^[60]。这是表面环境使还原的氧化态稳定化的几例之一。由于离子大小的变化以及非化学计量的影响,发生了对体相原胞而言是可逆的重构现象。Fiermans和Vennik^[60]已经研究了在电子束影响下,由V₂O₅(010)表面到V₁₂O₂₆(010)特征表面的转变。在优先脱氧时,作者发现转变是以形成畴的方式进行的,并出现与样品的非化学计量程度有关的、具有(4×1)和(1×2)周期性的两种不同的中间超结构。在TiO₂金红石结构的(100)晶面上发现了由于非化学计量引起的重构^[61]。这种表面由于加热而失氧,从而形成一系列(1×3), (1×5)和(1×7)原胞的表面结构。将(1×7)表面在氧中加热,则该表面恢复到更近于化学计量的(1×3)表面结构^[61],这些表面结构的变化是与表面层的失氧及有序氧空穴的形成相关的。同时,用电子能量损失谱及紫外光

电子谱也能检测出在该表面上存在一种较低表观氧化态的 Ti 离子—— Ti^{3+} 。较低氧化态离子的存在也改变(100)表面的化学活性,这已由对水、氢和氧化学吸附的研究所证明。也研究过 $BaTiO_3$ ^[62]和 $SrTiO_3$ ^[63] 晶面。这些三元氧化物随着温度及表面制备方法的不同发生了有趣的结构和组成上的变化。“化学计量”的 $SrTiO_3$ 晶面也含有很大浓度的 Ti^{3+} , 较低表观氧化态离子的存在表明在表面层中发生了部分还原作用,其表面组成随温度可逆地变化。加热时, Ti^{3+} 的表面浓度明显地改变,但冷却时,则又恢复到它原来的数值;用高温离子轰击(900 K 用惰性气体离子)时,表面组成完全改变,形成了在 300—1100 K 稳定的氧化铈表面化合物。这种表面化合物仅能用化学腐蚀或在 300 K 下用离子轰击的办法除去。这些表面的化学活性与它的表面化学计量及各元素的表面氧化态有非常密切的关系。

当前还缺少对氧化物表面的表面结构分析。Legg 等人在最近进行的定量结构测定工作中,已公布了 MgO ^[64](100)表面的 LEED 强度数据。由 Kinniburgh^[65]所做的现代 LEED 强度数据的分析表明 MgO (100)晶面是非重构的,而且没有得到关于最上层表面产生弛豫作用的证据。Aberdan 及其同事^[62]观察到用不同热处理方法制得的钛酸钡($BaTiO_3$) (001)晶面上的($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)结构,认为这种重排来自于表面空穴有序化,与对 $SrTiO_3$ 观测结果类似。然而对这些表面结构仍然未做结构分析。

§ 4.8 分子晶体表面的结构

分子晶体是一大类重要的材料,其中包括大多数有机固体。只是最近才用 LEED 对某些这类材料在原子水平上进行了表面结构的研究。在 $Pt(111)$ 衬底上,已用蒸气沉积法生长出冰和萘,而且 LEED 衍射图型的观测已推动了与衬底物质的结构、温度、暴

露条件等有关的表面形貌学的研究。把洁净的 Pt(111) 表面在水蒸气流量为 10^{14} 分子数/厘米²·秒), 衬底温度为 125—155 K 的条件下, 放置几分钟, 便得到了冰结构。所观测到的衍射图型与 Pt(111) — $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 畴的表面结构衍射图型几乎是一样的, 只不过彼此要旋转 60° , 畴的线性距离为 30\AA 的数量级。这个图型可能是由平行于 Pt(111) 表面生长的面心立方冰的 (111) 面畴产生的。与此类似, 萘的有序表面结构是在 105—200 K 生长的, 所观测到的衍射图型和平行于 Pt(111) 表面以 (001) 面生长的单斜萘晶体的衍射图型一样。对几种其它材料做了类似的研究, 其中包括苯、三氧杂环己烷、正辛烷、环己烷和甲醇^[67]。

近来已用蒸气沉积法在 Cu(100), Cu(111) 和 Pt(111) 衬底上生长出 Cu, Fe 的有序膜以及无金属的酞菁物(膜厚由单层到 500 \AA), 而且用常规的 LEED 技术进行了研究^[68]。其衍射图型与含有一个酞菁物分子, 而且分子平面平行于表面的相当大的表面原胞的衍射图型一致。第一层分子与衬底是化学成键。在这种成键中, 分子的中心金属原子好象仅起着有限的作用。用类似的蒸气沉积法还研究过生长在金属衬底上的其它材料, 有氨基酸、氨基醋酸、色氨酸和丙氨酸等^[69]。

上述的每一项研究都表明: 有序单层相的生长是膜有序生长的要素, 而且在这类研究中, 金属衬底与分子晶体的适当匹配是相当重要的。很明显, 对很多分子晶体来说, 有序的单层结构在分子单晶薄膜的生长中控制着随后各层的生长和方向。确立随后各层生长方向和方式的单层控制作用被称为假同晶现象, 这种现象在用蒸气沉积法使有序衬底上生长大分子晶体时, 非常重要而且常见。

在分子晶体的 LEED 研究中, 所遇到的普遍问题是在电子束的照射下样品被破坏和空间充电。也必须用温度控制样品的蒸气压以便能在超高真空条件下进行研究。在导体衬底上用蒸气沉积法

生长适当的薄膜，可以在很大程度上防止这种充电效应。然而这种做法严格限制了能够进行研究的表面类型。可以预料，利用更低束流的 LEED 体系能补救充电问题以及缓解电子束对样品的破坏。因此这些进展使之能够研究各种各样的较高分子量的分子晶面。这些晶面可用适当解理或切割体相晶体来制备。

§ 4.9 惰性气体晶体表面的结构

低温时，Xe，Kr 和 Ar 在有序的晶面上可以生长出很薄的单晶膜。这种开创性的研究是由 Lander 和 Horrison^[70a]报导的，他们在石墨单晶面上培养出了 Xe 晶体。Xe 在石墨基面的顶部形成一个有序的单层表面结构并按(111)表面取向生长。氦和氙晶体生长在 Nb 上^[71]，而 Kr 则生长在石墨表面上^[72]。到目前为止所研究的全部情况中，生长的惰性气体结晶都保持其(111)晶面取向而与所在衬底的取向无关。很明显，对于这些体系，吸附质-吸附质的相互作用控制着生长的形态学^[70b-d]。这与大多数分子晶面的生长情况相反，在分子晶面的情况下，强烈的衬底-吸附质相互作用常常限定了单层的表面结构，而所有的次层在它们生长时，都取与单层同样的方向。

§ 4.10 台阶、高密勒指数表面

低能电子衍射研究多用于研究低密勒指数密堆积的固体表面结构。之所以选这些表面进行结构研究是因为它们具有最低的表面自由能，所以它们在接近或到达熔点时都是稳定的，并不重排或呈无序化。研究高密勒指数表面及较高表面自由能的表面是很重要的，在蒸发、凝聚和熔融过程中，它们都起着重要的作用。台阶和纽结是这样一些位置，在这种位置上，原子最先逃逸而引起脱附，或者这里的原子迁入到连成晶格的凝聚相中。因为原

子加入或离开组结位置，固体表面结构保持不变，所以晶体生长^[73]、蒸发^[74]和熔融^[75]动力学的理论都已经证实这些低配位数位置在控制与相变有关的速率过程中是重要的。

近来用单晶面进行化学吸附和催化反应的研究揭示出，高密勒指数过渡金属表面台阶和组结与低密勒指数表面比较，具有不同的键能及高的化学活性^[76]。双原子和多原子分子在台阶和组结上的化学吸附所引起的离解几率常常比在原子平台上的几率高^[76]。所以，阐明在有反应气和惰性气体以及真空等各种实验条

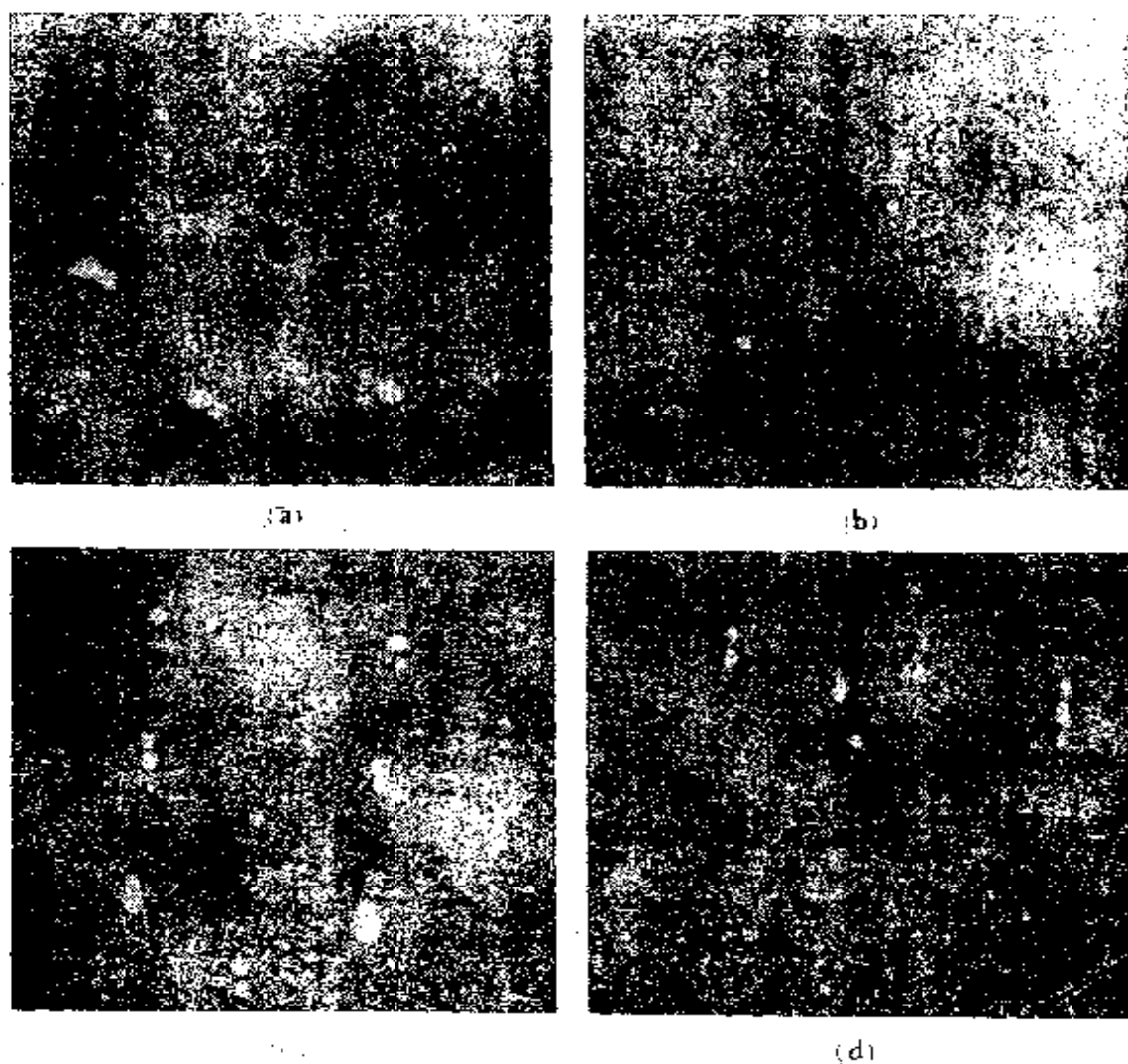


图 4.13 (a) Pt(755), (b) p(679), (c) Pt(544)
(d) Pt(533)等台阶表面的 LEED 图型

件下台阶和组结的结构和稳定性是很重要的。

对铌衍射的观察^[77]大概是对高指数表面的最早期的衍射观测。Ellis 和 Schwoebel^[78]是首次详尽研究这类台阶表面的。他们考查了二氧化铀—— UO_2 ，所用晶体是从与(111)晶面交叉 11.4° 角[112]晶区与切割而得的。将此样品在超高真空中于1100K加热一小时得到的衍射图型类似于由 UO_2 (111)晶面得到的衍射图型，所不同的是衍射斑点延伸了并分裂成多重态。样品在压力为 10^{-7} to μ 温度为1200 K的氧中加热，在某种电子能量下得到的衍射图型中每个(111)束都劈裂成清晰的双重态。这种双重态取代单个衍射斑点的情况是平台几何构型的特征。而且所有考查过的台阶表面都有这种特征。图 4.13示出了Pt的四个不同高密勒指数表面的衍射图型，很容易观察到双重衍射斑点。对Cn^[79]，Ge^[80]，GaAs^[81]和Pt^[82]等高密勒指数平面的低能电子衍射研究表明，这

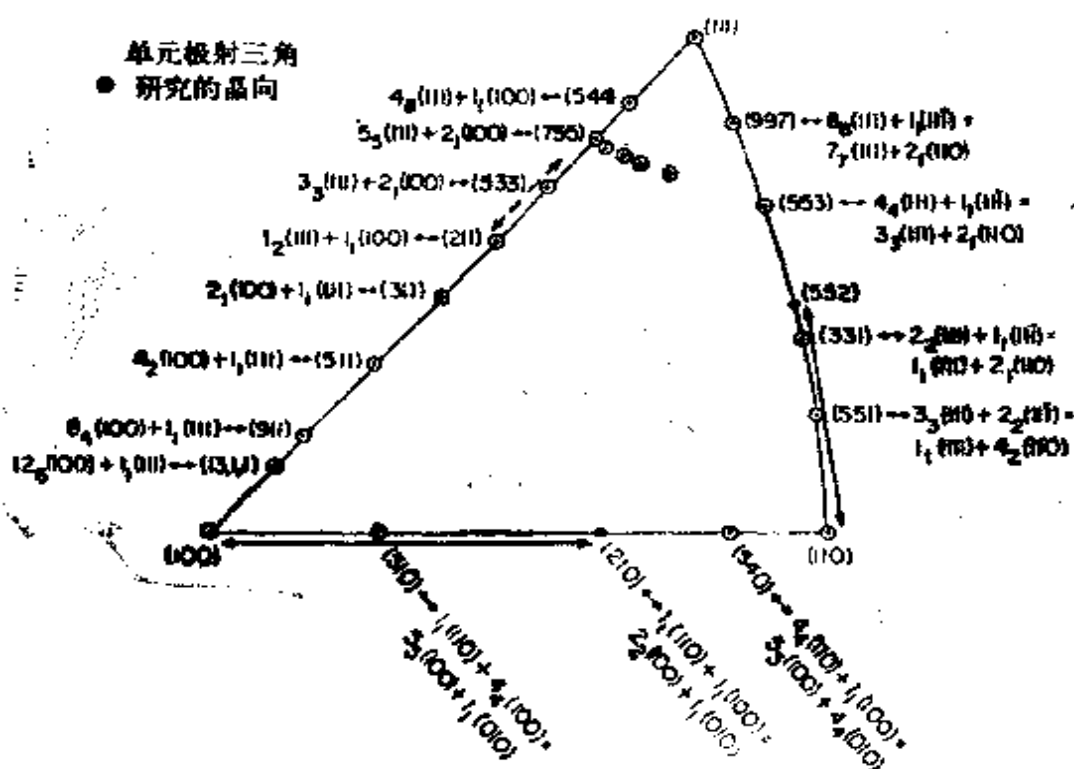


图 4.14 极射赤面投影的单元三角形，其中标出了所研究的各种Pt表面位置。这些晶面是用它们的密勒指数和用微晶面标记法标记的

些表面经常是由一个原子高的台阶隔开的低密勒指数平面构成的。有序的台阶表面呈现不同程度的热稳定性。

图 4.14 给出了面心立方晶体的一个晶带。三角形的角代表密勒指数最低、最稳定的三个晶面，即(111)，(100)和(110)面。当将较高密勒指数的面心金属晶面沿一定角度切割时，位于极射赤平投影三角形边上的晶面一般就有一个原子高的台阶-平台构型。这些表面台阶和平台的取向是低密勒指数的，即(111)，(100)或(110)面。平台的宽度由对应于平的低密勒指数面的切割角度决定，角越陡，平台越窄。当制得的表面的密勒指数落在三角形的里边时，它们也显现出台阶-平台结构。所不同的是这些台阶是高密勒指数的。因此这些台阶有很高密度的突出部分或组结，在特定的条件下，这些突出部位或组结也是有序的。图4.15中的几种台阶表面表示平台宽度和台阶取向是怎样改变的。图 4.16 绘出的几种晶面，沿着台阶有不同浓度的有序组结。采用适当的制备方法，可制得台阶和组结密度不同的晶面，而且假如需要，可将这些不规则结构的密度加以系统改变。其平台宽度是由衍射图型中双重态的分裂计算的，而台阶高度是由双重衍射束特性强度极大值随电子能量的变化获得的^[83]。我们来分析这些衍射图型。

文献中提供了几种方法。全部是运动学方法并且得到相同的结果。Henzlev^[84]扩充了由 Ellis 和 Schwoebe^[85]提出的求解方法之后，指出与垂直于平台的人射电子束夹角为 ϕ 处的散射强度(I)可由下式给出：

$$I \text{---常数} = \frac{\sin^2 \left[\frac{1}{2} k \cdot a (N+1) \sin \phi \right]}{\sin^2 \left(\frac{1}{2} k \cdot a \sin \phi \right)} \times \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \delta \left[\frac{1}{2} k (N \cdot a + g) \sin \phi + \frac{1}{2} k d (1 + \cos \phi) - i\pi \right] \quad (8)$$

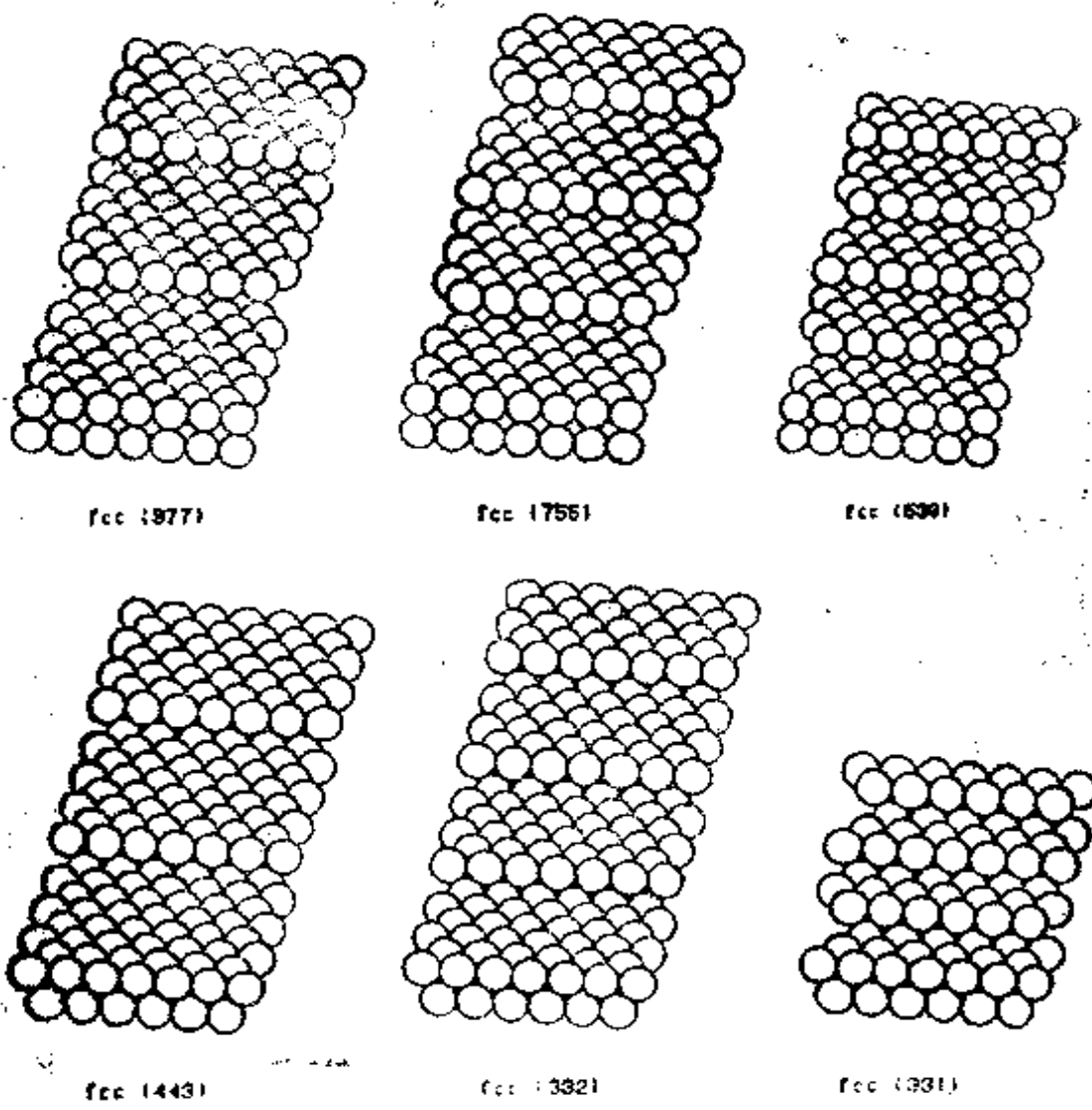


图4.15 几种具有不同平台宽度和台阶取向的高密勒指数台阶表面的结构

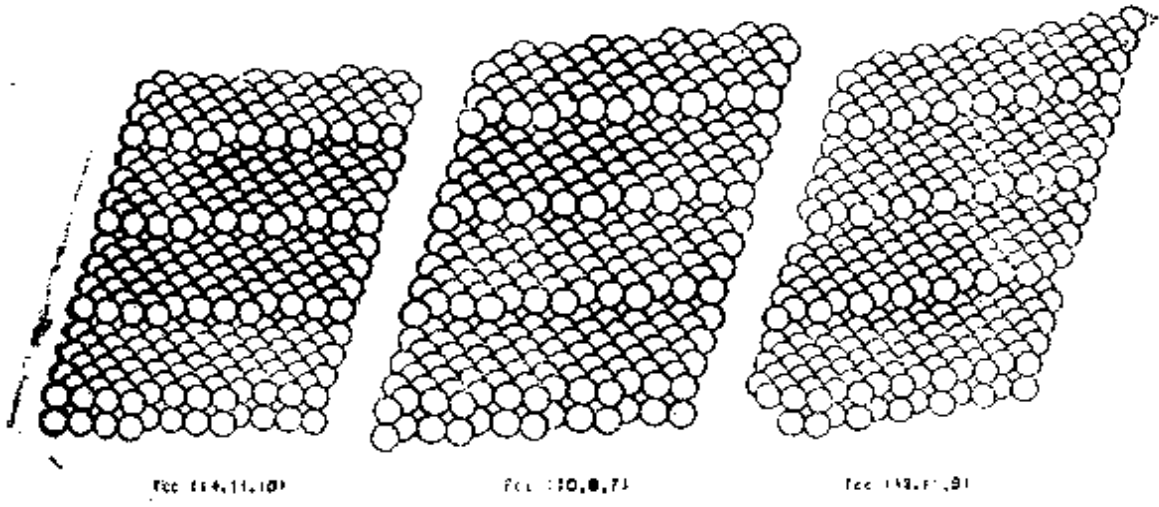


图 4.16 几种在台阶上具有不同组结密度的高密勒指数的表面结构

其中,平台有 $(N+1)$ 行, $k=2\pi/\lambda$, a 是原子行间距, d 为台阶高度,而 g 为一个平台相对于下边一个平台的水平位移。第一项是 $(N+1)$ 个狭缝光栅的强度分布,其最大值由 Bragg 方程给定:

$$1/2k \cdot a \sin \phi = n\pi \quad (9)$$

第二项是含有分立度 $\Delta\phi$ 的 δ 函数加和项,在 $\phi=0$ 附近,由 $\Delta\phi=\lambda/(Na+g)$ 求出,换言之,它仅仅取决于平台的宽度和位移。当两个 δ 函数都落在强度曲线的最大值处,就出现双重态,而当仅有一个 δ 函数落在强度函数的最大值处,则只观测到单重态。这些 δ 函数向着高指数平面的镜面反射聚集。但是该斑点图型本身是聚集在平台平面的(00)点。已指出过双重态的分立度与 $(Na+g)$ 即平台宽度成反比,所以很容易测得平台宽度。另外台阶高度也可由下式求得:

$$V_{00}(\text{单重态的最大值}) = \frac{150}{4d^2} s^2 \quad (10)$$

其中 V_{00} 是观测到的单重态最大强度时的电压, d 是台阶高度,而 s 是整数。这种方法已被 Henzler^[81]与 Joyner^[82,86]等人用来测定台阶高度。Campbell 和 Ellis^[87]用激光模拟也考查了从台阶表面预测的衍射图型,他们指出衍射图型的单纯散射模型对提供信息是很有用的。平台宽度不须很精确就能得到满意的衍射图型。Hausfon 和 park^[88]在理论研究中已经指出台阶宽度是很不精确的。要得到高质量的衍射图型就必须很好地确定台阶的平均宽度。也就是说,假如衍射图型表示的平台宽度是六个原子宽,这并不排除存在大量的4,5,7或8个原子宽度的平台。

§ 4.11 高密勒指数表面的命名原则

高密勒指数表面的原子结构是由平台、台阶和纽结构成的。这些平台和纽结的密度可在很宽的范围内变化。这些表面的结构不

表 4.3 fcc 晶体一览表。给出了密勒指数、微晶面标记及台阶标记。
台阶标记中给出了平台宽度的原子数目，其中包括第一和最后的原子在内。此数比在微晶面标记中所用的平台宽度的原胞数要大

(hkl)	微晶面标记法	台阶标记法
$(n+1, n+1, n-1)$	$n_n(111) + 1_1(11\bar{1})$	$(n+1)(111) \times (111)$
(110)	$\left(\frac{1}{2}\right)_1(111) + \left(\frac{1}{2}\right)_1(11\bar{1})$	$2(111) \times (111)$
(331)	$2_2(111) + 1_1(11\bar{1})$	$3(111) \times (111)$
(221)	$\left(\frac{3}{2}\right)_2(111) + \left(\frac{1}{2}\right)_1(11\bar{1})$	$4(111) \times (111)$
$(n+2, n, n)$	$n_n(111) + 2_1(100)$	$(n+1)(111) \times (100)$
(311)	$1_1(111) + 2_1(100)$	$2(111) \times (100)$ 或 $2(100) \times (111)$
(211)	$1_2(111) + 1_1(100)$	$3(111) \times (100)$
(533)	$3_3(111) + 2_1(100)$	$4(111) \times (100)$
$(n+3, n+1, n)$	$n_{2n}(111) + 1_1(310)$	$n(111) \times (310)$
(421)	$1_2(111) + 1_1(310)$	$1(111) \times (310)$
(532)	$2_1(111) + 1_1(310)$	$2(111) \times (310)$
(643)	$3_3(111) + 1_1(310)$	$3(111) \times (310)$
$(2n+1, 1, -1)$	$2n_n(100) + 1_1(11\bar{1})$	$(n+1)(100) \times (111)$
(3, 1, -1)	$2_1(100) + 1_1(11\bar{1})$	$2(100) \times (111)$ 或 $2(111) \times (100)$
(5, 1, -1)	$4_1(100) + 1_1(11\bar{1})$	$3(100) \times (111)$
$(n+1, 1, 0)$	$n_n(100) + 1_1(110)$	$(n+1)(100) \times (110)$
(210)	$1_1(100) + 1_1(110)$	$2(100) \times (110)$ 或 $2(110) \times (100)$
(310)	$2_2(100) + 1_1(110)$	$3(100) \times (110)$
(410)	$3_1(100) + 1_1(110)$	$4(100) \times (110)$
$(2n+1, 2n+1, 1)$	$2n_n(110) + 1_1(111)$	$(n+1)(110) \times (111)$
(331)	$2_1(110) + 1_1(111)$	$2(110) \times (111)$
(551)	$4_2(110) + 1_1(111)$	$3(110) \times (111)$
(771)	$6_3(110) + 1_1(111)$	$4(110) \times (111)$
$(n+1, n, 0)$	$n_n(110) + 1_1(100)$	$(n+1)(110) \times (100)$
(210)	$1_1(110) + 1_1(100)$	$2(110) \times (100)$ 或 $2(100) \times (110)$
(320)	$2_2(110) + 1_1(100)$	$3(110) \times (100)$
(430)	$3_3(110) + 1_1(100)$	$4(110) \times (100)$

易从它们的密勒指数想象出来。反过来,从已知平台、台阶和组结平均浓度的原子表面结构也很难确定它们的密勒指数。

已经提出一种标记法,可把高密勒指数分解为几个简单的低密勒指数向量^[89],例如,台阶表面(755)可写成 $(755) = 5(111) + 2(100)$,这里(755)表面是由五个原子宽的(111)取向的平台和一个原子高的(100)取向的台阶构成。因此这种复杂的表面结构是由那些与平台、台阶和组结位置(假如它们存在)有相同取向的微晶面组合而成,所以它更代表了真实的表面结构。例如可用这种命名法将有组结的Pt(10, 8, 7)表面写成Pt(S)-[7(111) + (110) + 2(100)],其中S表示台阶或组结表面。该表面是由一些约七个原子宽的(111)晶向的平台构成,平台之间被单原子高的(110)取向的台阶隔开。台阶上有些组结,这些组结在台阶上相距两个原子并且是(100)取向。表4.3和图4.14中列出了很多台阶和组结面结构的密勒指数及其相应的微晶面标记法。关于由一种标记法到另一种标记法的变换规则,以及求各种不同位置(如台阶、组结等——译者)的相对表面密度和相对于低密勒指数平台取向的倾斜角度的方法,已在别处有详尽评述^[89b]。

§ 4.12 高密勒指数表面的结构和稳定性

场离子显微镜(FIM)和电子显微镜的早期研究已揭示:很多台阶表面具有高的热稳定性。由于棱的功函比较低,所以很容易用FIM来检测它们。用场蒸发方法可在用于这项研究的Ir和W的尖端制得有序的台阶结构,这些结构都有一个原子高度的台阶。由TEM可知,使用金缀饰(gold decoration)和复型技术,在碱金属卤化物表面上的蒸发和生长过程中,可形成台阶结构。在解理的(100)取向的NaCl表面上,这种台阶是均匀的并有一个晶格平面的高度。

有序的、台阶高度为单原子的周期性平台构型显然是很多高密勒指数表面中的一种稳定的表面结构。在一系列研究中, Blakely 和 Somorjai^[90]研究过 Pt 的二十二种高密勒指数晶面的结构和稳定性。大多数晶面当它们是洁净的、台阶高度为单原子的周期性平台构型时是稳定的。当这些表面由于离子轰击或接近熔点进行热处理而变得无序时, 在低温真空条件下退火能再生出有序的台阶表面结构。但是在有单层的吸附碳或氧存在时, 很多台阶表面发生重构。所发生的这种类型的结构重排示于图 4.17。台阶高度和平台宽度都可能加倍, 也可能出现小面, 因此, 台阶取向变得和平台取向一样明显, 由 LEED 可辨认所产生的新的衍射特性。当从表面除去杂质后, 常可再生出台阶高度为一个原子的有序平台表面结构。

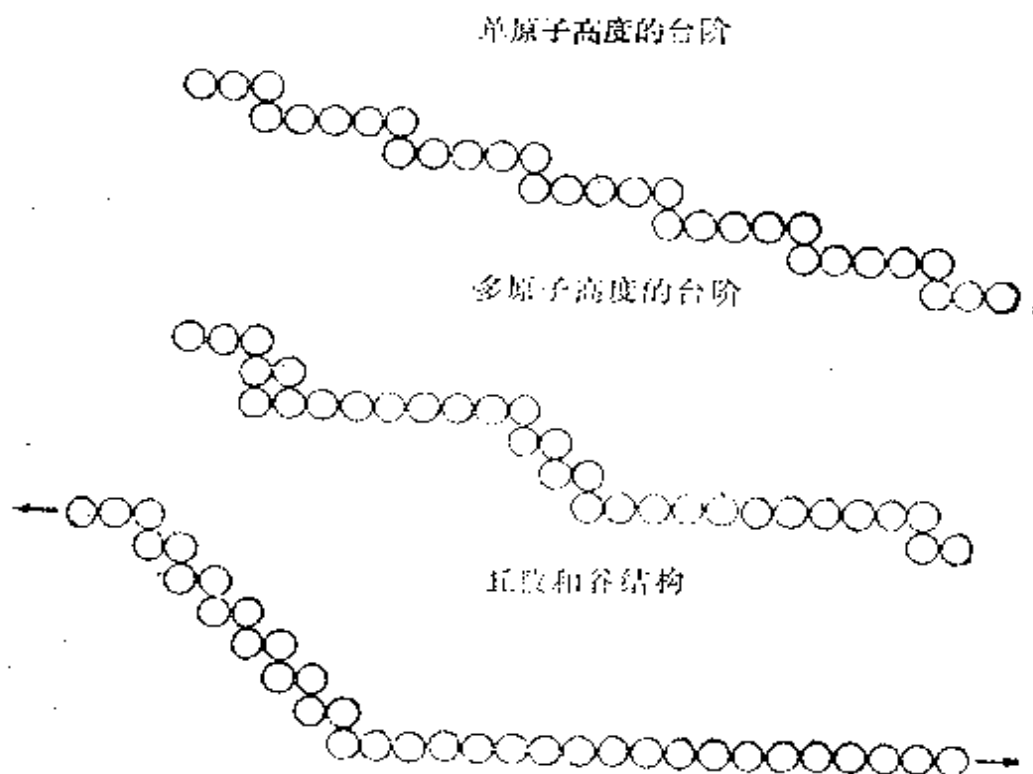


图 4.17 具有单原子高度的台阶构型、多原子高度的台阶结构和由大量(原文为 large facet planes)小面平面构成的丘陵与谷状构型的表面示意图。有吸附作用时, 可由一种类型重构为另一种类型

有趣的是,在碳存在下所产生的重构类型一般与氧存在下的结构重排大不相同^[91]。图 4.18 绘出的 Pt 的表面结构是当其为洁净的或覆盖有碳或氧的极射赤平投影。施主和受主杂质对洁净金属表面结构不同的重构效应是很明显的。在氧和碳覆盖的表面上,单原子高的台阶仅仅偶尔出现。多个原子高的台阶和多个原子宽的平台在氧中产生于(111)面的附近,在其它一切实验条件下,出现在(011)和(012)面之间。覆盖有石墨的样品上,主要出现丘陵状和谷状的构型或有小平面的表面。这些研究也表明很多高台阶表面有明显的稳定性。

杂质所引起的表面结构的变化,对烧结、固体的稠化或结构敏感的反应有重要的影响。把这些发现推广到其它金属表面也是很重要的。但在缺乏更多的实验数据的情况下,时机无疑尚未成熟。因此需要有更多关于各种固体洁净高密勒指数表面的结构稳定性及杂质对结构稳定性影响的资料。

在吸附质存在下,似乎是吸附质与各种 Pt 晶面的化学成键能力的差别成为该表面重构作用的驱动力。这种化学成键的差别改变了各种晶面的相对表面自由能。具有最低表面自由能的表面,在它洁净的时候具有最高的稳定性,而当覆盖吸附质之后,就变得不如其它晶面稳定了。结果产生了重构的热力学驱动力。

为什么高密勒指数表面呈现有序的台阶-平台构型呢?台阶之间的相互排斥作用使它们之间保持分开并具有等同空间,而相互吸引作用会使台阶结合并成为小面。Herring^[91], Gruber和 Mullins^[92]提出一个判断有最低自由能的台阶或邻晶表面(vicinal surfaces)结构的平衡理论。这些模型定性地符合所观测到的几种邻晶表面表面张力的各向异性现象,这些邻晶表面的台阶密度都相当低。对于不超过五个原子宽度的较窄平台,他们的模型则不适用,这可能是因为忽略了台阶之间的相互作用。

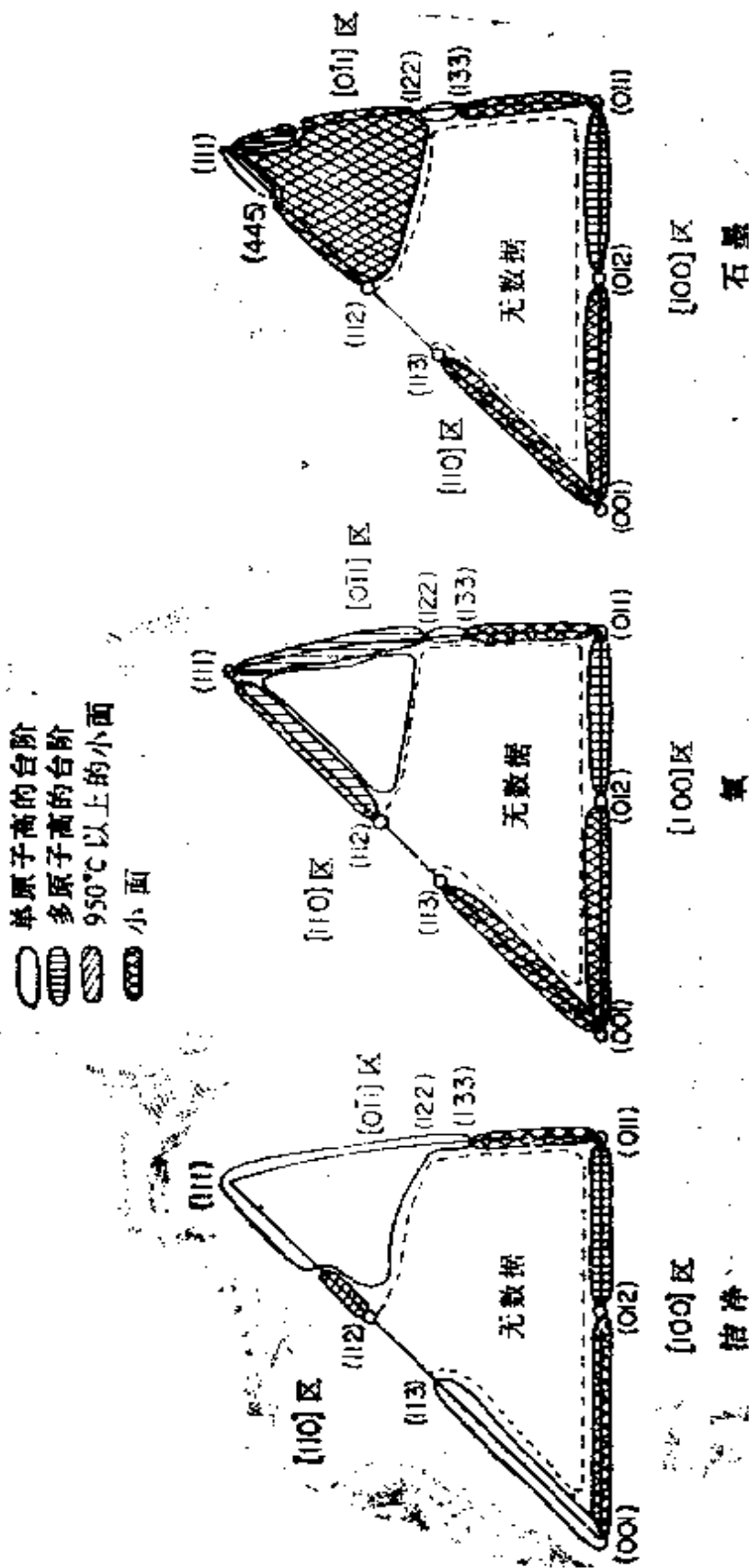


图 4.18 洁净 Pt 表面、在氧气中加热的 Pt 表面以及复以单层石墨
 晶层的 Pt 表面的三角单元极射赤面投影图。其中标出了
 在单原子高度台阶中的稳定区、小面可逆出现区，多原子
 高台阶稳定区、台阶不稳定区以及正棱-谷形成区

Ellis 和 Schwoebel^[93]对台阶运动和台阶表面稳定性提出了一个可以处理台阶捕获扩散原子几率问题的动力学模型。该模型考虑了在台阶处具有较高位能势垒的一维晶格，关键问题是在台阶上原子的捕获和脱离的几率取决于原子接近台阶的方向。穿过平台扩散的原子可能在下一个台阶顶上被反射回来。这种关于台阶表面稳定性的动力学理论比平衡理论更灵活一些，使用实际的相互作用势能(realistic interaction potential)就能将它与可解释稳定性的平衡理论关联起来。

虽然对台阶表面的大部分研究都集中在金属上，但也报导过一些关于半导体台阶晶面的研究。Henzler 和 Clabes^[94]观察到洁净的 Ge 和 Si 表面的台阶结构，在接近熔点二分之一的温度热处理时，由于形成小面而消失了。Olshansky^[95]在 Ge 表面上发现了稳定有序的台阶结构，其中有些晶面的台阶高度为二原子。在 ZnO 表面上^[96]已检测到高度为二原子的台阶。

这些研究者在 Ge 和 Si 邻晶表面上也发现台阶边缘处层间距有弛豫现象^[97]。这种层间距比类体相层间距计算值小 4%。由 Tsang 和 Falcov^[98]对台阶离子晶体表面的计算也预言了离子位置的弛豫，这种弛豫能使那些低配位数位置的极化作用减至最小。

在过渡金属表面上，位于台阶和组结位置上的吸附质与低密勒指数平面位置上的吸附质常有不同的结合能。因此，碳在有台阶的镍表面上优先偏析；氢在铂的组结和台阶上比在 Pt(111)晶面上结合的更强^[99]。吸附质在表面不规则处的不同的结合能明显地影响着过渡金属表面的化学性质。催化活性和选择性以及在化学工艺中活化或“中毒”的速率这样一些非常重要的现象都受上述结合能的影响^[100]。在以后各章中将更详细地讨论高密勒指数表面的这些性质。

Bonze^[101]设计出一种测定单晶面上表面扩散速度的重要技术。这种技术利用了高密勒指数表面比低指数晶面表面自由能大的特点，用适当的化学腐蚀法得到能衍射激光束的正弦曲线型晶面，这种晶面显示出平台宽度分布很广的台阶表面的 LEED 衍射图型。加热时，由于表面原子的扩散而使表面变平，也就改变了与衍射特性变化相对应的正弦的振幅。在不同结晶温度下，由这些随时间而产生的变化就可以求得表面扩散的扩散速率与活化能。这种技术与利用场离子显微镜对场发射尖端的扩散研究一起^[102]，成为理想地研究特征表面上表面扩散现象的适宜方法。

§ 4.13 用 LEED 研究反铁磁性相变

当研究新解理的 NiO(100)晶面的表面结构时，Palmbery 等^[103]检测到了 $c(2 \times 2)$ 表面结构。NiO 是反铁磁性的，其 Neel 温度为 525 K。这种 $c(2 \times 2)$ 表面结构仅在低于 Neel 温度下、低电子能量(30—70 eV)时才可以检测到。分数级次的衍射束强度约是整数级次的 1-3%。

在反铁磁性的 NiO 中，自旋有序化导致生成磁性原胞，这种磁性原胞在(100)晶面的一个晶向上是原子原胞的两倍。在几个实验室里重复了这些实验之后^[104,105]，才肯定了 LEED 确实可以检测反铁磁性表面结构。计算结果表明低能电子的这种交换散射强度已强到足以用通常的 LEED 几何学进行检测^[106]。

在 Ni(100)表面上的 $c(2 \times 2)$ 反铁磁性晶胞，仅当表面是洁净的时候才可检测到，表面上所吸附的碳或硫等杂质会强烈地改变交换相互作用(exchange interaction)，使其表面结构变得不可测定。

人们希望在不久的将来，LEED 的研究也将能探索 NiO 的其

它晶面及其它材料的反铁磁性表面结构的性质。

最近, Siegmann 及其同事^[107]研究了固体自旋偏振电子的发射。他们也发展了偏振低能电子衍射(PLEED), 用 PLEED 成功地研究了铁磁性的 Ni(110) 表面磁化作用^[108]。

§ 4.14 表面原子振动: Debye-waller 因子

LEED 除主要用于获得表面及吸附质的结构信息外, 也可以用作表面振动振幅的探针。我们这里提到的最基本的模型是基于电子从表面上同种原子中产生的单散射。正如在 X-射线衍射中那样, 衍射斑点的强度随原子振动的均方振幅指数衰减:

$$I = I_0 \exp \left(- \sum_i \Delta k_i^2 \langle u_i^2 \rangle \right) \quad (11)$$

在此式中, I_0 是散射体刚性晶格的发射强度, Δk 是散射电子的动量变化, $\langle u_i^2 \rangle$ 是原子在平衡位置振动的均方振幅。

这个方程式表示这样的事实: 只有那些在有序结构中处在平衡位置上的原子对 Bragg 峰强度有贡献; 离开平衡位置的原子所散射的电子对扩散的本底强度有贡献。原子的振动不改变衍射束的宽度, 而只改变它们的强度。提高晶体温度, 就增加了原子离开它们平衡位置的总时间, 因此衍射束强度随温度的升高而减弱。指数 $2\mu = \sum \Delta k^2 \langle u_i^2 \rangle$ 一般称为 Debye-Waller 因子。

在高温极限 ($T > \theta_D/2\pi$) 时, 用 Debye 近似可得

$$\langle u_i^2 \rangle = \frac{3h^2 T}{M k_B \theta_D^2} \quad (12)$$

其中, θ_D 是 Debye 温度, M 为原子质量。我们只限于研究镜面反射的情况, 方程式(11)在这种情况下只含有垂直于表面的振幅。运用方程式(11)和(12), 并注意 $\Delta k_z = 2\sqrt{2mE/h^2} \cdot \cos\phi$ (其中 ϕ 是由表面法线方向所测定的人射束角), 则容易得到

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{-24mE\cos^2\phi}{Mk_B\theta_D^2(z)} \times T \quad (13)$$

这个方程意味着在给定能量下，用强度的对数对温度作图为一一直线。由直线的斜率可求得 $\theta_D(z)$ ，它就是垂直于表面的表面振动振幅的量度。

表 4.4 几种金属的表面和体相的均方根位移比及其 Debye 温度

	$\frac{\langle u^2 \rangle_{\perp}^{1/2}(\text{表面})}{\langle u^2 \rangle_{\parallel}^{1/2}(\text{体相})}$	$\theta(\text{表面})$ (K)	$\theta(\text{体相})$ (K)
Pb(110), (111) ^{a, b}	2.43 (1.84)	37 (49)	90
Bi(0001), (0112) ^b	2.42	48	116
Pd(100), (111) ^a	1.95	142	273
Ag(100), ^c (110), ^c (111) ^d	2.16 (1.48)	104 (152)	225
Pt(100), (110), (111) ^e	2.12	110	234
Ni(110) ^f	1.77	220	390
Ir(100) ^g	1.63	175	285
Cr(110) ^h	1.80	333	600
Nb(110) ⁱ	2.65	106	281
V(100) ^j	1.52	250	380
Rh(100), (111) ^k	1.35	260	350

a. R. M. Goodman, H. H. Farrell, and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 48, 1046(1968).

b. R. M. Goodman and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 52, 6325(1976)

c. J. M. Morabito, Jr. R. F. Steiger, and G. A. Somorjai, Phys. Rev. 179, 633(1969).

d. E. R. Jones, J. T. McKinney, and M. B. Webb, Phys. Rev. 151, 476(1966).

e. H. B. Lyon and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. 44, 3707(1966).

f. A. U. MCRae, Surf. Sci. 2, 522(1964).

g. R. M. Goodman, Ph. D. dissertation, University of California, Berkeley, 1969.

h. R. Kaplan and G. A. Somorjai, Solid State Commun. 9, 505(1971).

i. D. Tabor and J. Wilson, Surf. Sci. 20, 203(1970).

j. D. J. Cheng, R. F. Wallis, C. Megerle, and G. A. Somorjai, Phys. Rev. B42, 5599(1975).

k. D. G. Castner, Ph. D. dissertation, University of California, Berkeley, 1979.

实际上, 电子束的穿透能力随其能量而改变。因此在任意给定能量时, 式(13)可提供一有效 Debye 温度, 这个温度是表面温度和体相层温度的平均结果。而且, 根据经验可以从这个有效 Debye 温度的低能极限求得表面 Debye 温度。然而, 用这种方法来说明结果的时候要特别注意, 因为电子的穿透力总是有限的, 并不单调地随能量而增加。而且在选定能量下, 多重散射过程是很重要的, 为了正确地阐明这些过程对衍射强度与温度依赖关系的影响, 必须要有更精确的近似方法。

已用上述近似方法^[110]测量了各种晶面的有效表面 Debye 温度。其值列于表 4.4 中。在大多数情况, 表面振动的振幅大约是体相振幅的两倍。

吸附质对表面原子的振动肯定有重大影响, 因为它们改变了成键的环境(相对于洁净表面而言)。氧在 W 上的吸附就使表面 Debye 温度比体相值增大了^[111], 这是由于 W-O 键比 W-W 键更强。研究吸附质存在时表面原子的振动可以提供有关表面键性质的信息。但是, 从高分辨电子能量损失谱(HREELS)的研究也许会比从监测表面 Debye-Waller 因子的变化更直接地提供这种成键的信息。

参考文献

1. L. L. Kesmodel and G. A. Somorjai, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **13**, 67 (1977).
2. E. A. Wood, *J. Appl. Phys.* **35**, 1306 (1964).
3. (a) D. S. Boudreaux and V. Hoffstein, *Phys. Rev.* **B3**, 2447 (1971); (b) D. W. Jepsen, P. M. Marcus, and F. Jona, *Phys. Rev.* **B6**, 3684 (1972); (c) G. E. Laramore and C. B. Duke, *Phys. Rev.* **B5**, 267 (1972); (d) M. T. Martin and G. A. Somorjai, *Phys. Rev.* **B7**, 3607 (1973); (e) D. L. Adams and

- U. Landman, Phys. Rev. **B15**, 3775 (1977).
4. (a) L. L. Kesmodel and G. A. Somorjai, Phys. Rev. **B11**, 633 (1975); (b) L. L. Kesmodel, P. C. Stair, and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **63**, 342 (1977).
 5. (a) J. E. Demuth, P. M. Marcus, and D. W. Jepsen, Phys. Rev. **B11**, 1460 (1975); (b) R. Feder, Phys. Rev. **B15**, 1751 (1977); (c) G. E. Laramore, Phys. Rev. **B8**, 515 (1973).
 6. D. C. Frost, K. A. R. Mitchell, F. R. Shepherd, and P. R. Watson, Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna (1977).
 7. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, Commun. Phys. **1**, 25 (1976).
 8. J. A. Strozier and R. O. Jones, Phys. Rev. **B3**, 3228 (1971).
 9. R. H. Tait, S. Y. Tong, and T. N. Rhodin, Phys. Rev. Lett. **28**, 553 (1972).
 10. (a) L. J. Clarke, Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna, A2725 (1977); (b) T. E. Felter, R. A. Barker, and P. J. Estrup, Phys. Rev. Lett. **38**, 1138 (1977); (c) A. Ignatiev, F. Jona, H. D. Shih, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, Phys. Rev. **B11**, 4787 (1975).
 11. (a) M. K. Debe, D. A. King, and F. S. Marsh, Surf. Sci. **68**, 437 (1977); (b) R. Feder, Phys. Rev. Lett. **36**, 598 (1976); (c) R. Feder, Surf. Sci. **63**, 293, (1977); (d) J. Kirschner and R. Feder, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **2**, 557 (1978); (e) B. W. Lee, A. Ignatiev, S. Y. Tong, and M. A. Van Hove, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 291 (1977); (f) R. Feder, Phys. Status Solidi **B62**, 135 (1974); (g) M. A. Van Hove and S. Y. Tong, Surf. Sci. **54**, 91 (1976).
 12. A. Ignatiev, B. W. Lee, and M. A. Van Hove, Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna, 1733 (1977).
 13. (a) C. G. Kinniburgh, J. Phys. **C2**, 2382 (1975); (b) C. G.

- Kinniburgh, *J. Phys.* **C9**, 2695 (1976).
14. C. G. Kinniburgh and J. A. Walker, *Surf. Sci.* **63**, 274 (1977).
 15. (a) S. Hagstrom, H. B. Lyon, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 491 (1965); (b) H. B. Lyon and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **46**, 2539 (1967); (c) L. L. Kesmodel and G. A. Somorjai, *MTP Int. Rev. Sci.* **7**, 1 (1975).
 16. (a) J. T. Grant, *Surf. Sci.* **18**, 282 (1969); (b) A. Ignatiev, A. V. Jones, and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **30**, 573 (1972).
 17. (a) D. G. Fedak and N. A. Gjostein, *Surf. Sci.* **8**, 77 (1967); (b) P. W. Balmberg and T. N. Rhodin, *Phys. Rev.* **161**, 586 (1967).
 18. M. Salmeron and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **91**, 373 (1980).
 19. C. M. Chan, S. L. Cunningham, K. L. Luke, M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and S. R. Withrow, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 642 (1979).
 20. H. P. Bonzel, C. R. Helms, and S. Kelemen, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1237 (1975).
 21. T. N. Rhodin and G. Broden, *Surf. Sci.* **60**, 466 (1976).
 22. D. M. Zehner, B. R. Appleton, T. S. Noggle, J. W. Miller, J. H. Barrett, L. H. Jenkins, and E. O. Schorr, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 454 (1975).
 23. M. A. Van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Biberian, L. L. Kesmodel, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, to be published.
 24. M. A. Van Hove, R. J. Koestner, P. C. Stair, J. P. Biberian, L. L. Kesmodel, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, to be published.
 25. C. M. Chan, S. L. Cunningham, K. L. Luke, W. H. Weinberg, and S. P. Withrow, to be published.

26. (a) P. A. Barker, P. S. Estrup, F. Jona, and P. M. Marcus, *Solid State Commun.* **25**, 375 (1978); (b) M. K. Debe and D. A. King, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 708 (1977); (c) M. K. Debe and D. A. King, *J. Phys. C10*, L303 (1977); (d) T. E. Felter, R. A. Barker, and P. J. Estrup, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1138 (1977).
27. A. Ignatiev, B. W. Lee, and M. A. Van Hove, to be published.
28. L. Brewer, *Science* **161**, 115 (1968).
29. L. Brewer, in *Electronic Structure and Alloy Chemistry*, ed. P. A. Beck, Wiley, New York, 1963.
30. F. Jona, *Surf. Sci.* **8**, 57 (1976).
31. S. Andersson, I. Marklund, and D. Andersson, in *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.
32. J. M. McDavid and S. C. Fain, *Surf. Sci.* **52**, 161 (1975).
33. (a) J. Ferrante, *Acta Metall.* **19**, 743 (1971); (b) J. Ferrante, *Scripta Metall.* **5**, 1129 (1971).
34. R. Bouwman, G. J. M. Lipitts, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **25**, 350 (1972).
35. R. A. Van Santen, L. H. Toneman, and R. Bouwman, *Surf. Sci.* **47**, 64 (1975).
36. (a) J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Surf. Sci.* **74**, 21 (1978); (b) K. A. R. Mitchell and M. A. Van Hove, *Surf. Sci.* **75**, 147L (1978); (c) S. Y. Tong and A. L. Maldonado, *Surf. Sci.* **78**, 459 (1978); (d) J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 729 (1975); *Phys. Rev. B14*, 588 (1976); (e) R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *Semiconductor Surface Physics*, Univ. of Pennsylvania Press, Philadelphia, 1957, p. 3.
37. S. J. White, D. P. Woodruff, B. W. Holland, and R. S. Zimmer, *Surf. Sci.* **68**, 457 (1977).

38. (a) J. D. Levine, S. H. McFarlane, and P. Mark, *Phys. Rev. B* **16**, 5415 (1977); (b) P. Mark, J. D. Levine and S. H. McFarlane, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1408 (1977); (c) J. J. Lander, *Progr. in Solid State Chem.* **2** (1965).
39. D. Rowe and R. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1315 (1974).
40. D. Haneman, *Phys. Rev.* **121**, 1093 (1961).
41. J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 729 (1975).
42. G. Schüter and H. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 1385 (1975).
43. (a) J. J. Lander and J. Morrison, *J. Appl. Phys.* **34**, 1411 (1963); (b) G. Rovida et al., *Surf. Sci.* **14**, 93 (1969).
44. (a) J. B. Marsh and H. E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **1**, 3 (1964); (b) J. J. Lander and J. Morrison, *Surf. Sci.* **4**, 241 (1966).
45. (a) C. B. Duke, A. R. Lubinsky, B. W. Lee, and P. Mark, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 761 (1976); (b) A. R. Lubinsky, C. B. Duke, B. W. Lee, and P. Mark, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1058 (1976).
46. (a) A. Y. Cho, *Appl. Phys.* **41**, 2780 (1970); (b) A. U. MacRae and G. W. Gobeli, *J. Appl. Phys.* **35**, 1629 (1964); (c) D. I. Heron and D. Haneman, *Surf. Sci.* **21**, 12 (1970).
47. H. H. Brongersma and P. M. Mul, *Surf. Sci.* **35**, 393 (1973).
48. (a) C. B. Duke, A. R. Lubinsky, M. Bonn, G. Cieneros, and P. Mark, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 294 (1977); (b) P. Mark, G. Cieneros, M. Bonn, A. Kahn, C. B. Duke, A. Paton, and A. R. Lubinsky, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 210 (1977).
49. (a) C. B. Duke and A. R. Lubinsky, *Surf. Sci.* **50**, 605 (1975); (b) C. B. Duke, A. R. Lubinsky, S. C. Change, B. W. Lee,

- and P. Mark, *Phys. Rev.* **B15**, 4865 (1977); (c) C. B. Duke, A. R. Lubinsky, B. W. Lee, and P. Mark, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 761 (1976); (d) A. R. Lubinsky, C. B. Duke, S. C. Chang, B. W. Lee, and P. Mark, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 1891 (1976).
50. B. D. Campbell, G. A. Haque, and H. F. Farnsworth, in *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.
 51. G. C. Benson, P. I. Freeman, and E. Dempsey, *J. Chem. Phys.* **39**, 302 (1963).
 52. (a) B. J. Mrstik, R. Kaplan, T. L. Reinecke, M. A. Van Hove, and S. Y. Tong, *Phys. Rev.* **B15**, 897 (1977); (b) B. J. Mrstik, P. Kaplan, T. L. Reinecke, M. A. Van Hove, and S. Y. Tong, *Nuovo Cimento* **38B**, 387 (1977).
 53. M. A. Van Hove, S. Y. Tong, and M. H. Elconin, *Surf. Sci.* **64**, 85 (1977).
 54. E. G. McRae and C. W. Caldwell, Jr., *Surf. Sci.* **2**, 509 (1964).
 55. G. C. Benson and T. A. Claxton, *J. Chem. Phys.* **68**, 1356 (1968).
 56. See, for example, T. E. Gallon, I. G. Higginbotham, M. Peutton, and H. Tokutaka, *Surf. Sci.* **21**, 224 (1970), and references therein.
 57. *Ibid.*, p. 226, for table.
 58. C. E. Holcombe, Jr., and G. L. Powell, *Surf. Sci.* **30**, 561 (1972).
 59. T. M. French and G. A. Somorjai, *J. Phys. Chem.* **74**, 2489 (1970).
 60. L. Fiermans and J. Vennik, *Surf. Sci.* **18**, 317 (1969).
 61. Y. W. Chung, W. Lo, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **65**, 419 (1977).
 62. A. Aberdam and C. Gaub, *Surf. Sci.* **27**, 571 (1971); 559,

- (1971).
63. W. J. Lo and G. A. Somorjai, *Phys. Rev.* **B17**, 4942 (1978).
 64. K. O. Legg, M. Prutton, and C. Kinniburgh, *J. Phys.* **C7**, 4236 (1974).
 65. (a) C. G. Kinniburgh, *J. Phys.* **C8**, 2482 (1975); (b) C. G. Kinniburgh, *J. Phys.* **C9**, 2695 (1976).
 66. L. Firment and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **55**, 413 (1976).
 67. L. E. Firment and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **66**, 3901 (1977).
 68. J. C. Buchholz, *J. Chem. Phys.* **66**, 573 (1977).
 69. L. L. Atanasoska, J. C. Buchholz, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **72**, 189 (1978).
 70. (a) J. J. Lander and J. Morrison, *Surf. Sci.* **6**, 1 (1967); (b) J. Suzanne, J. P. Holcombe, and M. Bienfait, *Surf. Sci.* **40**, 414 (1973); **44**, 141; **47**, 201 (1975); (c) J. Suzanne, J. P. Holcombe, and M. Bienfait, *J. Cryst. Growth* **31**, 87 (1975); (d) J. Suzanne, J. P. Holcombe, M. Bienfait, and P. M. Asri, *Solid State Commun.* **15**, 1585 (1974).
 71. H. H. Farrell, M. Strongin, and J. M. Dickey, *Phys. Rev.* **B6**, 4703 (1972).
 72. M. D. Chinn and S. C. Fain, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **39**, 146 (1977).
 73. See, for example, N. Cabrera, *Disc. Faraday Soc.* **28**, 16 (1959).
 74. See, for example, J. P. Hirth, and G. M. Pound, *Condensation and Evaporation*, Pergamon Press, Oxford, 1963, pp. 135-64, and references therein.
 75. (a) J. P. Stark, *Acta Met.* **13**, 1181 (1965); (b) I. N. Stranek, W. Gaus, and H. Rau, *Ber. Bunsenges, Physik. Chem.* **67**, 965 (1963).
 76. G. A. Somorjai, *Adv. Catal.* **26**, 1 (1977).
 77. T. W. Haas, *Surf. Sci.* **5**, 345 (1966).

78. W. P. Ellis and R. L. Schwoebel, *Surf. Sci.* **11**, 82 (1968).
79. J. Perdureau and G. E. Rhead, *Surf. Sci.* **24**, 555 (1971).
80. M. Henzler, *Surf. Sci.* **19**, 159 (1970).
81. M. Henzler, *Surf. Sci.* **22**, 12 (1970).
82. R. W. Joyner, B. Lang, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **30**, 440 (1972).
83. R. W. Joyner, B. Lang, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **30**, 454 (1972).
84. M. Henzler, *Surf. Sci.* **19**, 159 (1970).
85. W. P. Ellis and R. L. Schwoebel, *Surf. Sci.* **11**, 82 (1968).
86. R. W. Joyner and G. A. Somorjai, in *Surface and Defect Properties of Solids*, ed. M. W. Roberts and J. M. Thomas, vol. 2, London, The Chem. Soc. Publ., 1973, p. 1.
87. B. D. Campbell and W. P. Ellis, *Surf. Sci.* **10**, 118 (1968).
88. J. E. Houston and R. L. Park, *Surf. Sci.* **26**, 269 (1971).
89. (a) B. Lang, R. Joyner, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **30**, 440 (1972); 454 (1972); (b) M. A. Van Hove and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.*, to be published, 1980.
90. D. W. Blakely and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **65**, 419 (1977).
91. See D. W. Blakely, Ph. D. dissertation, University of California, Berkeley (1976).
92. E. E. Gruber and W. W. Mullins, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 875 (1967).
93. W. P. Ellis and R. L. Schwoebel, *Surf. Sci.* **11**, 82 (1968).
94. M. Henzler and J. Clabes, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, *J. Appl. Phys.*, Suppl. **2**, Pt. 2, 389 (1974).
95. B. Z. Olshanetsky, S. M. Repinsky, and A. A. Shklayaev, *Surf. Sci.* **69**, 205 (1971).
96. M. Henzler, *Surf. Sci.* **36**, 109 (1973).
97. M. Henzler and J. Clabes, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, *J. Appl. Phys.*, Suppl. **2**, Pt. 2, 389 (1974).

98. Y. W. Tsang and L. M. Falicov, *J. Phys.* **C9**, 51 (1976).
99. M. Davis, *Surf. Sci.* **91**, 73 (1980).
100. G. A. Somorjai, *J. Catal.* **27**, 453 (1972).
101. (a) H. P. Bonzel, in *Structure and Properties of Metal Surfaces*, ed. S. Shimodaira, Maruzen, Tokyo, 1973, p. 248; (b) H. P. Bonzel and E. E. Lotta, *Surf. Sci.* **76**, 275 (1978).
102. G. Erlich, in *Surface Science Recent Progress and Perspectives*, ed. T. S. Jayadennah and R. Vanselow, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974.
103. P. W. Palmberg, R. E. DeWames, and L. A. Vredevoe, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 682 (1968).
104. K. Hayakawa, K. Namikawa, and S. Miyake, *J. Phys. Soc. Jap.* **31**, 1408 (1971).
105. M. Prutton, W. D. Doyle, and K. Legg, unpublished.
106. (a) R. E. DeWames and D. Falicov, *Phys. Status, Solidi* **39**, 445 (1970); (b) T. Suzuki, *Japan J. App. Phys.* **17**, 320 (1978).
107. M. Campagna, D. T. Pierce, F. Meier, K. Sattler, and H. C. Siegmann, *Adv. in Electronics and Electron Phys.* **41**, 113 (1976).
108. R. J. Celotta, D. T. Pierce, G. C. Wang, S. D. Bader, and G. P. Feicher, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 728 (1979).
109. J. James, in *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*, G. Bell & Sons, London, 1958, pp. 1-92.
110. R. M. Goodman, *J. Chem. Phys.* **52**, 6325 (1970).
111. P. I. Estrup, in *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969, p. 191.

(吴志云 译)

第五章 固体表面上吸附单层的结构

§ 5.1 引言

当一个原子或分子接近某种固体表面时，总会产生一种净的吸引势能^[1]。于是，该原子或分子就有被捕获在表面上一定的几率，所以，就必定发生我们称之为吸附的现象。在通常环境的条件（约一个 atm 和 300 K，并有氧、氮、水蒸汽及各类烃存在）下，一切固体表面都覆盖有单层吸附质，并且常常能发现形成多层吸附层。吸附质层的经常存在影响着整个表面的化学、机械和电子性质。粘着、润滑、化学腐蚀的发生或光导性能就是许多受单层吸附质各种性质控制的宏观表面过程中的几种。

在本章，将复习一下可用于表征亚单层到少数几个单层范围内吸附质层的各种实验参数。然后讨论吸附质层的一些有序化原理，因为低能电子衍射研究的最振奋人心的观测成果之一就是在这些吸附层中有序化是占优势的。我们列出了一些有序吸附质层的结构，并且概述了根据所提供的结构数据能知道关于它们成键的那些性质。我们将分别对已知形状大小和取向的二维原胞的许多表面（约 1000 个）和另外已知原胞性质（如吸附位置和键长）的少数表面（约 100 个）进行讨论。将会涉及许多吸附类型，包括原子和分子吸附，以及金属、非金属和有机吸附质的共吸附。

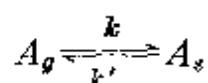
§ 5.2 单层吸附的原理

一个均匀的表面，它具有 n_0 个等价的吸附位置，吸附的原子

或分子数为 n , 它与 n_0 之比定义为覆盖度 θ , $\theta = n/n_0$ 。对于均匀表面, 单层覆盖度一般小于或等于一。对于具有几种结合位置(每个衬底原胞多于一个位置)的不均匀表面, 一些小吸附质原子可能使覆盖度稍大于一。但我们暂不考虑这种可能性。

洁净表面上发生吸附时, 在表面键形成过程中放出热量。与吸附层有关的吸附热 ΔH_a , 反映单层中的原子和分子与吸附它们的表面之间相互作用的强度。这两个由实验可测的宏观参数 θ 和 ΔH_a , 通常能很好的表征吸附单层, 而它们相互依赖的形式常常可揭示吸附层中成键的性质。

一些原子或分子可以从气相碰撞到固体表面上, 建立了一个表面浓度 $[n_A]_s$ (分子数·厘米⁻²)。我们假设在气相中仅存在一类物种, 浓度为 $[n_A]_g$ (分子数·厘米⁻³), 所以吸附过程可以写成



吸附的净速率可以表示为

$$F (\text{分子数} \cdot \text{厘米}^{-2} \cdot \text{秒}^{-1}) = k[n_A]_g - k'[n_A]_s \quad (1)$$

其中 k 和 k' 分别是吸附和脱附速率常数。一个远离平衡几乎洁净的表面其起始脱附速率可当做零, 而且方程(1)可以简化为:

$$F (\text{分子数} \cdot \text{厘米}^{-2} \cdot \text{秒}^{-1}) = k[n_A]_g \quad (2)$$

其中

$$k = \alpha \left(\frac{RT}{2\pi M_A} \right)^{1/2} \text{厘米} \cdot \text{秒}^{-1}$$

α 是吸附系数, M_A 是碰撞分子的分子量, R 是气体常数, T 是温度。在这些条件下, 表面浓度 $[n_A]_s$ (分子数·厘米⁻²) 是进料量 (F) 和表面保留时间 $[\tau(\text{s})]$ 的乘积:

$$[n_A]_s = F\tau \quad (3)$$

如果进料分子在表面上停留的时间长到足以与表面原子达到热平衡, 则 $\tau = \tau_0 e^{\Delta H_a/RT}$, 其中 τ_0 与固定不动的吸附质的平均振动频

率有关。如果吸附质沿着表面具有一个或两个移动自由度,其 τ_0 值就有显著区别。

吸附热 ΔH_{a} 定义为吸附物种的结合能,它总是正值。显然, ΔH_{a} 越大、温度越低,保留时间就越长。对于一个给定的进料量, ΔH_{a} 越大和温度越低,得到的覆盖度越高。用压力代替蒸汽的密度,用理想气体定律 $[n_A]_s = N_A P / RT$ (N_A 为阿佛加德罗常数),我们可把方程(3)重写为

$$\begin{aligned}
 [n_A]_s (\text{分子数/厘米}^2) &= \frac{\alpha P N_A}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{a}}}{RT}\right) \\
 &= 3.52 \times 10^{22} \frac{P (\text{torr})}{\sqrt{M_A T}} \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{\text{a}}}{RT}\right) \quad (4)
 \end{aligned}$$

从 P , T 和 ΔH_{a} 数据,可估计出 $[n_A]_s$ 。例如,假定 $\tau_0 = 10^{-12}$ s, $\alpha = 1$, $\Delta H_{\text{a}} = 2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $T = 300 \text{ K}$, 氩在压力为 $P = 10^{-6} \text{ torr}$ 时,表面浓度 $[n_A]_s \approx 10^4 \text{ 分子} \cdot \text{cm}^{-2}$,这是不能测定的(因为一个单层的表面浓度大约为 $10^{15} \text{ 分子} \cdot \text{cm}^{-2}$)。压力为 1 个 atm 时,表面浓度仍不到一个分子单层。然而,于 $T = 100 \text{ K}$, 氩在 1 atm 下,表面则被一个单层的氩 ($\sim 10^{15} \text{ 分子} \cdot \text{cm}^{-2}$) 饱和。对较高的 ΔH_{a} 值,比如说 15 kcal/mol ,则在 300 K,甚至压力为 10^{-6} torr ,表面被一层可测量到的气体覆盖(一个单层的百分之一到百分之百)。以弱相互作用 ($\Delta H_{\text{a}} < 15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并伴随以短的停留时间)表征的一些气体-表面体系[吸附研究需要在低温和较高压力 ($\sim 1 \text{ atm}$) 下进行],称为物理吸附体系。以较强的化学相互作用 ($\Delta H_{\text{a}} \geq 15 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) 表征的吸附体系[甚至在 300 K 和低压 ($\leq 10^{-6} \text{ torr}$) 下还能发生接近于单层的吸附],称为化学吸附体系。虽然这些惯用的名称意味着两种截然不同的吸附类型,但事实上,各种气体-表面体系显示的是物理吸附方式向化学吸附方式渐变的过程。

当保持一选好的恒定温度时,覆盖度 (θ) 可以通过改变表面上

的压力而改变。这样对任意给定的气体-表面体系所得到的 θ 对 $P(T)$ 的曲线, 称为吸附等温线。从方程(4)可以得到最简单的吸附等温方程, 可以把它重写为

$$\theta = k''P \quad (5)$$

其中
$$k'' = \frac{1}{n_0} \frac{\alpha N_A}{\sqrt{2\pi M_A RT}} \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{*}}{RT}\right)$$

因此, 在表面上当存在无数吸附位置和能反映气体-表面之间相互作用性质的 ΔH_{*} 不随覆盖度变化的前提下, 在一给定温度时, 覆盖度与压力的一次方成比例。Langmuir^[2] 推导出一个不同的吸附等温方程, 该方程在描述那些当一个单层的覆盖一旦达到就终止的吸附过程很有用。他假设任何气体分子当撞到吸附的分子时, 一定从表面反弹回来, 而当碰撞裸露表面时, 则吸附在表面。如果 $[n_0]$ 为在完全覆盖的表面上表面浓度, 那么在有了吸附质浓度 $[n_A]$ 以后, 可用作吸附的表面位置浓度为 $[n_0] - [n_A]$ 。平衡时, 脱附速率 $k'[n_A]_s$ 等于吸附速率 $k([n_0] - [n_A]_s)P$, 即

$$k'[n_A]_s = k([n_0] - [n_A]_s)P \quad (6)$$

重新整理后, 得到 Langmuir 吸附等温方程

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (7)$$

其中 $b = k/k'$ 。服从方程(5)和(7)的典型的吸附等温线分别表示在图 5.1 和图 5.2。应该知道, 将方程(7)重新整理之后, 以 $1/[n_A]_s$ 对 $1/P$ 做图得到的 Langmuir 直线, 其斜率为 $1/b[n_A]$, 截矩为 $1/[n_0]$ 。吸附等温线主要用于测定孔性固体的表面积和吸附热。由等温线可得到吸附气体的量, 通过乘以每个分子所占据的面积(它可单独测定), 就得到总的表面积。例如, 在各种各样的表面上, 每个 N_2 分子占据的面积是 16.2 \AA^2 , 而 Kr 是 25.6 \AA^2 。应用下面的 Clausius—Clapeyron 方程, 由不同温度下所测得的吸附

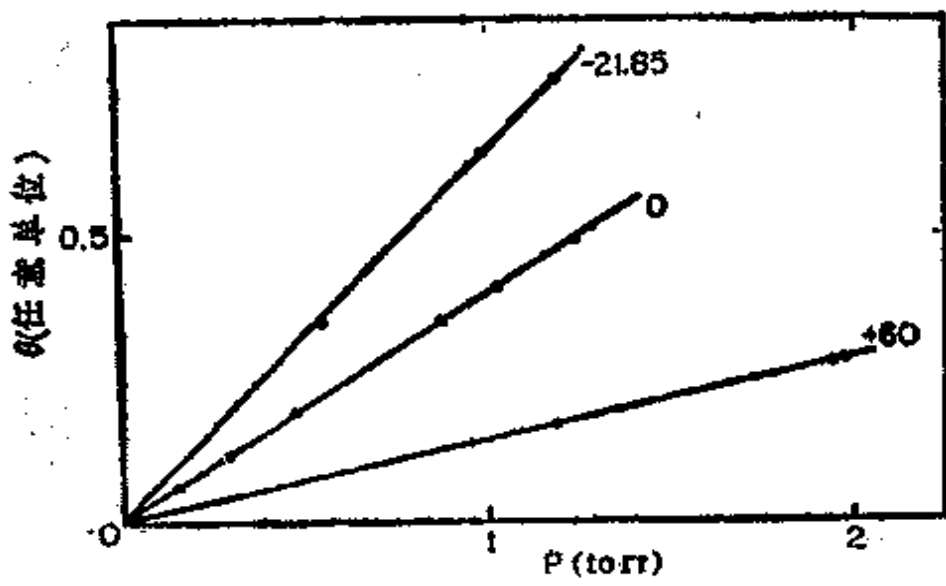


图 5.1 在硅胶上氢的吸附等温线 (曲线上的数字表示不同的摄氏温度)

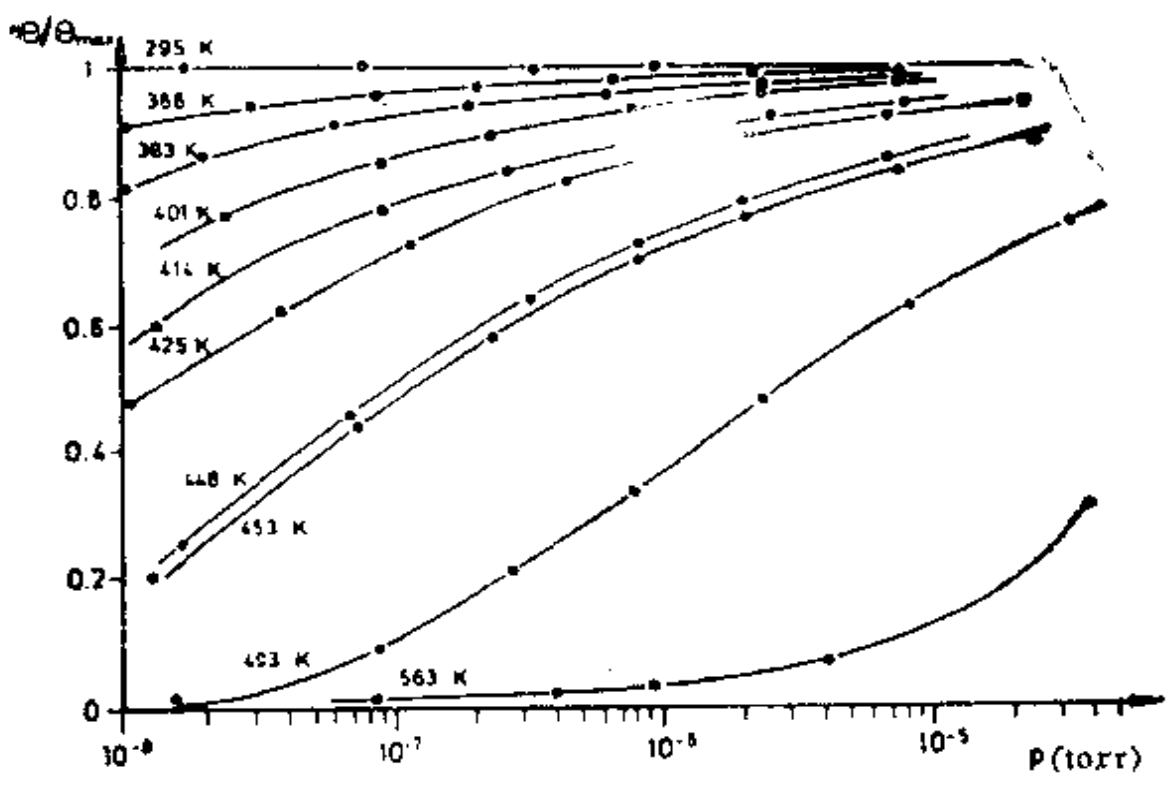


图 5.2 在 Pt(111) 单晶表面上 CO 的吸附等温线 (引自 G. Ertl, M. Neumann and K. M. Streit, Surf. Sci.-64, 393 [1977])

等温线可以得到吸附热:

$$\left[\frac{d \ln P}{d(1/T)} \right]_{P, T} = -\frac{\Delta H_{\text{a}}}{R} \quad (8)$$

§ 5.3 单层吸附的有序化原理

§ 5.3.1 有序化原因

一个分子一旦落在固体表面上,它在表面停留的大部分时间内,可沿着表平面滑动或保持束缚在一个特定的位置上。只要吸附热 ΔH_{a} 和固相扩散活化能 $\Delta E_{\text{D}}^*(*)$ 与 kT 比较足够大 ($\geq 10kT$),便可确保有足够长的停留时间,致使吸附质之间以及吸附质和衬底之间达到热平衡(即吸附)。然而,有序化主要依赖于阻止分子或原子沿表面跃迁到邻近位置上去的势能垒深度。表面扩散活化能 $\Delta E_{\text{D}}^*(*)$ 是一个实验参数,其大小与势能垒是同一数量级。对于在一些很好表征过的表面上的自扩散或吸附质扩散, $\Delta E_{\text{D}}^*(*)$ 可用一些技术测得。在这些技术中,场离子显微镜^[3]和正弦波分析^[4]是目前最重要的方法。在钨表面上, Ar, W 吸附原子和氧原子的 $\Delta E_{\text{D}}^*(*)$ 分别是 2, 15 和 10 千卡。对于 $\Delta E_{\text{D}}^*(*)$ 值小的情况,有序化限于低温,因为温度高时,吸附质原子变得非常易动。对于 $\Delta E_{\text{D}}^*(*)$ 值较大的情况,低温下不能发生有序化,因为当吸附质原子一旦落在表面某一不同位置时,就需要有一个相当大的平均自由程才能沿着表面找到它们的平衡位置。当然,如果温度太高,吸附分子或原子就要脱附或蒸发。

应该注意,在化学吸附热很高的范围内,可以形成表面化合物,例如氧化物或碳化物。在这种情况下,新的表面相的有序化则要求衬底原子和吸附质原子的重新定位。已在一些体系中观测到了这种化学吸附诱导的重构,存在重构就难以分析表面层中有序化的必要条件。本章后部将讨论其中的某些体系。

决定吸附质在表面上的结合以及表面层有序化的原子间的作用力有各种各样的类型。吸附质同衬底结合常常是由于强的共价化学作用力,是衬底和吸附质两者电子轨道重叠所致。某些吸附原子(特别是稀有气体)和很多分子仅能很弱地附着在衬底上面,这时结合力主要是 Van der Waals 相互作用力,我们称之为物理吸附作用。

结合力有垂直和平行于表面的两个分量。垂直分量主要决定着结合能(吸附热),而平行分量常常决定着沿表面结合的位置。然而,结合位置也可能受到吸附质-吸附质之间相互作用的影响。这种相互作用也决定着表层中任何有序化作用,它可任意地分成吸附质-吸附质直接相互作用(根本不包括衬底)和衬底间接相互作用,后者是复杂的多原子的相互作用。偶极-偶极相互作用就是这种相互作用的一例,它涉及到吸附粒子确切的电荷分布,表面上电偶极场的形状,当然也涉及到对自洽的需要,因为偶极电荷分布本身受邻近偶极子的影响。

吸附质-吸附质相互作用可能是排斥的,当吸附质-吸附质的间距足够小时,它们总是排斥的;当间距较大时,它们可能是吸引的,并出现形成岛的可能性。它们可能是振动的,例如它们作为吸附质-吸附质间距的函数在吸引和排斥之间,即在几个 Å 的范围内来回振动,结果,形成一些非密堆积的岛^[5]。如氧吸附在W(110)上就是这种情况^[6]。并且,它们一般是各向异性的,即与这些吸附质对朕线的取向不同,因为单晶衬底表面本来就是各向异性的。由于许多吸附质相互作用而产生附加的各向异性,(如氧吸附在W(110)上所观察到的^[6]),因而能够容易地解释当一个吸附质靠近由两个吸附质形成的簇时的情况:它可能产生三个吸附质在一条线上的簇或L-型簇。这种相互作用的特殊形式与场离子显微镜的一些研究结果完全符合,特别是与观察这样的原子簇沿着表

面扩散的结果符合^[7]。然而,对这些观察的分析只是处于它的初始阶段。

在吸附质间距很小时,除了阻止它们相互渗入的强的排斥作用以外,与吸附质-衬底相互作用比,吸附质-吸附质之间的相互作用一般是弱的,甚至在只考虑平行于表面的分力时也是如此。这样,在化学吸附的情况,吸附质和衬底之间的相互作用是主要的,人们发现,这些吸附质通常选择一些与覆盖度及表面层排布无关(其它吸附质选择的位置)的吸附位置。如将在本章中详细讨论的那样,这种吸附位置通常是怎样定位的:提供最大数目的最邻近的衬底原子,而且确实与其它吸附质位置无关。具有这些性质的吸附质一般不采用密堆积;衬底控制着表层的几何构型,并起着一种独特吸附位置的作用。然而,对其它一些吸附质,常常能观测到密堆积的吸附质层。这时,表层选择自己的晶格(通常为六角密堆积排布),这种晶格具有与衬底晶格无关的自己的晶格常数:形成所谓与衬底“不可约”(incommensurate)的晶格。在这种情况下,不存在独特的吸附位置;每个吸附质都处在各不相同的衬底上。如在稀有气体的物理吸附中这种情况就很平常,由于吸附质-衬底之间的相互作用相当弱,所以吸附质-吸附质之间的相互作用在决定表层几何构型方面起着主要作用。有时候衬底对这种情况的表层晶格起一种特殊的取向作用。

化学吸附的情况可用氧和硫在一些金属上的吸附为例加以说明;物理吸附的情况可用 Kr 和 Xe 在一些金属和石墨上的吸附为例加以说明。中间情况也确实存在,例如,尽管不解离的 CO 在一些金属上不是物理吸附而是化学吸附,但是在许多情况它似乎能产生不相应的密堆积的六角表层。也有一些金属表面[例如 Pt(100), Ir(100)及 Au(100)]可重构成不同的晶格,从而显示出吸附质-吸附质相互作用的效应(这里的吸附质正好是与衬底同样

类型的另一种金属原子)。

在后一部分就会知道,可能的有序表面结构的种类是无限的。这正反映了决定成键和有序化的各种作用力的大小不同。当人们了解到在三维空间中各种结合力常常剧烈变化时,则对非常大量的化合作用和因此可能存在的大量结构就不会感到惊奇。在表面上,每一种可能想像的二维有序排布就其性质来说可能都是真实的,甚至在简单表面上的简单吸附质也是这样。

至今人们对单一吸附质与衬底结合的理论只有某种程度的了解,这将在本章后部加以讨论,但是吸附质-吸附质相互作用的理论,特别是大规模的有序化理论,目前正处在它的发展初期。

§ 5.3.2 有序化的程度

一个完全有序的表面排布在能量上是最有利的。然而,真实的表面都不是完全有序的。这有几种原因。首先,某种热能总是有利于使吸附质跃入在能量上更不利的排布;例如,在有序表面中的吸附质原子能跃出原来位置(registry)。甚至温度为零时,零点运动也会引起原子在平衡位置上产生无序的振动。其次,没有实验能够证明表面可以达到渐近平衡(asymptotic equilibrium);一些无序的形式具有几小时数量级的特征半寿期。因此,相间地被捕获在四方晶格衬底上一个未被占据的呈 $c(2 \times 2)$ 表面排布的位置上的吸附原子,在温度足够低时,迁移到一个以 $c(2 \times 2)$ 晶格排布而未被占据的适当位置上的机会将是很少的,因为这类位置可能处在相当远的距离上。长半寿期无序排布的其它一些例子是表面上的台阶(虽然它们不是所希望的),体相缺陷延伸到衬底表面上,当然,杂质也是如此。

吸附层中某些普通的无序形式是一些成簇状的吸附质构成的岛(island),它们留下一些裸露衬底的部分;另一种形式是畴

(domain), 其中不同部分表面层具有相同结构, 但因为位置上的误差 (平行于表面的相对位置有误差), 在它们的连结处不吻合; 还有一种形式是个别吸附质与周围吸附质周期性不符的周期性误差。这些周期性误差可以再分为含有不等价位置 (当表层做为一个整体, 只含四重穴位置时, 吸附质选择二重桥式位置) 的误差; 保持独特的但不适合的吸附位置的误差; 个别无序情况 (一个吸附质处于错误的位置上) 和集体无序情况 (如声子和液层) 等。

虽然从来就不存在完全有序的表面, 但完全无序的表面也不存在。在表面上的液态 (或气态) 表层中, 吸附质不能互相流通, 这就产生了有限小范围的有序。另外, 总存在某种衬底-吸附质相互作用的非零的平行分量, 便使吸附质在某种类型的位置上比在其它类型的位置上要消耗更多的时间, 这也是有序化的一种形式。

对表面灵敏的一些衍射技术, 尤其是 LEED, 原则上能够检测表面上任何类型的有序和无序。任意一瞬间的表面确切状态可用以所有可能的周期性 (Fourier分量) 描写表面的 Fourier 级数来表示。表层中存在的每一种不同的周期性, 只在确定的方向上产生衍射, 其衍射方向由周期性和特殊周期性的取向所确定。衍射强度能测量具有某种周期性的有序程度 (这种程度由垂直于表面的表面结构所调制, 而不能粗心地把它看成是有序程度的直接度量)。所以衍射方法可以很容易地漏掉许多无序形式。在 LEED 中, 人们只需分析在荧光屏上观测到的那些亮斑点, 从而滤掉了由那些亮斑点之间的点所决定的周期性的所有无序形式。非衍射方法没有滤掉这种无序形式的能力, 因为它们一般可以综合所有信息, 而不管这种信息是来自表面上的有序部分还是无序部分。然而非衍射方法有时可以滤掉其它一些类型的无序形式。例如, 无序形式能在谱的不同能量上产生特征情况, 那么这些能量就可被滤掉。因此, 在 HREELS 中, 不希望的表面吸附质可能以不同的能

量损失产生共振能级，这些能级可被忽略。

我们可以拿检测岛形成的问题做为分析表层吸附质有序化的例子。LEED 可以提供一种识别形成岛的方法^[5,6]，尽管它不总是给出确切的回答。为了鉴别岛的形成，在衍射中必需出现由吸附质引起的额外斑点。这样，吸附质必须产生一种超品格，在下面的讨论中，我们假定就是这种情况。

为了解岛的形成，人们可以利用一组 N 个等同散射体在相干和非相干衍射之间存在的差别。如果各单个散射体散射的那些波位相是非相干的，则所观察到的强度正比于 N (强度之和)。但是，如果这些散射波是相干的，则强度正比于 N^2 (振幅之和)。非相干性，不是发生在当入射波以非相干相到达各种不同的散射体(这种情况的发生实际上是由于散射体之间至少被人射来的“相干长度”所分隔)时，就是发生在当散射体本身是非相干地定位(是无序的)时。

检测岛形成的关键是入射电子束的相干长度(亦称)仪器响应宽或位移宽度)，典型的相干长度是 100 \AA 。如果相干长度比 100 \AA 大得多或小得多，则从 LEED 就得不到关于岛形成的信息。如果相干长度是可变的，则这种自由度(即通过改变入射角或电子能量使它变到一定限度，但当做大幅度的改变时，会得到更加有用的信息。)对在不同规模上研究岛的形成是有益的。在低覆盖度时，如果形成的岛比相干长度小，而且，岛间距又比相干长度大，则能产生岛的衍射图形的特征：每一个额外斑点的清晰度都与岛的直径成反比。假定增加的吸附质本身与岛相联结，则额外斑点的强度与覆盖度的平方成正比。如果它们代之以形成新岛(岛之间仍相距很远)，则其强度将随覆盖度线性增加；而斑点的清晰度则不随这些岛的出现而改变。实际上，岛的产生和生长二者可以不同的比例同时发生，这依赖于诸如吸附质的表面可动性和吸附质与

的结合能等一些因素。因此，额外斑点的强度将按覆盖度的一次方到二次方之间的某种规律变化；额外斑点的清晰度同时会更小于与岛的直径成反比的结果，也就是清晰度更加恒定。相反，在低覆盖度时，不在岛上的吸附不产生额外斑点，而呈一弱的发散背景。

然而，一旦覆盖度变得足够大(以致不是岛的直径至少等于相干长度，就是岛-岛间距至多等于相干长度)时，这些关系就会变化。当岛的直径至少等于相干长度时，则额外斑点的清晰度达到一个由相干长度决定的饱和值，而额外斑点的强度随着覆盖度呈线性变化。当岛-岛间距至多等于相干长度时，则额外斑点随着覆盖度的增加相对保持发散(由于岛既小且其大小又相当恒定)，但这些斑点由于反位相畴(在某些情况，额外斑点发生劈裂)会再变弱。与之相比，在较高覆盖度时，非岛的吸附不是根本无序(无额外斑点)，就是产生具有某种清晰度和强度的一些其它斑点，这些斑点的清晰度由有序化的间距决定，而强度与覆盖度二次方成比例。

按上述那些方法所进行的实际研究中，其复杂性来自岛的生长对岛的产生关系这个问题的不确定性，以及对决定这些不确定性的一些因素缺乏了解。对序化作用力所起作用的范围也应该比现在进行更系统的探索。当然，成键的构型可能随覆盖度变化，同时引起某种与上述效应无关的强度变化。

通常，要得到在任何真实表面上所存在的无序结构的确切形式的实际信息是困难的，在这方面还有许多工作要做。

§ 5.3.3 温度对吸附单层有序化的影响

图 5.3 表示在 Pt(111) 晶面上温度对 C_4 — C_8 饱和烃分子有序化的影响。在最高温度可能不发生吸附，因为在这种暴露条

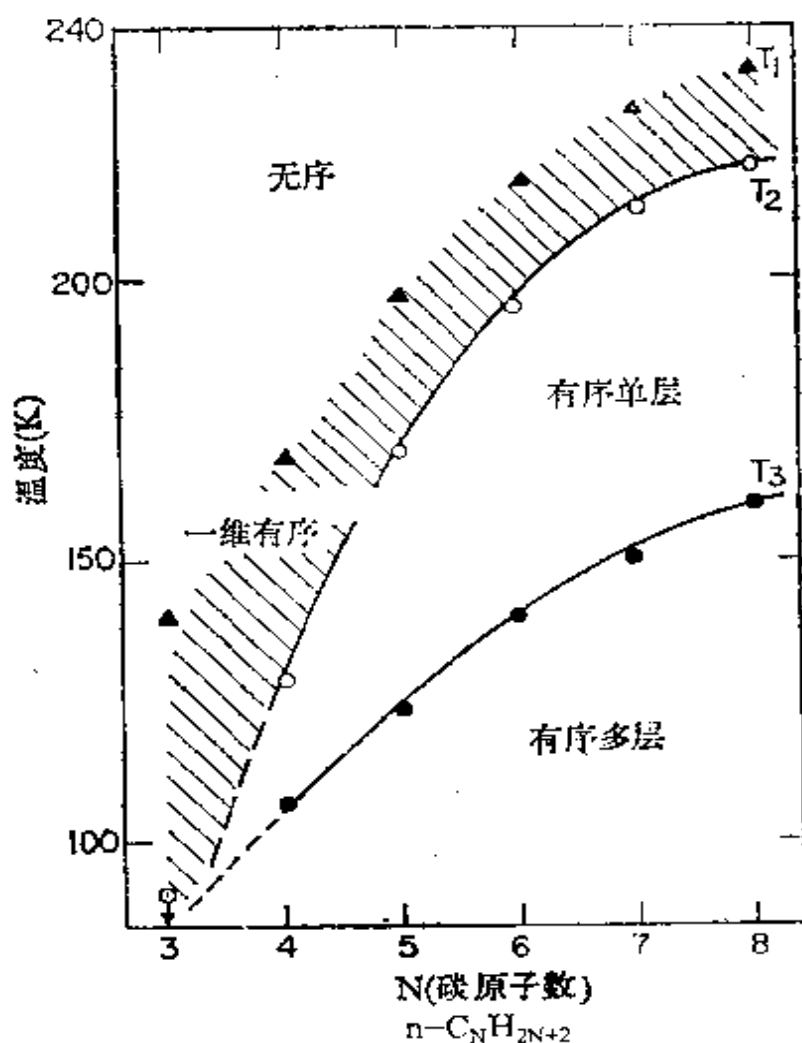


图 5.3 在各温度下于 10^{-7} torr 时, 在 Pt(111) 上观察到的 C_3-C_8 正烷烃的单层和多层相

件下, 脱附速率大于蒸汽分子凝聚的速率。当温度降低时, 表面覆盖增加, 并使有序化变为可能。首先, 形成分子的一维线性结构, 当温度再降低时, 则形成有序的二维表面结构。毫不奇怪, 发生这些有序化转化的温度与烃类的分子量有关, 这些烃类的分子量也调节着它们的蒸汽压、吸附热以及它们表面扩散活化能。当温度进一步降低时, 可能发生多层吸附, 并且开始出现烃类晶体薄膜的外延生长。

图 5.3 清楚表明了温度对吸附单层有序化和有序化性质的控制作用。虽然在给定的温度下改变压力, 可以用来改变一点覆盖

度,并进而改变某些情况的表面结构,但是,温度变化对有序化有很强烈影响。所有重要的有序化参数(脱附速率、表面和体扩散速率)都是温度的指数函数。

图 5.4 示出用表面扩散控制有序化的一个例子。在 300 K 时,萘吸附在 Pt(111)晶面上,形成一种不好的有序结构。当把该近乎玻璃质的层加热到 450 K 时,则形成一种极有序的(6×6)表面结构。对于一些大分子,如在一些研究中所检测到的那样,表面扩散对有序化起着一种明显的重要作用。

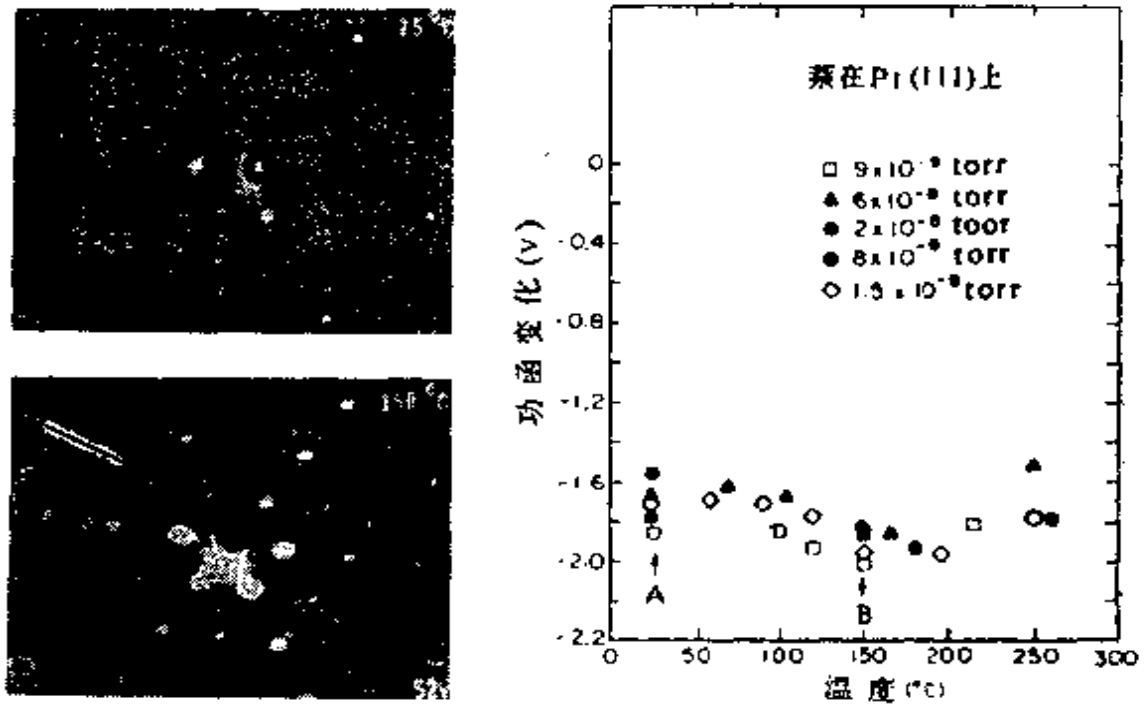


图 5.4 电子能量为 52eV 时,在 Pt(111)表面上单层萘的电子衍射图与温度的关系,亮点相应于好的有序化。在不同压力下所得到的功函变化也表示成温度的函数关系

温度也明显地影响吸附质与表面的化学成键。只有当分子能克服小的势能垒时,存在的那些吸附态才能是布居的。各种键的断裂过程其活化都是类似的。大多数反应分子在一些化学活泼的表面上能在足够低的温度下发生吸附而不断键。当提高温度时,

断键相继发生,直到分子原子化。因此,在不同的温度下,分子碎片的化学性质也不同。然而,对于化学反应的吸附质-衬底体系,完整分子的有序化几乎总有一个温度范围。看来,对于这些体系的有序化只限于 150 K 以下的低温,其次,或许要考虑表面可动性。

§ 5.3.4 表面不规整度对有序化的影响

当在光学显微镜或电子显微镜下观察某种固体表面时,宏观上,表面几乎总是显得很粗糙。表面上有一些高达几百个原子层的突起小山和一些把相当光滑的平台分隔的不连续点。图 5.5 给出一个刻蚀的铂单晶表面的典型的电子显微镜图。然而在原子水平上,这种表面似乎更加光滑得多。对于大多数洁净和退火的固



图 5.5 与入射电子束成 45° 角(以增加照片的对比度)的刻蚀的 Pt(100)表面的扫描电子显微镜(SEM)照片

体表面，通常要观察到质量非常高的低能电子衍射图形有序原子畴的直径必须大于 $100-200 \text{ \AA}$ 。只有当散射区域的大小大于电子相干长度时，才能产生具有亮的、小的和高强度衍射斑点的电子相干散射。当有序畴较小时，可观察到衍射斑点变宽，实际上，例如用离子轰击使表面变得粗糙时，就产生这种情况。另一种技术，即场离子显微镜(FIM)，能以原子水平的分辨率展现直径为 $\sim 10^{-4}$ 厘米小尖端上的表面构形，也能显示在表面上可能出现的原子有序的程度。

只要成核作用是吸附质有序化过程的一个重要部分，则表面的粗糙度在制备有序的表面结构中或者会起着某种重要的作用。常常可以观测到，吸附质有序化的容易程度和有序表面结构的质量是随衬底样品而变的。衬底表面用离子轰击净化和简单的热退火处理之后，常常立即在有序化特性方面有很大的“改善”，衬底由于被退火而越来越有序，所以使吸附质的有序化就变得更差了。从一种吸附质的表面结构转变成另一种结构的转变温度或压力也受无法控制的表面不规整度影响。虽然，吸附质的表面结构从一个样品到另一个样品，从一个实验室到另一个实验室，基本上是可重复的，但是，在形成有序表面结构的必要实验条件中那些不定因素常常是由无法控制的表面缺陷引起的。影响有序化的其它一些原因是表面有少量杂质，这些杂质阻塞了成核位置或影响有序化动力学；或者是表面下面的杂质，在吸附或有序化时被拉至表面。

用台阶晶面来研究表面不规整度对有序化的影响是很容易的。与面心立方金属(111)面上无法控制的表面缺陷的情况不同，例如，台阶就容易用 LEED 或 FIM 检测。它们多半是有序的，具有确定的周期性，同时可将这些表面制成使台阶占优势，而且表面缺陷浓度最高。

关于台阶的原子高度对吸附质结构有序化的影响，已经做了

一些研究^[8]。一般,在台阶间的有序平台越小,台阶对有序化的影响就越强。小分子吸附质在高密勒指数(755)Rh晶面上的有序化基本上不受台阶的影响^[8a]。然而,在较大台阶密度的Rh(331)晶面上^[8a],有序化受台阶的影响。在铜的台阶面上,观察到了氮和碳层扩展到几个平台^[8b],在铜和银(211)晶面上,Ar和Kr的有序化不受台阶的影响^[8c]。正像无法控制不规整度的情况那样,台阶明显地影响有序畴的成核作用。在W和Pt的台阶面上,常常能观察到:无台阶存在时,可能形成两个或三个等价的有序畴,而当有台阶存在时,仅生成一个有序畴。氧的表面结构也同样显示出这种现象,并已对此进行了特别详细的研究。

在很多情况,有台阶存在时观测不到有序化。在Ir(111)晶面上有有序化的碳层形成,而铱的台阶表面上不存在有序化的碳层。对大多数在低密勒指数(111)或(100)表面上能有序化的分子,在Pt的台阶表面上却不出现有序化。

有时,台阶位置具有不同的化学行为:它们能断裂化学键,从而在表面上产生新的化学物种。例如,NO吸附在台阶的铂表面上就发生这种情况^[9]。即台阶是通过台阶诱导出的新型化学作用来影响有序化的。在Pt和Ni的台阶表面上,烃类容易解离,而在没有高密度台阶的低密勒指数表面上,这种解离就慢得多^[10]。结果在这些金属的台阶表面上,不能形成有序的烃类表面结构,而在低密勒指数表面上,它们却可以形成。

也有大量的证据证明在台阶表面处增加了粘着几率。吸附几率的数量级变化范围从20%到几个数量级。也还有一些研究揭示出,在一些台阶位置上,结合能增加了:在Ni和Pt表面的一些台阶上结合能普遍增加10—20%。在一些台阶上增加的吸附几率和结合能这两者都可能强烈地影响有序化动力学。因此,有很多理由说明表面不规整时,吸附单层具有不同的有序化特征。

§ 5.4 吸附单层的原胞

吸附质层的原胞主要是覆盖度的函数:当覆盖度变化时,很多吸附质能产生整套连续不同的原胞。这里覆盖度按下述方式定义,即当吸附质占据了所有等价的吸附位置时覆盖度为1,即 $\theta=1$ 。

人们可以将覆盖度(θ)与吸附质在表面上能采用的原胞的某些特性关连起来。我们定义 S 为衬底原胞的面积。

当 $1/\theta$ 为一整数 n 时,每个吸附质就有 n 个衬底的原胞,并且可能产生原胞面积为 nS 的超格子(superlattice)。因此,对于 $\theta=\frac{1}{2}$,可能存在一种原胞面积为 $2S$ 的超格子,这方面的例子以 $p(2\times 1)$ 和 $c(2\times 2)$ 表示,并在图5.6中加以说明。

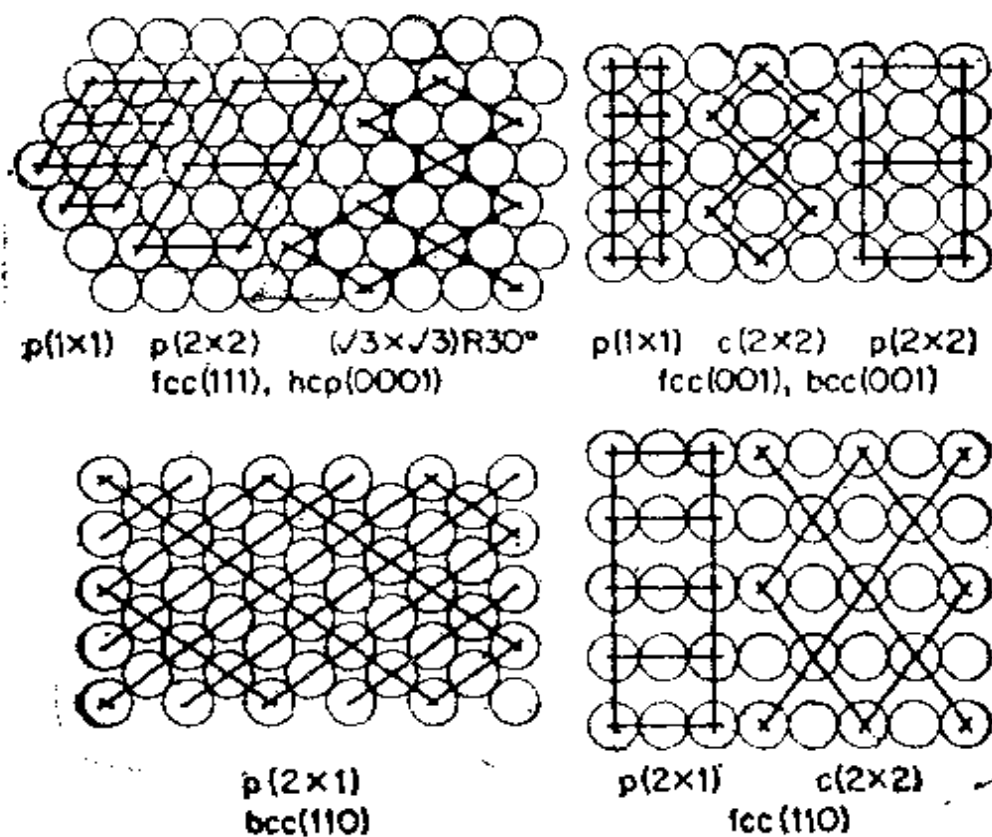


图 5.6 在低密勒指数晶面上一些常见的超格子。应用 Wood 符号

在 $1/\theta$ 是一个有理数 m/n (m 和 n 是不可约整数) 时, 每组 n 个吸附质有 m 个衬底原胞, 能够形成原胞面积为 mS 的超格子; 超格子的原胞含有 n 个任意定位的吸附质。在这种情况下, 在吸附质本身之间(忽略衬底)可以形成某种结构, 该结构具有比超格子原胞更小的原胞。这时人们必须区分表层原胞(不考虑衬底)和所谓“共生”原胞(Coincidence cell)(描写结合的衬底-表层体系)。关于 $\text{Pd}(100) + (2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ - 2\text{CO}$ 情况的例子示于图 5.7, 每个共生原胞有两个分子^[11]。注意, 这种吸附质可以某种近似六角的排布方式连结桥式中心。

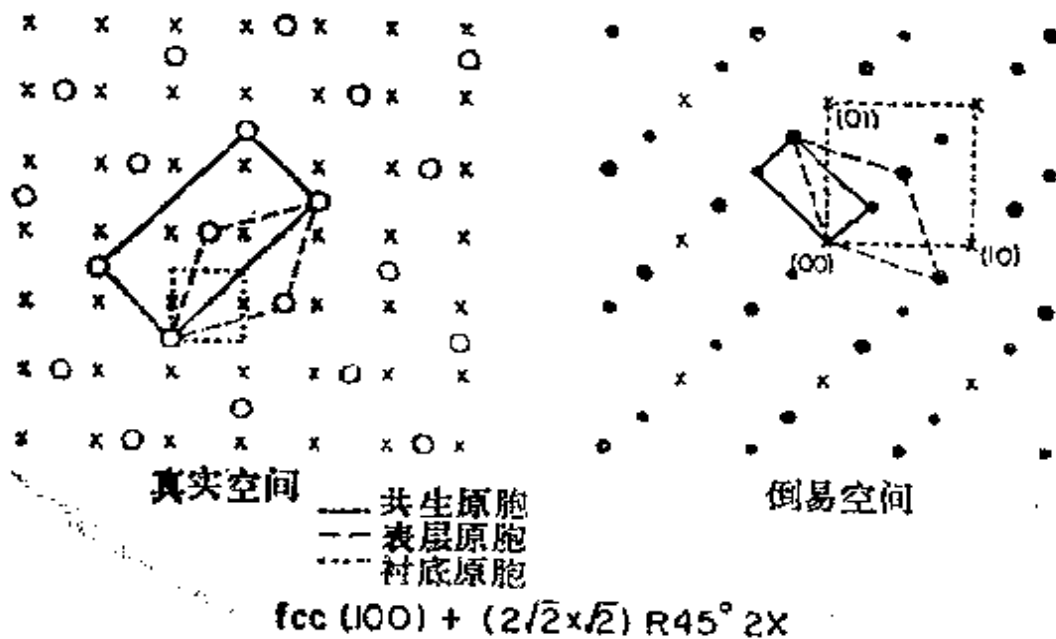


图 5.7 可以用于 $\text{Pd}(100) + (2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ - 2\text{CO}$ 的真实空间(左)和倒易空间(右)。衬底(表层)原子和衍射斑点用 \times (圆圈)表示, 大的实心圆表示运动学上(Kinematically)产生的斑点, 小的实心圆表示多重衍射斑点

在 $1/\theta$ 是一个无理数时, 表层晶格一般与衬底晶格无关; 表面原胞变为无穷大, 同时原胞面积变得不能通约。这种情况就如用物理吸附体系作近似处理的那样, 相当于完全独立的晶格。

实际上, $1/\theta$ 的有理值和无理值之间的差别是不重要的, 因为 LEED 不能区分原胞间距大于电子束相干距离 ($\sim 100 \text{ \AA}$) 的原胞。习惯上, 把产生大于 LEED 相干距离的共生原胞的任何表层称为不可约表层。实际上, 真正的可约表层是不存在的, 因为它仅在平行表面的吸附质-衬底之间的作用力等于零的极限情况时才能产生。

§ 5.5 有序吸附质结构的讨论

§ 5.5.1 引言

已报导过几乎近一千种吸附质的有序表面结构, 为了确定吸附原子或分子的精确定位, 只对约四十种表面结构用表面结晶学的方法进行过分析。看来几乎任何吸附质单层都可以至少形成一种有序化结构, 而在适当的气体暴露和温度条件下, 常常形成几种结构。适当的实验条件能使各种表面作用力(如吸附热、表面活化能、体相扩散)之间达到平衡, 这种平衡能促使一些可产生清晰衍射特征的大有序畴的形成。这种吸附单层的有序化对温度的变化是很敏感的。例如把单晶铯的温度由 300 K 降到 270 K, 就会大大地增加 CO , O_2 和其它吸附质有序畴的范围, 从而显著地改善了衍射图形的质量。对其它吸附单层体系所做的类似观测也常有报道。这种吸附质有序化显然也强烈的依赖于覆盖度, 因为在某种覆盖度时, 吸附质的某种特殊的周期性排布不能随便适应覆盖度的变化。在其它类似的一些例子中, 当覆盖度变化时, 在 $\text{Au}(100)$ 上沉积的 Pb 可产生 $c(2 \times 2)$, $c(7\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$, $c(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 和 $c(6 \times 2)$ 的几种排布(该原胞符号已在第四章中讨论了)。

在这部分, 我们提供一些新观测到的某种吸附质在某种衬底

上的有序结构的综合表。这些情况中的大多数,除了涉及原胞形状、大小和取向以外,没有做表面结构分析。这些结构很多是结合位置、键长、键角等进行结构分析的很好的典型材料。希望从几何学来分析结构的表能尽快的增加,以便为提出支配吸附现象的基本规律提供广泛的基础。

在 LEED 研究中,最常用的衬底是一些金属单晶的低密勒指数表面。广泛应用它们的理由是,各种金属晶面有最低的表面自由能,因此最稳定;有最高的旋转对称性,而且是最紧密堆积。同样,在过渡金属和半导体的情况中,它们在化学方面的反应活性较高密勒指数晶面的小。

在 LEED 实验中,所用的衬底不是面心立方 (fcc)、体心立方 (bcc) 就是六方密堆积 (hcp) 的晶体结构。立方金属的 (111)、(100) 和 (110) 晶面都是低密勒指数表面,同时它们分别有三重、四重和二重旋转对称性。(111) 表面的顶层实际上有六重旋转对称性,但顶部两层一起的旋转对称性是三重的,因为靠近表面的区域能影响气体在表面上的吸附位置,并且在垂直入射时 LEED 强度呈三重旋转对称性,所以 (111) 表面被认为具有三重旋转对称性。虽然大多数的吸附研究是在一些面心和体心晶体上进行的,但报道过的几种吸附是在六方密堆积的晶体上进行的。对于一些六方密堆积的金属,基面或 (0001) 平面是 LEED 研究中最常研究的表面,而且它是具有三重旋转对称性的最密堆积的表面。

§ 5.5.2 在金属上的金属吸附质

表 5.1 列出了在金属表面上吸附的一些有序金属单层的表面结构;给出了每个衬底的晶体结构,最相邻原子间的距离,以及升华热(即正比于表面自由能)。对每一种金属吸附质,都提供了同样的数据,包括沉积的技术及随覆盖度增加而形成的所有有序表

表 5.1 在金属衬底上金属单层的吸附性质。为了比较也给出了纯净衬底的性质。衬底是按晶格类型(面心立方,体心立方,六方密堆积,金刚石,斜方)顺序排列。结构,最相邻原子距离,汽化热,都指的是衬底或吸附质体相材料的数据。VD, ID, S 分别代表蒸汽沉积, 离子束沉积和表面偏析。TD, WF 和 TED 分别代表热脱附, 功函数测量和透射电子衍射

衬底金属	吸附金属	结构	最相邻原子距离	汽化热 kcal·mol ⁻¹	沉积技术	衬底取向	研究技术	观测到的表面结构	参考文献
Rh	—	fcc	2.69	127	—	—	—	—	—
Rh	Fe	bcc	2.48	85	VD	(100)	TED	Fe(100)和Fe(110) Rh(100)	13
Ir	—	fcc	2.71	160	—	—	—	—	—
Ir	Cr	bcc	2.50	73	VD	(111)	LEED-AES-WF	六方	14
Ir	Au	fcc	2.88	82	VD	(111)	LEED-AES-WF	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	14
Ni	—	fcc	2.49	91	—	—	—	—	—
Ni	Na	bcc	3.66	24	ID/VD	(100)	LEED-WF	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	18, 15-20
Ni	K	bcc	4.52	19	ID/VD	(100)	LEED-WF/LEED	六方 无序结构, 六方	16, 19, 21 16, 19, 21
Ni	Cs	bcc	5.23	16	ID	(110)	LEED	无序结构	16,
Ni	Ba	bcc	4.35	36	VD	(100)	LEED-WF	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$ / 六方	15, 18, 22
Ni	Ba	bcc	4.35	36	VD	(100)	LEED-WF	无序结构 无序表面	16 15

Ni	Cf	bcc	2.50	73	VD	(100)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	23
Ni	Mo	bcc	2.72	128	S	(111)	LEED	$\begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 5 & 10 \\ 0 & 10 \end{pmatrix}$	8
Ni	Fe	bcc	2.48	85	VD	(100)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 5 & 10 \end{pmatrix}$	13
Ni	Co	hcp	2.50	93	VD	(100)	TED	(110)Fe 100Ni $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	25
Ni	Cu	fcc	2.56	73	VD	(100)	RHEED AES	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	26
Ni	Ag	fcc	2.89	61	VD	(111)	LEED/AES	$\begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}$	27, 28
Ni	Au	fcc	3.88	82	S	(111)	LEED AES, LEED	$\begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 13 & 0 \\ 0 & 13 \end{pmatrix} / \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}$	29, 30
Ni	Pb	fcc	3.50	42	VD	(100)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$	31
					VD	(111)		$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 0 & 7 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 13 & 0 \\ 0 & 13 \end{pmatrix}$	31, 32
								$\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix} / \text{六方旋转} \pm 3^\circ$	
								$\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$	
					VD	(110)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$	31

续表

Pd	fcc	2.75	90	—	—	—	—	—
Pd	Fe bcc	2.48	85	VD	(100)	TED	(100)Fe (100)Pd 和 (110)Fe (100)Pd	13
Pd	Ni fcc	2.49	91	VD	(100)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	33
Pd	Ag fcc	2.89	61	VD	(100)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	34
Pd	Au fcc	2.88	82	VD	(100)	LEED/TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	34—36
Cu	— fcc	2.56	73	—	—	—	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	36
Cu	Fe bcc	2.48	85	VD	(100)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	— 13, 37, 38
Cu	Co hcp	2.50	93	VD	(111)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	39
Cu	Ni fcc	2.49	91	VD	(100)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	40, 41
Cu	Ag fcc	2.89	61	VD	(100)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	42
Cu	Ag fcc	2.89	61	VD	(100)	LEED	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$	43—45 34, 46
				VD	(111)	LEED/RHEED, TED	$\begin{pmatrix} 8 & 0 \\ 0 & 8 \end{pmatrix}$ / 三维晶体	45—50

Cu	Au fcc	2.88	82	VD	(100)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	34, 51
				VD	(111)	LEED-AES/ RHEED	$\begin{pmatrix} 2/3 & 2/3 \\ 2/3 & 4/3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$ / 二维晶体	47, 52, 53
				VD	(110)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1/2 & 3/2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$	52.
							复杂结构	
Cu	Sn 金刚石	2.81	70	S	(100)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$	54
				S	(111)	LEED AES	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 3 \end{pmatrix}$	54
Cu	Pb fcc	3.50	42	VD	(100)	LEED/LEED AES-TD TED	$\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$	55-59
				VD	(111)	LEED/LEED-AES -TD	$\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$	55, 56
				VD	(110)	LEED/LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} / \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix},$ $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	55, 56
				VD	(711)	LEED AES, LEED AES TD	$\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	56, 58
				VD	(511)	LEED AES	$\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	56
				VD	(311)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 3 & 1 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$	58

续表

				VD	(211)	LEED-AES-TD	$\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	58
Cu	Bi	斜方	3.07	43	(100)	LEED/LEED AES	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 4 & 5 \end{pmatrix}$	57, 60
							$\begin{pmatrix} 5 & 4 \\ 4 & 5 \end{pmatrix}$	
Ag	—	fcc	2.89	61	(111)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 3 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$	61
Ag	Na	bcc	3.66	24	(111)	LEED-AES-TD	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	62
					(110)	LEED-AES-TD	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	63
Ag	Rb	bcc	4.84	18	(111)	LEED-AES-TD	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	64
Ag	Mg	hcp	3.20	32	(111)	TED	无序表层	65
Ag	Cr	bcc	2.50	73	(111)	TED	无序表层	65
Ag	Co	hcp	2.50	93	(111)	TED	无序表层	65
Ag	Ni	fcc	2.49	91	(100)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	66
Ag	Pd	fcc	2.75	90	(111)	TED, RHEED	六方表层	65, 67
Ag	Cu	fcc	2.56	73	(100)	TED	无序表层	65
							$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	68

	VD	(111)	RHEED/TED	六方表层	68~70				
Ag	Au	fcc	2.88	82	VD	(100)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	35
Ag	Zn	hcp	2.60	27	VD	(111)	LEED-AES/TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	50, 71, 72
Ag	Cd	hcp	2.98	24	VD	(111)	TED	未观察	65
Ag	Al	fcc	2.86	68	VD	(111)	TED	未观察	65
Ag	Ti	hcp	3.46	39	VD	(111)	TED	无序表层	65
Ag	Sb	金刚石	2.81	70	VD	(111)	TED	六方表层	65
Ag	Pb	fcc	3.50	42	VD	(111)	TED	无序表层	65, 73
Ag	Sb	斜方	2.91	47	VD	(111)	TED	无序表层	65
Ag	Bi	斜方	3.07	43	VD	(111)	TED	无序表层	65
Au	—	fcc	2.88	82	—	—	—	—	—
Au	Na	bcc	3.66	24	VD	(100)	LEED	系列结构, 六方	74
Au	Cr	bcc	2.50	73	VD	(111)	LEED-AES-WF	六方	75
Au	Fe	bcc	2.48	85	VD	(100)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	76~78
Au	Pd	fcc	2.75	90	VD	(111)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	76, 78~80
Au	Pd	fcc	2.75	90	VD	(100)	LEED/TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	34, 81
Au	Pd	fcc	2.75	90	VD	(111)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	36, 82

续表

Au	Pt	fcc	2.77	122	VD	(100)	LEED-AES/TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	3,4
					VD	(111)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	83
Au	Cu	fcc	2.56	73	VD	(100)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	34
					VD	(111)	RHEED	额外线	34,85
Au	Ag	fcc	2.89	61	VD	(100)	LEED/TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	34,39,86,78
						(111)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	71
Au	Pb	fcc	3.50	42	VD	(100)	LEED AES	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$	5,6
								$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$	
					VD	(111)	LEED-AES	六方旋转 $\pm 5^\circ$	6,88
					VD	(110)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	5,88
								$\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$	
					VD	(11,1,1)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$	6
					VD	(911)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$	6
					VD	(711)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$	6

				VD	(511)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$	6
				VD	(311)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 5 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$	89
				VD	(320)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$	89
				VD	(210)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	90
Au	Bi	新方	3.07	43	(100)	LEED	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$	91
					(111)	LEED	$\begin{pmatrix} 10 & 10 \\ 10 & 20 \end{pmatrix}$	91
					(110)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	91
Al	—	fcc	2.86	68	—	—	—	—
Al	Na	bcc	3.66	24	(100)	LEED-AES-WF	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 4 \end{pmatrix}$	92,94
					(111)	LEED-AES-WF	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	93
Al	Mn	立方	2.24	54	(111)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$, 六方旋转 $\pm 9^\circ$	95
Al	Fe	bcc	2.48	85	(100)	TED	外延不好	13
Al	Ni	fcc	2.49	91	(111)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$	96

Al	Sn	金刚石	2.81	70	VD	(100)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$	97
Al	Pb	fcc	3.50	42	VD	(111)	LEED-AES	六方旋转 $\pm 9^\circ$	98
					VD	(100)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$	97
					VD	(111)	LEED-AES	六方旋转 $\pm 9^\circ$	98
Nb	-	金刚石	2.86	172	-	-	-	-	-
Nb	Sn	金刚石	2.81	70	VD	(110)	LEED	无序结构, $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	99
Ta	-	bcc	2.86	180	-	-	-	-	-
Ta	Au	fcc	2.88	82	VD	(100)	LEED	劈裂 $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$	100
Ta	Al	fcc	2.86	68	VD	(110)	LEED	六方,四方	101
Ta	Th	fcc	3.60	137	VD	(100)	LEED-WF	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	102
Mo	-	bcc	2.72	128	-	-	-	-	-
Mo	Na	bcc	3.66	24	ID	(110)	LEED-AES	未序化结构	103
Mo	K	bcc	4.52	19	ID	(110)	LEED-AES	六方	103
Mo	Rb	bcc	4.84	18	ID	(110)	LEED-AES/AES	六方	103, 104
Mo	Cs	bcc	5.23	16	ID	(110)	LEED-AES	六方	103
Mo	Ag	fcc	2.89	61	VD	(100)	SEM-AES/LEED-AES	$\begin{pmatrix} 100 \end{pmatrix} \text{Ag11(100)Mo 和} \\ \begin{pmatrix} 011 \end{pmatrix} \text{Ag11(001)Mo}$	105, 106
Mo	Al	fcc	2.86	68	VD	(110)	LEED-AES	六方	107
Mo	Sn	斜方	2.81	70	VD	(100)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$	10

W	—	bcc	2.74	185	—	—	—	—	—
W	Li	bcc	3.02	32	VD	(110)	LEED-WF	$\left(\frac{1}{2} \frac{5}{2}\right), \left(\frac{2}{0} \frac{0}{2}\right), \left(\frac{1}{1} \frac{1}{2}\right)$	109-111
					VD	(112)	LEED-WF	$\left(\frac{4}{0} \frac{0}{1}\right), \left(\frac{3}{0} \frac{0}{1}\right), \left(\frac{2}{0} \frac{0}{1}\right)$, 非相干, $\left(\frac{1}{0} \frac{0}{1}\right)$	110-112
W	Na	bcc	3.66	24	VD	(100)	RHEED-TD	$\left(\frac{1}{1} \frac{1}{1}\right)$	113
					VD	(110)	LEED-WF	$\left(\frac{1}{2} \frac{5}{2}\right), \left(\frac{2}{0} \frac{0}{2}\right), \left(\frac{1}{1} \frac{1}{2}\right)$, $\left(\frac{1}{0} \frac{1}{8}\right), \left(\frac{1}{0} \frac{1}{5}\right)$, 六方	7
					VD	(112)	LEED	$\left(\frac{2}{0} \frac{0}{1}\right)$, 压缩的 $\left(\frac{2}{0} \frac{0}{1}\right)$	114
W	K	bcc	4.52	19	VD	(100)	RHEED	$\left(\frac{1}{1} \frac{1}{1}\right)$	115
W	Rb	bcc	4.84	18	ID	(100)	LEED-AES	$\left(\frac{1}{1} \frac{1}{1}\right), \left(\frac{2}{0} \frac{0}{2}\right)$, 六方	116
W	Cs	bcc	5.23	16	ID-VD	(100)	LEED-AES; LEED-WF	$\left(\frac{1}{1} \frac{1}{1}\right), \left(\frac{2}{0} \frac{0}{2}\right)$, 劈裂 $\left(\frac{2}{0} \frac{0}{2}\right) / \left(\frac{2}{0} \frac{0}{2}\right), \left(\frac{1}{1} \frac{1}{1}\right)$, 六方	117-119
					VD	(110)	LEED/LEED-AES	无序六方, 六方	117, 120, 121

W	Be	hcp	2.22	74	VD	(110)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 9 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 9 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}$	122
W	Sr	fcc	4.30	84	VD	(110)	LEED WF	$\begin{pmatrix} 3 & 3 \\ 2 & 5 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 1 & 6 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 0 \end{pmatrix}$, 六方	123
W	Ba	bcc	4.35	36	VD	(100)	LEED-WF	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 8 & 2 \end{pmatrix}$, 劈裂 $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	124
					VD	(110)	LEED-WF	无序六方, 六方, $\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3 & 3 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$, 六方密堆积	
W	Sc	hcp	3.25	81	VD	(110)	LEED-WF	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 0 & 8 \end{pmatrix}$	126
W	Y	hcp	3.55	93	VD	(110)	LEED-WF	六方	127, 128
W	Zr	hcp	3.17	122	VD	(100)	LEED-RHEED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}$	129
W	Fe	bcc	2.48	85	VD	(110)	LEED	三维晶体	10
W	Pd	fcc	2.75	90	VD	(110)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$, 六方	13
W	Cu	fcc	2.56	73	VD	(100)	LEED-AES-TD	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	131
					VD	(110)	LEED/LEED-AES-WF-TD	六方结构	131, 132, 133

W	Ag	fcc	2.89	61	VD	(100)	LEED-AES-WF-TD	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	134
					VD	(110)	LEED-AES-WF-TD	六方	134, 135
W	Au	fcc	2.88	82	VD	(100)	LEED-AES-WF-TD	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	134
					VD	(110)	LEED-AES-WF-TD	六方结构	134, 136
W	Hg	斜方	3.01	14	VD	(100)	LEED-AES	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	137
W	Pb	fcc	3.50	42	VD	(100)	LEED/LEED-AES-WF-TD	无序 $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$, 劈裂 $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 2 & 2 \end{pmatrix}$, 六方 $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$	138, 139
					VD	(110)	LEED-AES-WF-TD	劈裂 $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	139, 140
W	Sb	斜方	2.91	47	VD	(100)	RHEED	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	141, 142
					VD	(110)	RHEED/LEED WF	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$	141, 143
					VD	(112)	RHEED	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	141

续表

W	Th	fcc	3.60	137	VD	(100)	LEED/LEED- AES-WF	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix} / \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$,	144-146, 147, 148
Ti	—	hcp	2.89	106	—	—	—	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 3 \end{pmatrix}$, 六方	—
Ti	Cu	fcc	2.56	73	VD	(0001)	LEED	附加斑点	1
Ti	Cd	hcp	2.98	24	VD	(0001)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	2
Re	—	hcp	2.74	152	—	—	—	—	—
Re	Ba	bcc	4.35	36	VD	(0001)	LEED-WF	$\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$, 六方	11
Zn	—	hcp	2.66	27	—	—	—	—	—
Zn	Cu	fcc	2.56	73	VD	(0001)	LEED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	9
Sb	—	斜方	2.91	62	—	—	—	—	—
Sb	Fe	bcc	2.48	85	VD	(0001)	TED	$\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	12

面结构。

1. R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Phys. Chem. Solids* **6**, 271 (1958).
2. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev.* **B15**, 5550 (1977); H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev.* **B15**, 5561 (1977); H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Commun. Phys.* **1**, 25 (1976).
3. J. P. Biberian and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.*, to be published (1980).
4. J. W. Matthews and W. A. Jesser, *Acta Metall.* **15**, 595 (1967); J. W. Matthews, *Phil. Mag.* **13**, 1207 (1966).
5. J. P. Biberian and G. E. Rhead, *J. Phys.* **F3**, 675 (1973); J. P. Biberian and M. Huber, *Surf. Sci.* **55**, 259 (1976); A. K. Green, S. Prigge, and E. Bauer, *Thin Solid Films*, **52**, 163 (1978).
6. J. P. Biberian, *Surf. Sci.* **74**, 437 (1978).
7. V. K. Nedvedev, A. G. Naumovets, and A. G. Fedorus, *Sov. Phys. Solid State* **12**, 301 (1970); A. G. Naumovets and A. G. Fedorus, *JETP Lett.* **10**, 6 (1969)
8. L. G. Feinstein and E. Blanc, *Surf. Sci.* **18**, 305 (1969); T. Edmonds and J. J. McCarroll, *Surf. Sci.* **24**, 353 (1971).
9. I. Abbati, L. Braicovich, C. M. Bertoni, C. Calandra, and F. Manghi, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 469 (1978); J. Abbati and L. Braicovich. *Proc. 7th Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 1117 (1977).
10. A. J. Melmed and J. J. McCarroll, *Surf. Sci.* **19**, 243 (1970).
11. D. A. Gorodetskii and A. N. Knysh, *Surf. Sci.* **40**, 636 (1973); D. A. Gorodetskii and A. N. Knysh, *Surf. Sci.* **40**, 651 (1973).
12. T. Shigematsu, S. Hine, and T. Takada, *J. Cryst. Growth* **43**, 531 (1978).

13. D. C. Hothersall, *Phil. Mag.* **15**, 1023 (1967).
14. R. E. Thomas and G. A. Haas, *J. Appl. Phys.* **43**, 4900 (1972).
15. S. Andersson and B. Kasemo, *Surf. Sci.* **32**, 78 (1972).
16. R. L. Gerlach and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **17**, 32 (1969).
17. S. Andersson and J. B. Pendry, *J. Phys.* **C6**, 601 (1973).
18. S. Andersson and U. Jostell, *Surf. Sci.* **46**, 625 (1974).
19. R. L. Gerlach and T. N. Rhodin, in *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969, p. 55.
20. S. Andersson and J. B. Pendry, *J. Phys.* **C5**, L41 (1972).
21. R. L. Gerlach and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **10**, 446 (1968).
22. S. Andersson and U. Jostell, *Solid State Commun.* **13**, 829 (1973); S. Andersson and U. Jostell, *Solid State Commun.* **13**, 833 (1973).
23. C. A. Papageorgopoulos and J. M. Chen, *Surf. Sci.* **52**, 40 (1975); C. A. Papageorgopoulos and J. M. Chen, *Surf. Sci.* **52**, 53 (1975).
24. W. A. Jesser and J. W. Matthews, *Phil. Mag.* **17**, 475 (1968).
25. W. A. Jesser and J. W. Matthews, *Acta Metall.* **16**, 1307 (1968).
26. A. Chambers and D. C. Jackson, *Phil. Mag.* **31**, 1357 (1975).
27. L. G. Feinstein, E. Blanc, and D. Dufayard, *Surf. Sci.* **19**, 269 (1970).
28. D. C. Jackson, T. E. Gallon, and A. Chambers, *Surf. Sci.* **36**, 381 (1973).
29. J. J. Burton, C. R. Helms, and R. S. Polizzotti, *Surf. Sci.* **57**, 425 (1976); J. J. Burton, C. R. Helms, and R. S. Polizzotti, *J. Chem. Phys.* **65**, 1089 (1976); J. J. Burton, C. R. Helms, and R. S. Polizzotti, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 204 (1976).
30. J. R. Wolfe and H. W. Weart, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1968,

p. 32.

31. J. Perdereau and I. Szymerska. *Surf. Sci.* **32**, 247 (1972).
32. E. Alkhoury Nemen, R. C. Cinti, and T. T. A. Nguyen, *Surf. Sci.* **30**, 697 (1972).
33. J. W. Matthews, *Thin Solid Films*, **12**, 243 (1972).
34. P. W. Palmberg and T. N. Rhodin, *J. Chem. Phys.* **49**, 134 (1968).
35. J. W. Matthews, *Phil. Mag.* **13**, 1207 (1966).
36. K. Yagi, K. Takanayagi, L. Kobayashi, and G. Honjo, *J. Cryst. Growth* **9**, 84 (1971).
37. W. A. Jesser and J. W. Matthews, *Phil. Mag.* **17**, 595 (1968).
38. W. A. Jesser and J. W. Matthews, *Phil. Mag.* **15**, 1097 (1967).
39. U. Gradmann, W. Kummerle, and P. Tillmanns, *Thin Solid Films* **34**, 249 (1976).
40. W. A. Jesser and J. W. Matthews, *Phil. Mag.* **17**, 461 (1968).
41. A. I. Fedorenko and R. Vincent, *Phil. Mag.* **24**, 55 (1971).
42. R. Kuntze, A. Chambers, and M. Prutton, *Thin Solid Films* **4**, 47 (1969).
43. C. A. Haque and H. E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **4**, 195 (1966).
44. U. Gradmann, *Surf. Sci.* **13**, 498 (1969).
45. U. Gradmann, *Ann. Phys.* **13**, 213 (1964); U. Gradmann, *Ann. Phys.* **17**, 91 (1966).
46. E. Bauer, *Surf. Sci.* **7**, 351 (1967).
47. R. W. Vook, C. T. Horng, and J. E. Macur, *J. Cryst. Growth* **31**, 353 (1975).
48. R. W. Vook and C. T. Horng, *Phil. Mag.* **33**, 843 (1976).
49. C. T. Horng and R. W. Vook, *Surf. Sci.* **54**, 309 (1976).
50. U. Gradmann, *Phys. Kondens. Mater.* **3**, 91 (1964).
51. P. W. Palmberg and T. N. Rhodin, *J. Appl. Phys.* **39**, 2425 (1968).

52. Y. Fujinaga, Surf. Sci. **64**, 751 (1977).
53. R. W. Vook and J. E. Macur, Thin Solid Films **32**, 199 (1976).
54. J. Erlewein and S. Hofmann, Surf. Sci. **68**, 71 (1977).
55. J. Henrion and G. E. Rhead, Surf. Sci. **29**, 20 (1972).
56. A. Sepulveda and G. E. Rhead, Surf. Sci. **66**, 436 (1977).
57. C. Argile and G. E. Rhead, Surf. Sci. **78**, 115 (1978).
58. M. G. Barthes and G. E. Rhead, Surf. Sci. **80**, 421 (1979).
59. K. Reichelt and F. Müller, J. Cryst. Growth **21**, 323 (1974).
60. F. Delamare and G. E. Rhead, Surf. Sci. **35**, 172 (1973).
61. F. Delamare and G. E. Rhead, Surf. Sci. **35**, 185 (1973).
62. P. J. Goddard, J. West, and R. M. Lambert, Surf. Sci. **71**, 447 (1978).
63. R. A. Marbrow and R. M. Lambert, Surf. Sci. **61**, 329 (1976).
64. P. J. Goddard and R. M. Lambert, Surf. Sci. **79**, 93 (1979).
65. R. C. Newman, Phil. Mag. **2**, 750 (1957).
66. L. A. Bruce and H. Jaeger, Phil. Mag. **36**, 1331 (1977).
67. C. Gonzalez, Acta Metall. **1s**, 1373 (1967).
68. G. T. Horng and R. W. Vook, J. Vac. Sci. Technol. **11**, 140 (1974).
69. E. Grünbaum, G. Kremer, and C. Reymond, J. Vac. Sci. Technol. **6**, 475 (1969).
70. R. C. Newman and D. W. Pashley, Phil. Mag. **46**, 927 (1955).
71. F. Soria, J. L. Sacedon, P. M. Echenique, and D. Titterington, Surf. Sci. **68**, 448 (1977).
72. M. Klaua and H. Bethge, J. Cryst. Growth **3,4**, 188 (1968).
73. E. Grünbaum, Proc. Phys. Soc. (Lond.) **72**, 459 (1958).
74. E. Bauer, Structure et Propriétés des Solides, CNRS. Paris (1969).
75. R. E. Thomas and G. A. Haas, J. Appl. Phys. **43**, 4906

(1972).

76. E. F. Wassermann and H. P. Jablonski, *Surf. Sci.* **22**, 69 (1970).
77. D. C. Hothersall, *Phil. Mag.* **15**, 1023 (1967).
78. P. Gueguen, C. Camoin, and M. Gillet, *Thin Solid Films* **26**, 107 (1975).
79. G. Honjo, K. Takayanagi, K. Kobayashi, and K. Yagi, *J. Cryst. Growth* **42**, 98 (1977).
80. P. Gueguen, M. Cahareau, and M. Gillet, *Thin Solid Films* **16**, 27 (1973).
81. D. Cherns and M. J. Stowell, *Thin Solid Films* **29**, 107 (1975).
82. D. Cherns and M. J. Stowell, *Thin Solid Films* **29**, 127 (1975).
83. W. A. Jesser, J. W. Matthews, and D. Kuhlmann-Wilsdorf, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 176 (1966).
84. J. E. Macur and R. W. Vook, 32nd. Annu. Proc. Electron Microsc. Soc., St. Louis, Mo. 1974, ed. C. J. Arceneaux.
85. J. E. Macur, 33rd Annu. Proc. Electron Microsc. Soc. Amer., Las Vegas, Nev. 1975, ed. B. W. Bailey, p. 98.
86. H. E. Farnsworth, *Phys. Rev.* **40**, 681 (1932).
87. J. W. Matthews, *Phys. Thin Films* **4**, 137 (1967).
88. J. Perdereau, J. P. Biberian, and G. E. Rhead, *J. Phys.* **F4**, 798 (1974).
89. M. G. Barthes and G. E. Rhead, *Surf. Sci.*, **85**, L211 (1979).
90. M. G. Barthes, Thesis, University of Paris. 1978.
91. A. Sepuveda and G. E. Rhead, *Surf. Sci.* **49**, 669 (1975).
92. B. A. Hutchins, T. N. Rhodin, and J. E. Demuth, *Surf. Sci.* **54**, 419 (1976).
93. J. O. Porteus, *Surf. Sci.* **41**, 515 (1974).
94. M. Van Hove, S. Y. Tong, and N. Stoner, *Surf. Sci.* **54**, 259 (1976).
95. I. A. S. Edwards and H. R. Thirsk, *Surf. Sci.* **39**, 254 (1973).
96. G. Dorey, *Thin Solid Films* **5**, 69 (1970).

97. C. Argile and G. E. Rhead, *Surf. Sci.* **78**, 125 (1978).
98. C. Argile, Thesis, University of Paris. 1978.
99. A. G. Jackson and M. P. Hooker. *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969, p. 73.
100. A. G. Elliot, *Surf. Sci.* **51**, 489 (1975); J. P. Biberian. *Surf. Sci.* **59**, 307 (1976).
101. T. W. Haas, A. G. Jackson, and M. P. Hooker, *J. Appl. Phys.* **38**, 4998 (1967); A. G. Jackson, M. P. Hooker, and T. W. Haas, *Surf. Sci.* **10**, 308 (1968)
102. J. H. Pollard and W. E. Danforth, *The Structure and Chemistry of Solid Surfares*, ed, G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969, p. 71; J. H. Pollard and W. E. Danforth. *J. Appl. Phys.* **39**, 4019 (1968).
103. S. Thomas and T. W. Hass, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 840 (1972).
104. S. Thomas and T. W. Haas, *Surf. Sci.* **28**, 632 (1971).
105. K. Hartig. A. P. Janssen, and J. A. Venables, *Surf. Sci.* **74**, 69 (1978).
106. K. Hartig, Thesis, Ruhr-Universiitai, Bochum.
107. A. G. Jackson and M. P. Hooker, *Surf. Sci.* **28**, 373 (1971).
108. A. G. Jackson and M. P. Hooker, *Surf. Sci.* **27**, 197 (1979).
109. D. A. Gorodetsky, Yu. P. Melnik, and A. A. Yasko, *Ukr. Fiz. Zh.* **12**, 649 (1967).
110. V. K. Medvedev and T. P. Smereka, *Sov. Phys. Solid Solid State* **16**, 1046 (1974).
111. A. G. Naumovets and A. G. Fedorus, *Sov. Phys. JETP* **41**, 587 (1975).
112. V. K. Medvedev, A. G. Naumovets, and T. P. Smereka, *Surf. Sci.* **34**, 368 (1973).
113. A. Mlynczak and R. Niedermayer, *Thin Solid Films* **28**, 37 (1975).

114. J. M. Chen and C. A. Papageorgopoulos, *Surf. Sci.* **21**, 377 (1970).
115. P. W. Steinhage and H. Mayer, *Thin Solid Films*, **28**, 131 (1975).
116. S. Thomas and T. W. Haas, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 218 (1973).
117. A. U. MacRae, K. Müller, J. J. Lander, and J. Morrison, *Surf. Sci.* **15**, 483 (1969).
118. C. A. Papageorgopoulos and J. M. Chen, *Surf. Sci.* **39**, 283 (1973).
119. V. B. Voronin, A. G. Naumovets, and A. G. Fedorus, *JETP Lett.* **15**, 370 (1972); C. S. Wang, *I. Appl. Phys.* **48**, 1477 (1977).
120. A. G. Fedorus and A. G. Naumovets, *Surf. Sci.* **21**, 426 (1970).
121. A. G. Fedorus and A. G. Naumovets, *Sov. Phys. Solid State* **12**, 232 (1970).
122. H. Niehus, Thesis, Clausthal, 1975.
123. O. V. Kanash, A. G. Naumovets, and A. G. Fedorus, *Sov. Phys. JETP* **40**, 903 (1974).
124. D. A. Gorodetskii and Yu. P. Mel'nik *Akad. Nauk SSSR* **33**, 4 (1969).
125. D. A. Gorodetskii and Yu. P. Mel'nik, *Surf. Sci.* **62**, 647 (1977); D. A. Gorodetskii, A. D. Gorchinskii, V. I. Maksimenko, and Yu. P. Mel'nik, *Sov. Phys. Solid State* **18**, 691 (1976); D. A. Gorodetskii, A. M. Kornev, and Yu. P. Mel'nik, *Izv. Akad. Nauk Ser. Fiz.* **28**, 1337 (1964).
126. V. B. Voronin and A. G. Naumovets, *Ukr. Fiz. Zh.* **13**, 1389 (1968); V. B. Voronin, *Sov. Phys. Solid State* **9**, 1758 (1968); D. A. Gorodetskii and A. A. Yas'ko, *Sov. Phys. Solid State* **10**, 1812 (1969).
127. D. A. Gorodetskii, A. A. Yas'ko, and S. A. Shevlyakov, *Izv.*

- Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz. 35, 436 (1971).**
128. **V. B. Voronin and A. G. Naumovets, Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz. 35, 325 (1971).**
 129. **G. D. Hill, I. Marklund, and J. Martinson, Surf. Sci. 24, 435 (1971).**
 130. **D. Parashkevov, W. Schlenk, R. P. Bajpai, and E. Bauer, Proc. 7th Int. Vac Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna, 1977, p. 1737.**
 131. **E. Bauer, H. Poppa, G. Todd, and F. Bonczek, J. Appl. Phys. 45, 5164 (1974).**
 132. **N. J. Taylor, Surf. Sci. 4, 161 (1966).**
 133. **A. R. Moss and B. H. Blott, Surf. Sci. 17, 240 (1969).**
 134. **E. Bauer, H. Poppa, G. Todd, and P. R. Davis, J. Appl. Phys. 48, 3773 (1977).**
 135. **J. B. Hudson and C. M. Lo, Surf. Sci. 36, 141 (1973).**
 136. **P. D. Augustus and J. P. Jones, Surf. Sci. 64, 713 (1977).**
 137. **R. G. Jones and D. L. Perry, Surf. Sci. 71, 59 (1978).**
 138. **D. A. Gorodetskii and A. A. Yas'ko, Sov. Phys. Solid State 14, 636 (1972).**
 139. **E. Bauer, H. Poppa, and G. Todd, Thin Solid Films 28, 19 (1975).**
 140. **D. A. Gorodetskii and A. A. Yas'ko, Sov. Phys. Solid State 11, 640 (1969).**
 141. **B. J. Hopkins and G. D. watts, Surf. Sci. 47, 195 (1975).**
 142. **B. J. Hopkins and G. D. Watts, Surf. Sci. 45, 77 (1974).**
 143. **D. A. Gorodetskii and A. A. Yas'ko, Sov. Phys. Solid State 13, 1085 (1971).**
 144. **P. J. Estrup, J. Anderson, and W. E. Danforth, Surf. Sci. 4, 286 (1966).**
 145. **P. J. Estrup and J. Anderson, Surf. Sci. 7, 255 (1967).**
 146. **P. J. Estrup and J. Anderson, Surf. Sci. 8, 101 (1967).**
 147. **J. H. Pollard, Surf. Sci. 20, 269 (1970).**

148. J. Anderson, P. J. Estrup, and W. E. Danforth, Appl. Phys. Lett. 7, 122 (1965).

分析表 5.1 数据可知, 这些研究的显著结果之一是有序单层的形成占优势, 而与这些衬底和吸附质金属的表面自由能的相对大小无关。由此可见, 表面热力学理论预言只有在总的表面自由能变至最小 (在较小表面自由能的金属往较大表面自由能的金属衬底上沉积的过程) 时, 才形成单层; 如果这些条件不满足, 可以预言, 会生长三维微晶, 使总的表面自由能变至最小。然而, 实验数据表明, 有序单层沉积的形成与表面自由能之差无关 (例如, 甚至 Mo 沉积在 Ni 上, Pt 沉积在 Au 上和 Cu 沉积 Zn 上都是如此)。

对于形成有序单层也有一个例外: Fe 沉积在 W 上, 尽管按表面热力学理论预言应形成单层, 而实际形成的是三维微晶。

在低覆盖时, 沉积金属的表面结构由衬底的周期性所决定。在该条件下, 吸附质-衬底之间的相互作用是主要的。在较高覆盖度时, 吸附质可以继续随合衬底的周期性或者形成一种与衬底周期性无关而具有新周期性的共生结构。一些半径大的金属吸附原子 (特别是 K、Rb 和 Cs) 的有序化几何结构与衬底晶格的关系相当小; 在任何金属衬底上它们都倾向于形成六方密堆积层。看来, 对于这些体系, 在有序化的过程中, 吸附质-吸附质之间的相互作用是主要的。

现有的数据还不足以对能够控制金属表面上金属单层有序化的各种因素进行详细的分析。但两种金属之间的电子相互作用和原子相对大小这两者对决定单层有序化性质起重要作用是可能的。

§ 5.5.3 低-和高-密勒指数表面上小分子的表面结构

在表 5.2—表 5.7 中, 我们列出了所观测到的一些吸附质的

表 5.2 在三重旋转对称性衬底上的表面结构

表面	吸附气体	表面结构	参考文献	
Ag(111)	O ₂	(2×2)-O	1	
		($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-O	1	
		未吸附	2	
		(4×4)-O	3, 4	
	I ₂	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-I	5-7	
	Cl ₂	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-Cl	8	
		(10×10)-Cl	8	
		AgCl(111)	9	
	C ₂ H ₄ Cl ₂	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-Cl	10, 11	
		(3×3)-Cl	10, 11	
	Br ₂	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-Br	12	
		(3×3)-Br	12	
		Xc	六方表层	13—17
		Kr	六方表层	13
		CO+O ₂	(2× $\sqrt{3}$)-(CO+O ₂)	18
		NO	无序	19
Al(111)	O ₂	(4×4)-O	20	
Au(111)	O ₂	氧化物	21	
		未吸附	22	
		吸附	22	
Be(0001)	O ₂	无序	23	
		CO	无序	23
	H ₂	未吸附	23	
	N ₂	未吸附	23	
C(111), 金刚石	O ₂	吸附	24	
		未吸附	25	
	N ₂	未吸附	25	
	NH ₃	未吸附	25	
	H ₂ S	未吸附	25	
	H ₂	(1×1)-H	26	
	P	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-P	26	
	C(0001), 石墨	Xe	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-Xe	27
Kr		($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-Kr	28—30	

续表

CdS(0001)	O ₂	无序	31		
Co(0001)	CO	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-CO	32		
		六方表层	32		
Cr(111)	O ₂	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-O	33		
Cu(111)	O ₂	无序	34-36		
		(7×7)-O	34, 37		
		($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-O	34, 37		
		(2×2)-O	34, 37, 38		
		(3×3)-O	37		
		(11×5)R5°-O	39		
		(2×2)R30°-O	38, 40		
		六方	41		
		CO	未吸附	42	
			($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°	43, 44	
	($\sqrt{7/3} \times \sqrt{7/3}$)R49.1		43, 44		
	Cl ₂	(3/2×3/2)	44		
		($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Cl	8		
		(6 $\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$)R30°-Cl	8		
		(12 $\sqrt{3} \times 12\sqrt{3}$)R30°-Cl	8		
		(4 $\sqrt{7} \times 4\sqrt{7}$)R19.2°-Cl	8		
	H ₂	未吸附	34		
H ₂ S	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-S	45			
	吸附	45			
	Xe	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-Xe	16		
Cu/Ni(111)	CO	无序	44		
Fe(111)	O ₂	(6×6)-O	46		
		(5×5)-O	46		
		(4×4)-O	46		
		(2 $\sqrt{7} \times 2\sqrt{7}$)R19.1°-O	46		
		(2 $\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30°-O	46		
		NH ₃	无序	47	
	H ₂	(3×3)-N	47		
		($\sqrt{19} \times \sqrt{19}$)R23.4°-N	47		
		($\sqrt{21} \times \sqrt{21}$)R10.9°-N	47		
		吸附	48		
		Ge(111)	O ₂	无序	49, 50

续表

		(1×1)	51, 52
	P	(1×1)-P	51
	H ₂ S	(2×2)-S	53
		(2×1)-S	54
	H ₂ Se	(2×2)-Se	53
	H ₂ O	(1×1)-H ₂ O	55, 56
	I ₂	(1×1)-I	51
Ir(111)	O ₂	(2×2)-O	57—62
		(2×1)-O	60
		Ir氧化物	59
	CO	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-CO	18, 58, 60, 61, 63, 64
		($2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$)R30°-CO	58, 60, 61, 63, 64
	H ₂ O	未吸附	61
	H ₂	吸附	65
	NO	(2×2)-NO	66
Mo(111)	O ₂	(211)小平面	67, 68
		(110)小平面	68
		(4×2)-O	69
	H ₂ S	c(4×2)-H ₂ S	70
		MoS ₂ (0001)	70
Nb(111)	O ₂	(2×2)-O	71
		(1×1)-O	71
Ni(111)	O ₂	(2×2)-O	72—81
		($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-O	72, 78, 82
		($\sqrt{3} \times \sqrt{21}$)-O	75
		NiO(111)	74—77, 83
	CO	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-CO	77, 78, 84, 85
		六方表层	85
		(2×2)-CO	73
		($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-O	82
		($2 \times \sqrt{3}$)-CO	82
		($\sqrt{39} \times \sqrt{39}$)-C	18, 82
		无序	81
		($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19.1°c	78, 79
		c(4×2)	78, 79
	CO ₂	(2×2)-CO ₂	82

续表

		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - O$	82
		$(2 \times \sqrt{3}) - CO_2$	82
		$(\sqrt{39} \times \sqrt{39}) - C$	18, 82
	H_2	$(1 \times 1) - H$	73, 86, 87, 88, 89
		$(2 \times 2) - H$	90
		无序	
	NO	$c(4 \times 2) - NO$	76
		六方表层	76
		$(2 \times 2) - O$	76
		$(6 \times 2) - N$	76
	H_2S	$(2 \times 2) - S$	80, 81, 91—94
		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - S$	91, 92
		$(5 \times 5) - S$	91
		吸附	91
	H_2Se	$(2 \times 2) - Se$	95
		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Se$	95
	Cl_2	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - Cl$	96
		$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 4 & 7 \end{pmatrix} - Cl$	96
	N_2	未吸附	97
Pd(111)	O_2	$(2 \times 2) - O$	98
		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - O$	98
		$(2 \times 2) - PdO$	98
	NO	$c(4 \times 2) - NO$	99
		$(2 \times 2) - NO$	99
	CO	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - CO$	100, 101
		六方表层	100
		$c(4 \times 2) - CO$	101
Pt(111)	H_2	$(1 \times 1) - H$	102, 103
	O_2	$(2 \times 2) - O$	104—110
		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ - O$	107, 108, 110
		未吸附	111

		$(4\sqrt{3} \times 4\sqrt{3})R30^\circ-O$	107, 108
		PtO ₂ (0001)	107, 108
		$(3 \times 15)-O$	110
	CO	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-CO$	112
		$c(4 \times 2)-CO$	111—114
		六方表层	112
		$(2 \times 2)-CO$	114
	H ₂	未吸附	114
		吸附	115, 116
	H ₂ +O ₂	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	105
	NO	无序	117
	H ₂ O	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-H_2O$	118, 119
		H ₂ O(111)	119
	S ₂	$(2 \times 2)-S$	120—123
		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-S$	120—123
		$\begin{pmatrix} 4 & -1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}-S$	120, 121
		六方	122
	N	无序	124
Re(0001)	O ₂	$(2 \times 2)-O$	125—127
	CO	未吸附	126
		$(2 \times 2)-CO$	125
		无序	128
		$(2 \times \sqrt{3})$	128
	H ₂	未吸附	126
	N ₂	未吸附	126
Rh(111)	O ₂	$(2 \times 2)-O$	129, 130
	CO	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-CO$	130
		$(2 \times 2)-CO$	129, 130
	CO ₂	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-CO$	130
		$(2 \times 2)-CO$	130
	H ₂	吸附	130
	NO	$c(4 \times 2)-NO$	130
		$(2 \times 2)-NO$	130
Ru(0001)	O ₂	$(2 \times 2)-O$	129, 131, 132
	CO	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ-CO$	129, 132, 133

续表

		(2×2) -CO	129, 132
	CO ₂	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO ₂	129
		(2×2) -CO ₂	129
	H ₂	(1×1) -H	134
	N ₂	吸附	134
	NH ₃	(2×2) -NH ₃	134, 135
		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -NH ₃	134
Si(111)	O ₂	无序	49, 52, 136
	N ₂	(8×8) -N	136
	P	$(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -P	137, 138
		(1×1) -P	137
		$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ -P	137
		(4×4) -P	138
	Cl ₂	无序	139
		(7×7) -Cl	139, 140
		(1×1) -Cl	139, 140
	I ₂	(1×1) -I	138
	H ₂	(1×1) -H	141
		(7×7) -H	141
	NH ₃	(8×8) -N	142
	PH ₃	(7×7) -P	143
		(1×1) -P	143
		$(6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3})$ -P	143
		$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ -P	143
Ti(0001)	O ₂	(1×1) -O	53
	CO	(1×1) -CO	50, 144
		(2×2) -CO	144
	N ₂	(1×1) -N	145, 146
		$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -N	145, 146
Th(111)	O ₂	无序	147
		ThO ₂ (111)	147
	CO	无序	147
		ThO ₂ (111)	147
UO ₂ (111)	O ₂	(3×3) -O	148
		$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -O	148
W(111)	O ₂	无序	149

续表

		(211)小平面	150
Zn(0001)	O ₂	(1×1)-O	151
		ZnO(0001)	152
(0001)	O ₂	($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°-O	151

表面结构 (不包括表 5.1 中所列的金属吸附质)。衬底按照它们的表面旋转对称性进行分类: 三重旋转对称的列在表 5.2 中, 四重的列在表 5.3 中, 二重的列在表 5.4 中。在表 5.4 和表 5.5 中考虑的是台阶表面。最后与有机吸附质形成的一些结构一并列在表 5.7 中。表 5.2—表 5.4 中的大多数衬底都是低密勒指数面, 而吸附的气体多半是小的无机物分子, 像 H₂, O₂, N₂, CO 和 NO。考查这些表可以得出这些小分子吸附时通常服从的两条普遍规律: (1)得到的表面结构与衬底有相同的旋转对称性; (2)在分子的大小和吸附质-吸附质的相互作用能允许条件下, 表面结构的原胞是最小的。

1. K. Muller, Z. Naturforsch., 20A, 153 (1965).
2. H. A. Engelhardt and D. Menzel, Surf. Sci. 57, 591 (1976).
3. H. Albers, W. J. J. Van der Wal, and G. A. Bootsma, Surf. Sci. 68, 47 (1977).
4. G. Rovidia, F. Pratesi, M. Maglietta, and E. Ferroni, Surf. Sci. 43, 230 (1974).
5. F. Forstmann, W. Berndt, and P. Büttner, Phys. Rev. Lett. 30, 17 (1973).
6. W. Berndt, Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf., 653 (1974).
7. F. Forstmann, Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf., 657 (1974).
8. P. J. Coddard and R. M. Lambert, Surf. Sci. 67, 180 (1977).
9. Y. Tu and J. M. Blakely, J. Vac. Sci. Technol. 15, 563 (1978).
10. G. Rovidia, F. Pratesi, M. Maglietta, and E. Ferroni, Proc. 2nd. Int. Conf. Solid Surf. 117 (1974).
11. G. Rovidia and F. Pratesi, Surf. Sci. 51, 270 (1975).

12. P. J. Goddard, R. Schwaha, and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **71**, 351 (1978).
13. R. H. Roberts and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **54**, 687 (1976).
14. N. Stoner, M. A. Van Hove, S. Y. Tong, and M. B. Webb, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 243 (1978).
15. G. McElhiney, H. Papp, and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **54**, 617 (1976).
16. M. A. Chesters, M. Hussain, and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **36**, 161 (1973).
17. P. I. Cohen, J. Unguris, and M. B. Webb, *Surf. Sci.* **58**, 429 (1976).
18. T. Edmonds and R. C. Pitkethly, *Surf. Sci.* **17**, 450 (1969).
19. P. J. Goddard, J. West, and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **71**, 447 (1978).
20. S. M. Bedair and H. P. Smith, Jr., *J. Appl. Phys.* **42**, 3616 (1971).
21. M. A. Chesters and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **52**, 21 (1975).
22. D. M. Zehner and J. F. Wendelken, *Proc. 7th Int. Vac. Cong. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 51 (1977).
23. R. O. Adams, in *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai. Wiley, New York, 1969.
24. J. B. Marsh and H. E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **1**, 3 (1964).
25. P. G. Luric and J. M. Wilson, *Surf. Sci.* **65**, 453 (1977).
26. J. J. Lander and J. Morrison, *Surf. Sci.* **4**, 241 (1966).
27. J. Suzanne, J. P. Coulomb, and M. Bienfait, *Surf. Sci.* **40**, 414 (1973).
28. M. D. Chinn and S. C. Fain, Jr., *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 314 (1977).
29. H. M. Kramer and J. Suzanne, *Surf. Sci.* **54**, 549 (1976).
30. M. D. Chinn and S. C. Fain, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **39**, 146 (1977).

31. B. D. Campbell, C. A. Haque, and H. E. Farnsworth, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.
32. M. E. Bridge, C. M. Comrie, and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **67**, 393 (1977).
33. C. Jardin and P. Michel, *Surf. Sci.* **71**, 575 (1978).
34. G. Ertl, *Surf. Sci.* **6**, 208 (1967).
35. F. H. P. M. Habraken, E. P. Rieffer, and G. A. Bootsma, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 887 (1977).
36. L. McDonnell and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **46**, 505 (1974).
37. N. Takahashi et al., *C.R. Acad. Paris* **269B**, 618 (1969).
38. I. Marklund, S. Andersson, and J. Martinsson, *Ark. Phys.* **37**, 127 (1968).
39. G. W. Simmons, D. F. Mitchell, and K. R. Lawless, *Surf. Sci.* **8**, 130 (1967).
40. K. Okado, T. Halsushika, H. Tomita, S. Motov, and N. Takahashi, *Shinku* **13**(11), 371 (1970).
41. A. Oustry, L. Lafourcade, and A. Escaut, *Surf. Sci.* **40**, 545 (1973).
42. G. Ertl, *Surf. Sci.* **7**, 309 (1967).
43. J. Kessler and F. Thieme, *Surf. Sci.* **67**, 405 (1977).
44. C. Benndorf, K. H. Gressman, and F. Thieme, *Surf. Sci.* **61**, 646 (1976).
45. J. L. Domange and J. Oudar, *Surf. Sci.* **11**, 124 (1968).
46. S. Nakanishi and T. Horiguchi, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, A2727 (1977).
47. M. Grunze, F. Bozso, G. Ertl, and M. Weiss, *Appl. Surf. Sci.* **1**, 241 (1978).
48. F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, and M. Weiss, *Appl. Surf. Sci.* **1**, 103, (1978).
49. R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30**, 917

(1959).

50. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George, and R. M. Buerger, *J. Appl. Phys.* **29**, 1150 (1958).
51. J. J. Lander and J. Morrison, *J. Appl. Phys.* **34**, 1411 (1963).
52. G. Rovida et al., *Surf. Sci.* **14**, 93 (1969).
53. A. J. van Bommel and F. Meyer, *Surf. Sci.* **6**, 391 (1967).
54. B. Z. Olshanetsy, S. M. Repinsky, and A. A. Shklyayev, *Surf. Sci.* **64**, 224 (1977).
55. M. Henzler and J. Tüpler, *Surf. Sci.* **40**, 388 (1973).
56. S. Sinharoy and M. Henzler, *Surf. Sci.* **51**, 75 (1975).
57. J. T. Grant, *Surf. Sci.* **25**, 451 (1971).
58. V. P. Ivanov, G. K. Boreskov, V. I. Savchenko, W. F. Egelhoff, Jr., and W. H. Weinberg, *J. Catal.* **48**, 269 (1977).
59. H. Conrad, J. Küppers, F. Nitschké, and A. Plagge, *Surf. Sci.* **69**, 668 (1977).
60. D. I. Hagen, B. E. Nieuwenhuys, G. Rovida, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **57**, 632 (1976).
61. J. Küppers and A. Plagge, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 259 (1976).
62. V. P. Ivanov, G. K. Boreskov, V. I. Savchenko, W. F. Egelhoff, Jr., and W. H. Weinberg, *Surf. Sci.* **61**, 207 (1976).
63. G. M. Comrie and W. H. Weinberg, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 264 (1976).
64. C. M. Comrie and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **64**, 250 (1976).
65. B. E. Nieuwenhuys, D. I. Hagen, G. Rovida, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **59**, 155 (1976).
66. J. Kanski and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **65**, 63 (1977).
67. J. Ferrante and G. C. Barton, NASA Tech. Note D-4735, 1968.
68. L. J. Clark, Proc. 7th Int. Vac. Congr and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna, A2725 (1977).

69. H. M. Kennett and A. E. Lee, *Surf. Sci.*, **48**, 606 (1975).
70. J. M. Wilson, *Surf. Sci.* **59**, 315 (1976).
71. R. Pantel, M. Buhor, and J. Bardolle, *Surf. Sci.*, **62**, 739 (1977).
72. A. U. MacRae, *Surf. Sci.* **1**, 319 (1964).
73. L. H. Germer, E. J. Schneiber, and C. D. Hartman, *Phil. Mag.* **5**, 222 (1960).
74. R. L. Park and H. E. Farnsworth, *Appl. Phys. Lett.* **3**, 167 (1963).
75. P. Legaré and G. Marie, *J. Chim. Phys. Physichim. Biol.* **68** (7-8), 1206 (1971).
76. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **50**, 296 (1975).
77. P. H. Holloway and J. B. Hudson, *Surf. Sci.* **43**, 141 (1974).
78. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **57**, 475 (1976).
79. W. Erley, K. Besoche, and H. Wagner, *J. Chem. Phys.* **66**, 5269 (1977).
80. P. M. Marcus, J. E. Demuth, and D. W. Jepsen, *Surf. Sci.* **53**, 501 (1975).
81. J. E. Demuth and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **45**, 249 (1974).
82. T. Edmonds and R. C. Pitkethly, *Surf. Sci.* **15**, 137 (1969).
83. A. U. MacRae, *Science* **139**, 379 (1963).
84. G. Ertl, *Surf. Sci.* **47**, 86 (1975).
85. K. Christmann, O. Schober, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **60**, 4719 (1974).
86. J. C. Bertolini and G. Dalmai-Imelik, *Coll. Int. CNRS, Paris*, July 1969.
87. M. A. Van Hove, G. Ertl, W. H. Weinberg, K. Christmann, and H. J. Behm, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf Solid Surf.*, Vienna, 2415 (1977).
88. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **58**, 578 (1976).

89. G. Casalone, M. G. Cattania, M. Simonetta, and M. Tescari, *Surf. Sci.* **72**, 739(1978).
90. K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, and M. Neumann, *J. Chem. Phys.* **50**, 4527(1978).
91. M. Perdureau and J. Oudar, *Surf. Sci.* **20**, 80(1970).
92. T. Edmonds, J. J. McCarrol, and R. C. Pitkethly, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**(1), 68(1971).
93. J. E. Demuth, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1182(1974).
94. T. N. Rhodin and J. E. Demuth, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.* 167(1974).
95. A. E. Becker and H. D. Hagstrum, *Surf. Sci.* **30**, 505(1972).
96. W. Erley and H. Wagner, *Surf. Sci.* **66**, 371(1977).
97. D. L. Adams and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **27**, 21(1971).
98. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **65**, 215 (1977).
99. H. Conrad, Ertl, J. Küppers, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **54**, 235 (1977).
100. H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **43**, 462 (1974).
101. A. M. Bradshaw and F. M. Hoffman, *Surf. Sci.* **72**, 513 (1978).
102. K. Christmann, G. Ertl, and O. Schober, *Surf. Sci.* **40**, 61 (1973).
103. H. Conrad, G. Ertl, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **41**, 435 (1974).
104. C. W. Tucker, Jr., *Surf. Sci.* **2**, 516 (1964).
105. C. W. Tucker, Jr., *J. Appl. Phys.* **35**, 1897 (1964).
106. H. P. Bonzel and R. ku, *Surf. Sci.* **40**, 85 (1973).
107. B. Carriere, J. P. Deville, G. Maire, and P. Legare, *Surf. Sci.* **58**, 578 (1976).
108. P. Legare, G. Maire, B. Carriere, and J. P. Deville, *Surf. Sci.* **68**, 348 (1977).
109. J. A. Joebstl. *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 347(1975).

110. W. H. Weinberg, D. R. Monroe, V. Lampton, and R. P. Merrill, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 444 (1977).
111. B. Lang, R. W. Joyner, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **30**, 454 (1972).
112. G. Ertl, M. Neumann, and K. M. Streit, *Surf. Sci.* **64**, 393 (1977).
113. S. L. Bernasek and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **60**, 552 (1974).
114. A. E. Morgan and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **51**, 3309 (1969).
115. K. Christmann, G. Ertl, and T. Pignet, *Surf. Sci.* **54**, 365 (1976).
116. K. Baron, D. W. Blakely, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **41**, 45 (1974).
117. C. M. Comrie, W. H. Weinberg, and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **57**, 519 (1976).
118. L. E. Firment and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **63**, 1037 (1975).
119. L. E. Firment and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **55**, 413 (1976).
120. W. Heegemann, E. Bechtold, and K. Hayek, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.* 185 (1974).
121. W. Heegemann, K. H. Meister, E. Bechtold, and K. Hayek, *Surf. Sci.* **49**, 161 (1975).
122. Y. Berthier, M. Perdereau, and J. Oudar, *Surf. Sci.* **44**, 281 (1974).
123. Y. Berthier, M. Perdereau, and J. Oudar, *Surf. Sci.* **36**, 225 (1973).
124. K. Schwaka and E. Bechtold, *Surf. Sci.* **66**, 383 (1977).
125. H. E. Farnsworth and D. M. Zehner, *Surf. Sci.* **17**, 7 (1969).
126. G. J. Dooley and T. W. Haas, *Surf. Sci.* **19**, 1 (1970).
127. D. A. Gorodetsky and A. N. Knysb, *Surf. Sci.* **40**, 651 (1973).
128. M. Housley, K. Ducros, G. Piquard, and A. Cassuto, *Surf. Sci.* **68**, 277 (1977).

129. J. T. Grant and T. W. Haas, *Surf. Sci.* **21**, 76 (1970).
130. D. G. Castner, B. A. Sexton, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **71**, 519 (1978).
131. T. E. Madey, H. A. Engelhardt, and D. Menzel, *Surf. Sci.* **48**, 304 (1975).
132. J. C. Fuggle, E. Umbach, P. Feulner, and D. Menzel, *Surf. Sci.* **64**, 69 (1977).
133. T. E. Madey and D. Menzel, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.* 229 (1974).
134. L. R. Danielson, M. J. Dresser, E. E. Donaldson, and J. T. Dickinson, *Surf. Sci.* **71**, 599 (1978).
135. L. R. Danielson, M. J. Dresser, E. E. Donaldson, and D. R. Sandstrom, *Surf. Sci.* **71**, 615 (1978).
136. J. J. Lander and J. Morrison, *J. Appl. Phys.* **33**, 2089 (1962).
137. J. Perdureau and G. E. Rhead, *Surf. Sci.* **24**, 555 (1971).
138. P. W. Palmberg, *Surf. Sci.* **25**, 104 (1971).
139. D. L. Adams and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **32**, 295 (1972).
140. K. C. Pandey, T. Sakurai, and H. D. Hagstrom, *Phys. Rev.* **B16**, 3648 (1977).
141. H. Ibach and J. E. Rowe, *Surf. Sci.* **43**, 481 (1974).
142. R. Heckinbottom and P. R. Wood, *Surf. Sci.* **36**, 594 (1973).
143. A. J. van Bommel and J. E. Crombeen, *Surf. Sci.* **36**, 773 (1973).
144. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 596 (1978).
145. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 798 (1976).
146. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf. Sci.* **60**, 445 (1976).
147. R. Bastasz, C. A. Colmenares, R. L. Smith, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **67**, 45 (1977).
148. W. P. Ellis, *J. Chem. Phys.* **48**, 5695 (1968).
149. T. E. Madey, J. Czyzewski, and J. T. Yates, Jr., *Surf. Sci.*

- 57, 580 (1976).
150. N.J. Taylor, Surf. Sci. **2**, 544(1964).
151. H. Van Hove and R. Leysen, Phys. Status Solidi **A9**(1), 361 (1972).
152. W.N. Unertl and J.M. Blakely, Surf. Sci. **69**, 23 (1973).

表 5.3 在四重旋转对称性衬底上的表面结构

表面	吸附气体	表面结构	参考文献
Ag(100)	O ₂	无序	1
	C ₂ H ₄ Cl ₂	c(2×2)-Cl	2,3
	Se	c(2×2)-Se	4
Al(100)	O ₂	无序	5-7
Au(100)	H ₂ S	(2×2)-S	8
		c(2×2)-S	8
		(6×6)-S	8
		c(4×4)-S	8
	CO	无序	9
	Xe	无序	9
	C(100), 金刚石	O ₂	无序
未吸附			11
N ₂		未吸附	11
NH ₃		未吸附	11
H ₂ S		未吸附	11
Co(100)		CO	c(2×2)-CO
	(2×2)-C		12
	O ₂	(2×2)-O	13
		c(2×2)-O	13
Cr(100)	O ₂	c(2×2)-O	14
		Cr ₂ O ₃ (310)	15
Cu(100)	O ₂	(1×1)-O	16, 17
		(2×1)-O	6-18
		(2×4)R45°-O	19-22
		(2×3)-O	23
		c(4×4)-O	23
		c(2×2)-O	21, 24-30
		(2×2)	24
(2×2√2)R45°	27, 29-31		

续表

		六方	27
		(410)小平面	27
	CO	$c(2 \times 2)$ -CO	32—34
		六方表层	33—35
		(2×2) -C	32, 36
	N ₂	(1×1) -N	37
		$c(2 \times 2)$ -N	20, 22, 26, 38, 39
Mo(100)	O ₂	无序	40, 41
		$c(2 \times 2)$ -O	40, 44
		$(\sqrt{5} \times \sqrt{5})R26^\circ$ -O	40, 41, 44—46
		(2×2) -O	40, 45, 46
		$c(4 \times 4)$ -O	40, 45, 47
		(2×1) -O	45, 56
		(6×2) -O	44
		(3×1) -O	44
		(1×1) -O	44
	CO	无序	41
		(1×1) -CO	41, 43, 47, 48
		$c(2 \times 2)$ -CO	37, 43, 48
		(4×1) -CO	43
	H ₂	$c(4 \times 2)$ -H	49
		(1×1) -H	49
	N ₂	(1×1) -N	41
		$c(2 \times 2)$ -N	50
	H ₂ S	(1×1) -S	51
		$(\sqrt{5} \times \sqrt{5})$ -S	51, 52
		$c(2 \times 2)$ -S	51
		MoS ₂ (100)	52
NaCl(100)	Xe	六方表层	53
Nb(100)	O ₂	$c(2 \times 2)$ -O	54, 55
		(1×1) -O	54, 55
		(3×10) -NbO ₂	54
	N ₂	(5×1) -N	54
Ni(100)	O ₂	(2×2) -O	56—60, 63, 64
		$c(2 \times 2)$ -O	54, 56, 59, 60, 63—67 70, 75, 78
		(2×1) -O	59

续表

		NiO(100)	61-65
		NiO(111)	62, 63
	CO	(2×2)-CO	59, 68, 69, 79, 83
		(2×2)-CO	84
		六方表层	80, 82, 83
		(2×2)-C	59
	CO ₂	(2×2)-O + c(2×2)-CO	85
	N ₂	未吸附	86, 87
	H ₂	无序	59, 88, 89
		c(2×2)-H	82
	H ₂ S	吸附	90
		(2×2)-S	28, 31, 90, 91
	Te	(2×2)-Te	92
	Xe	六方表层	93
Fe(100)	O ₂	c(2×2)-O	94-98
		(1×1)-O	97, 99, 100, 104
		FeO(100)	94, 96, 101-103
		FeO(111)	96
		FeO(110)	98
		无序	103, 104
	CO	c(2×2)-CO	105
	H ₂ S	c(2×2)-S	104, 105
	H ₂	吸附	107
	NH ₃	无序	106, 108
		c(2×2)-N	106, 108
	H ₂ O	c(2×2)	109
Fe/Cr(100)	O ₂	c(2×2)-O	110
		c(4×4)-O	110
		氧化物	111
Ge(100)	O ₂	无序	112, 113
	I ₂	(3×3)-I	114
Ir(100)	O ₂	(2×1)-O	115, 116
		(5×1)-O	115, 117
	CO	c(2×2)-CO	115, 116
		(2×2)-CO	115
		(1×1)-CO	112

续表

	CO ₂	c(2×2)-CO ₂	115, 116
		(2×2)-CO ₂	115, 116
		(7×20)-CO ₂	115
	NO	(1×1)-NO	117, 118
	H ₂	吸附	114, 116
	Kr	(3×5)-Kr	118
		Kr(111)	118
	CO+H ₂	c(3×3)	82
	H ₂ S	(2×2)-S	59, 72, 119, 120, 121
		c(2×2)-S	59, 72, 76—78, 120—123
		(2×1)-S	59
		c(2×2)-H ₂ S	123
	H ₂ Se	(2×2)-Se	59, 72
		c(2×2)-Se	59, 72, 76, 124, 125, 128
		(2×1)-Se	59
		c(4×2)-Se	125
	Te	(2×2)-Te	59, 72, 125
		c(2×2)-Te	59, 72, 78, 121, 125
		(2×1)-Te	59
		c(4×2)-Te	123, 125
	SO ₂	c(2×2)-SO ₂	126, 127
		(2×2)-SO ₂	126, 127
NiO(100)	H ₂	吸附	128
		Ni(100)	128
	H ₂ S	Ni(100)-c(2×2)-S	129
	Cl ₂	无序	64
Pd(100)	CO	无序	130
		c(4×2)-CO	130
		c(2×2)-CO	137
		(2×4)R45°-CO	131—133
		六方表层	131, 133
	Xe	六方表层	134
Pt(100)	O ₂	未吸附	135, 136
		吸附	136, 137

		$(2\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ-O$	138, 139	
		PtO ₂ (0001)	138	
		(5×1)-O	137	
		(2×1)-O	137	
	CO	c(4×2)-CO	135, 140—144	
		$(3\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ-CO$	140—142, 145	
		$(\sqrt{2} \times \sqrt{5})R45^\circ-CO$	142, 147	
		(2×4)-CO	146	
		(1×3)-CO	146	
		(1×1)-CO	135, 136, 143, 144	
		c(2×2)-CO	136, 144	
	H ₂	吸附	136, 145	
		(2×2)-H	141, 146	
		未吸附	136	
	CO+H ₂	c(2×2)-(CO+H ₂)	141, 146	
	NO	(1×1)-NO	147	
		c(4×2)-NO	148	
	N	无序	149	
	H ₂ S	(2×2)-S	150, 151	
		c(2×2)-S	151, 152	
	S ₂	(2×2)-S	153, 154	
		c(2×2)-S	153, 154	
Rh(100)	O ₂	(2×2)-O	155	
		c(2×2)-O	155	
		c(2×8)-O	156	
	CO	c(2×2)-CO	155	
		六方表层	155	
		(4×1)-CO	156	
	CO ₂	c(2×2)-CO	155	
		六方表层	155	
		H ₂	吸附	155
		NO	c(2×2)-N	155
Si(100)	O ₂	(1×1)-O	112, 113, 156, 157	
		(111)小平面	112, 113, 155, 157	
	H ₂	(1×1)-H	152, 158, 159	
		(2×1)-H	160	

续表

	H	(1×1)-H	161
		(2×1)-H	161
	NH ₃	(111)小平面	162
	I ₂	(3×3)-I	163
Sr(100)	O ₂	SrO(100)	164
Ta(100)	O ₂	(2×8/9)-O	165
		c(3×1)-O	165
		(4×1)-O	165
	CO	c(3×1)-O	165
	CO ₂	c(3×1)-O	165
	NO	c(3×1)-O	165
	N ₂	吸附	165
Th(100)	O ₂	无序	166
		ThO ₂	166
	CO	无序	166
V(100)	O ₂	(1×1)-O	167
		(2×2)-O	167
	H ₂	无序	167
W(100)	O ₂	无序	169
		(4×1)-O	168—172, 175
		(2×2)-O	169—173
		(2×1)-O	168—176
		(3×3)-O	170, 172, 174
		c(2×2)-O	172
		c(8×2)-O	172
		(3×1)-O	172
		(1×1)-O	172
		(8×1)-O	172
		(4×4)-O	172, 174
		(110)小平面	172
	CO	无序	177
		c(2×2)-CO	168, 177
	H ₂	c(2×2)-H	168, 178—181
		(2×5)-H	179
		(4×1)-H	179

	(1×1)-H	181
CO ₂	无序	182
	(2×1)-O	182
	c(2×2)-CO	182
NO	(2×2)-NO	183
	(4×1)-NO	183
	(2×2)-O	183
	(4×1)-O	183
	(2×1)-O	183
N ₂	c(2×2)-N	79, 184, 185
NH ₃	无序	186
	c(2×2)-NH ₃	186
	(1×1)-NH ₃	186
N ₂ O	(1×1)-N ₂ O	187
	(4×1)-N ₂ O	187
CO+N ₂	(4×1)-(CO+N ₂)	184

1. H. A. Engelhardt and D. Menzel, Surf. Sci. 57, 591(1976).
2. G. Roviada and F. Pratesi, Surf. Sci. 51, 270(1975).
3. F. Zanazzi, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, Phys. Rev. B14, 432(1976).
4. A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, Surf. Sci. 40, 439(1973).
5. I. Jona, J. Phys. Chem. Solids 38, 2155(1967).
6. S. M. Bedair, F. Hoffman, and H. P. Smith, Jr., J. Appl. Phys. 39, 4026(1968).
7. H. H. Farrell, Ph. D. dissertation, University of California, Berkeley, 1969.
8. M. Kostelitz, J. L. Domange, and J. Oudar, Surf. Sci. 34, 431(1973).
9. G. McElhiney and J. Prichard. Surf. Sci. 60, 397(1976).
10. J. B. Marsh and H. E. Farnsworth, Surf. Sci. 1, 3(1964).
11. M. Maglietta and G. Roviada, Surf. Sci. 71, 495(1978).

12. M. Maglietta and G. Rovida, *Surf. Sci.* **71**, 495 (1978).
13. G. Rovida and M. Maglietta, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 963 (1977).
14. K. Horn, M. Hussain, and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **63**, 244 (1977).
15. S. Fkelund and C. Leygraf, *Surf. Sci.* **40**, 179 (1973).
16. A. W. Simmons, D. F. Mitchell, and K. R. Lawless, *Surf. Sci.* **8**, 130 (1967).
17. L. K. Jordan and E. J. Scheibner, *Surf. Sci.* **10**, 373 (1968).
18. L. Trepte, C. Menzel-Kopp, and E. Mensel, *Surf. Sci.* **8**, 223 (1967).
19. R. N. Lee and H. E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **3**, 461 (1965).
20. A. Oustry, L. Lafourcade, and A. Escaut, *Surf. Sci.* **40**, 545 (1973).
21. E. G. McRae and C. W. Caldwell, *Surf. Sci.* **57**, 77 (1976).
22. K. Okado, T. Halsushika, H. Tomita, S. Motov, and N. Takashi, *Shinku* **13**(11), 371 (1970).
23. L. McDonnell and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **46**, 505 (1974).
24. L. McDonnell and D. P. Woodruff, and K. A. R. Mitchell, *Surf. Sci.* **45**, 1 (1977).
25. G. G. Tibbetts, J. M. Burkstrand, and J. C. Tracy, *Phys. Rev.* **B15**, 3652 (1977).
26. E. Legrand-Bonnyns and A. Ponslet, *Surf. Sci.* **53**, 675 (1975).
27. G. C. Tibbetts, J. M. Burkstrand, and J. C. Tracy, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 362 (1976).
28. P. Hoffman, R. Unwin, W. Wyrobisch, and A. M. Bradshaw, *Surf. Sci.* **72**, 635 (1978).
29. U. Gerhardt and G. Franz-Moller, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 897 (1977).
30. J. R. Noonan, D. M. Zehner, and L. H. Jenkins, *Surf. Sci.* **69**, 731 (1977).

31. R. W. Joyner, C. S. McKee, and M. W. Roberts, *Surf. Sci.* **26**, 303 (1971).
32. J. C. Tracy, *J. Chem. Phys.* **56**(6), 2948 (1971).
33. C. R. Brundle and K. Wandelt, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 1171 (1977).
34. M. A. Chesters and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **28**, 460 (1971).
35. G. Ertl, *Surf. Sci.* **7**, 309 (1967).
36. R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Appl. Phys.* **25**, 1333 (1954).
37. J. Perdureau and G. E. Rhead, *Surf. Sci.* **24**, 555 (1971).
38. J. M. Burkstrand, G. G. Kleiman, G. G. Tibbetts, and J. C. Tracy, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 291 (1976).
39. H. K. A. Kann and S. Feuerstein, *J. Chem. Phys.* **50**, 3618 (1969).
40. K. Hayek and H. E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **10**, 429 (1968).
41. H. E. Farnsworth and K. Hayek, *Suppl. Nuovo Cimento* **5**, 2 (1967).
42. G. J. Dooley and T. W. Haas, *J. Chem. Phys.* **52**, 461 (1970).
43. R. Riwan, C. Guillot, and J. Paigne, *Surf. Sci.* **47**, 183 (1975).
44. L. J. Clark, *Proc. 7th Int. Vac. Cong. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, A2725 (1977).
45. H. M. Kennett and A. E. Lee, *Surf. Sci.* **48**, 606 (1975).
46. L. Lecante, R. Riwan, and G. Guillot, *Surf. Sci.* **35**, 271 (1973).
47. C. Guillot, R. Riwan, and J. Lecante, *Surf. Sci.* **59**, 581 (1976).
48. C. J. Dooley and T. W. Haas, *J. Chem. Phys.* **52**, 993 (1970).
49. A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf. Sci.* **49**, 189 (1975).
50. D. Tabor and J. M. Wilson, *J. Cryst. Growth* **9**, 60 (1971).

51. J. M. Wilson, *Surf. Sci.* **53**, 330 (1975).
52. A. Glachant, J. P. Coulomb, and J. P. Biberian, *Surf. Sci.* **59**, 619 (1976).
53. H. H. Farrell and M. Strongin, *Surf. Sci.* **38**, 18 (1973).
54. R. Pantel, M. Bufor, and J. Bardolle, *Surf. Sci.* **62**, 739 (1977).
55. A. U. McRae, *Surf. Sci.* **1**, 319 (1964).
56. H. E. Farnsworth and J. Taul, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 48 (1958).
57. J. W. May and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **11**, 443 (1968).
58. J. E. Demuth and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **45**, 249 (1974).
59. E. G. McRae and C. W. Caldwell, *Surf. Sci.* **57**, 63 (1976).
60. P. H. Holoway and J. B. Hudson, *Surf. Sci.* **43**, 123 (1974).
61. G. Dalmai-Imelik, J. C. Bertolini, and J. Rousseau, *Surf. Sci.* **63**, 67 (1977).
62. D. F. Mitchell, P. B. Sewell, and M. Cohen, *Surf. Sci.* **61**, 355 (1976).
63. F. P. Netzer and M. Prutton, *Surf. Sci.* **52**, 505 (1972).
64. A. U. McRae, *Science* **139**, 379 (1963).
65. R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *Adv. Catal.* **9**, 434 (1957).
66. L. H. Germer and C. D. Hartman, *J. Appl. Phys.* **31**, 2085 (1960).
67. H. E. Farnsworth and H. H. Madden, Jr., *J. Appl. Phys.* **32**, 1933 (1961).
68. R. Park and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **43**, 2351 (1965).
69. L. H. Germer, *Adv. Catal.* **13**, 191 (1962).
70. L. H. Germer, R. Stern, and A. W. McRae, *Metal Surfaces*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio (1963), p. 287.
71. P. M. Marcus, J. E. Demuth, and D. W. Jepsen, *Surf. Sci.*

- 53, 501 (1975).
72. H.H. Brongersma and J.B. Theeten, *Surf. Sci.* **54**, 519 (1976).
73. Y. Murata, S. Ohtani, and K. Terada, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, 837 (1974).
74. J.E. Demuth, D.W. Jepsen, and P.M. Marcus, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 190 (1974).
75. T.N. Rhodin and J.E. Demuth, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, 167 (1974).
76. S. Andersson, B. Kasemo, J.B. Pendry, and M.A. Van Hove, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 595 (1973).
77. J.E. Demuth, D.W. Petersen, and P.M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 540 (1973).
78. M. Onchi and H.E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **11**, 203 (1968).
79. J.C. Tracy, *J. Chem. Phys.* **56**(6), 2736 (1971).
80. S. Andersson and J.B. Pendry, *Surf. Sci.* **71**, 75 (1978).
81. S. Andersson, *Proc. 3rd Int. Vac. Congr. and 7th Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 1019 (1977).
82. K. Horn, A.M. Bradshaw, and K. Jacobi, *Surf. Sci.* **72**, 716 (1978).
83. R.A. Armstrong, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G.A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.
84. M. Onchi and H.E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **13**, 425 (1969).
85. H.H. Madden and H.E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **34**, 1186 (1961).
86. J.W. May and L.H. Germer, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G.A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.
87. K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, and M. Neumann, *J. Chem. Phys.* **60**, 4528 (1974).
88. K. Christmann, G. Ertl, and O. Schober, *Surf. Sci.* **40**, 61 (1973).
89. J.L. Domange and J. Oudar, *Surf. Sci.* **11**, 124 (1968).

90. R. W. Joyner, C. S. McKee, and M. W. Roberts, *Surf. Sci.* **27**, 279 (1981).
91. A. Salwan and J. Rundgren, *Surf. Sci.* **53**, 523 (1975).
92. M. A. Chesters, M. Hussain, and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **35**, 161 (1973).
93. A. J. Pignocco and G. E. Pellissier, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 1188 (1965).
94. C. Leygraf and S. Ekelund, *Surf. Sci.* **40**, 609 (1973).
95. G. W. Simmons and D. J. Dwyer, *Surf. Sci.* **48**, 373 (1975).
96. C. F. Brucker and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **57**, 523 (1976).
97. C. Brucker and T. Rhodin, *J. Catal.* **47**, 214 (1977).
98. P. B. Sewell, D. F. Mitchell, and M. Cohen, *Surf. Sci.* **33**, 535 (1972).
99. K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev.* **B16**, 5271 (1977).
100. C. Leygraf and S. Ekelund, *Surf. Sci.* **40**, 609 (1973).
101. T. Horiguchi and S. Nakanishi, *Proc. 2nd Int. Cong. Solid Surf.*, 89 (1974).
102. M. Watanabe, M. Miyamura, T. Matsudaira, and M. Onchi, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, 501 (1974).
103. F. Jona, K. O. Legg, H. D. Shih, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1166 (1978).
104. K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf. Sci.* **66**, 25 (1977).
105. F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, and M. Weiss, *Appl. Surf. Sci.* **1**, 103 (1978).
106. M. Grunze, F. Bozso, G. Ertl, and M. Weiss, *Appl. Surf. Sci.* **1**, 241 (1978).
107. D. J. Dwyer and G. W. Simmons, *Surf. Sci.* **63**, 617 (1977).
108. C. Leygraf, G. Hultquist, and S. Ekelund, *Surf. Sci.* **51**, 409 (1975).
109. C. Leygraf and G. Hultquist, *Surf. Sci.* **61**, 69 (1976).

110. R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959).
111. H. E. Farnsworth, R. E. Schlier, T. H. George, and R. M. Buerger, *J. Appl. Phys.* **29**, 1150 (1958).
112. J. J. Lander and I. Morrison, *J. Appl. Phys.* **34**, 1411 (1963).
113. J. T. Grant, *Surf. Sci.* **18**, 228 (1969).
114. T. N. Rhodin and G. Brodén, *Surf. Sci.* **60**, 466 (1976).
115. G. Brodén and T. N. Rhodin, *Solid State Commun.* **18**, 105 (1976).
116. B. E. Nieuwenhuys and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **72**, 8 (1968).
117. J. Kanski and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **65**, 63 (1977).
118. A. Ignatiev, T. N. Rhodin, and S. Y. Tong, *Surf. Sci.* **42**, 37 (1974).
119. J. L. Perdereau and J. Oudar, *Surf. Sci.* **20**, 80 (1970).
120. T. Edmonds, I. J. McCarrol, and R. C. Pitkethly, *J. Vac. Sci. Technol.* **8**(1), 68 (1971).
121. J. E. Demuth, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf. Sci.* **45**, 733 (1974).
122. T. Matsudaira, M. Nichijima, and M. Onchi, *Surf. Sci.* **61**, 615 (1976).
123. H. D. Hagstrum and A. E. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1054 (1969).
124. H. Froitzheim and H. D. Hagstrum, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 485 (1978).
125. G. E. Becker and H. D. Hagstrum, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 234 (1974).
126. N. W. Tideswell and J. M. Ballingal, *J. Vac. Sci. Technol.* **7**, 496 (1970).
127. J. M. Rickard, M. Perdereau, and L. G. Dufour, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, **847** (1977).

128. A. Steinbrunn, P. Dumas, and J. C. Colson, *Surf. Sci.* **74**, 207 (1978).
129. J. C. Tracy and P. W. Palmberg, *J. Chem. Phys.* **51**, 2854 (1971).
130. A. M. Bradshaw and F. M. Hoffman, *Surf. Sci.* **72**, 513 (1978).
131. R. L. Park and H. H. Madden, *Surf. Sci.* **11**, 188 (1968).
132. H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **43**, 462 (1974).
133. H. Conrad, G. Ertl, J. Küppers, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **65**, 235 (1977).
134. P. W. Palmberg, *Surf. Sci.* **25**, 104 (1971).
135. B. Lang, R. W. Joyner, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **30**, 454 (1972).
136. C. R. Helms, H. P. Bonzel, and S. Kelemen, *J. Chem. Phys.* **65**, 1773 (1976).
137. G. Pirug, G. Brodén, and H. P. Bonzel, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna. 907 (1977).
138. P. Légaré, G. Maire, B. Carrière, and J. P. Deville, *Surf. Sci.* **68**, 348 (1977).
139. B. Lang, P. Légaré, and G. Maire, *Surf. Sci.* **47**, 89 (1975).
140. A. E. Morgan and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **51**, 3309 (1969).
141. A. E. Morgan and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **12**, 405 (1968).
142. C. Burggraf and A. Mosser, *C. R. Acad. Sci.* **268B**, 1167 (1969).
143. G. Kneringer and F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **49**, 125 (1975).
144. G. Brodén, G. Pirug, and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.* **72**, 45 (1978).
145. F. P. Netzer and G. Kneringer, *Surf. Sci.* **51**, 526 (1975).
146. A. E. Morgan and G. A. Somorjai, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **4**, 59 (1968).

147. H. P. Bonzel and G. Pirug, *Surf. Sci.* **52**, 45 (1977).
148. H. P. Bonzel, G. Brodén, and G. Pirug, *J. Catal.* **53**, 96 (1978).
149. K. Schwaka and E. Bechtold, *Surf. Sci.* **66**, 383 (1977).
150. Y. Berthier, M. Perdereau, and J. Oudar, *Surf. Sci.* **36**, 225 (1973).
151. T. E. Fischer and S. R. Kelemen, *Surf. Sci.* **69**, 1 (1977).
152. T. E. Fischer and S. R. Kelemen, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 607 (1978).
153. W. Heegemann, E. Bechtold, and K. Hayek, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, 195 (1974).
154. W. Heegemann, K. H. Meister, E. Bechtold, and K. Hayek, *Surf. Sci.* **49**, 161 (1975).
155. D. G. Castner, B. A. Sexton, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **71**, 159 (1978).
156. J. J. Lander and J. Morrison, *J. Appl. Phys.* **33**, 2089 (1962).
157. S. J. White and D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **63**, 254 (1977).
158. S. J. White, D. P. Woodruff, B. W. Holland, and R. S. Zimmer, *Surf. Sci.* **74**, 34 (1978).
159. S. J. White, D. P. Woodruff, B. W. Holland, and R. S. Zimmer, *Surf. Sci.* **68**, 457 (1977).
160. H. Ibach and J. E. Rowen, *Surf. Sci.* **43**, 81 (1974).
161. T. Sakurai and H. D. Hagstrum, *Phys. Rev.* **B14**, 1593 (1976).
162. R. Heckinbottom and P. R. Wood, *Surf. Sci.* **36**, 594 (1973).
163. J. J. Lander and J. Morrison, *J. Chem. Phys.* **37**, 729 (1962).
164. A. P. Janssen and R. C. Schoonmaker, *Surf. Sci.* **55**, 109 (1976).
165. M. A. Chesters, B. J. Hopkins, and M. R. Leggett, *Surf. Sci.* **43**, 1 (1974).
166. T. N. Taylor, C. A. Colmenares, R. L. Smith, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **54**, 317 (1976).
167. K. K. Vijal and P. F. Packman, *J. Chem. Phys.* **50**, 1343 (1969).

168. P. J. Estrup, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.
169. B. J. Hopkins, G. D. Watt, and A. R. Jones, *Surf. Sci.* **52**, 715 (1975).
170. C. A. Papageorgopoulos and J. M. Chen, *Surf. Sci.* **39**, 313 (1973).
171. A. M. Bradshaw, D. Menzel, and M-Steinkiberg, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, 841(1974).
172. E. Bauer, H. Poppa, and Y. Viswanath, *Surf. Sci.* **58**, 578 (1976).
173. S. Prigge, H. Niehus, and E. Bauer, *Surf. Sci.* **65**, 141(1977).
174. J. L. Desplat, *Proc. and Int. Conf. Solid Surf.*, 177 (1974).
175. P. E. Luscher and F. M. Propst, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 400 (1977).
176. J. Anderson and W. E. Danforth, *J. Farnklin Inst.* **279**, 160 (1965).
177. J. Anderson and P. J. Estrup, *J. Chem. Phys.* **46**, 563 (1967).
178. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **51**, 5352 (1969).
179. P. J. Estrup and J. Anderson, *J. Chem. Phys.* **45**, 2254 (1955).
180. R. Jaeger and D. Menzel, *Surf. Sci.* **63**, 232 (1977).
181. C. A. Papageorgopoulos and J. M. Chen, *Surf. Sci.* **39**, 283 (1973).
182. B. J. Hopkins, A. R. Jones, and R. I. Winton, *Surf. Sci.* **57**, 266 (1976).
183. S. Usami and T. Nakagima, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, 273 (1974).
184. P. J. Estrup and J. Anderson, *J. Chem. Phys.* **45**, 567(1967).
185. D. L. Adams and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **27**, 21 (1971).
186. P. J. Estrup and J. Anderson, *J. Chem. Phys.* **49**, 523 (1968).
187. W. H. Weinberg and R. P. Merrill, *Surf. Sci.* **32**, 317(1972).

表 5.4 在二重旋转对称性衬底上的表面结构

表面	吸附气体	表面结构	参考文献	
Ag(110)	O ₂	(2×1)-O	1-5	
		(3×1)-O	1-4	
		(4×1)-O	1-3	
		(5×1)-O	1, 2	
		(6×1)-O	1, 2	
		(7×1)-O	1	
		NO	无序	6
	C ₂ H ₄ , Cl ₂	(2×1)-Cl	7	
		c(4×2)-Cl	7	
	Xe	六方表层	8	
O ₂		(331)小平面	9	
Al(110)	O ₂	(111)小平面	10	
		H ₂ S	(1×2)-S	11
Au(100)	H ₂ S	c(4×2)-S	11	
		O ₂	未吸附	12
C(110), 金刚石	O ₂	N ₂	未吸附	12
		NH ₃	未吸附	12
		H ₂ S	未吸附	12
		O ₂	(3×1)-O	13
Cr(110)	O ₂	(100)小平面	13, 14	
		Cr ₂ O ₃ (0001)	13, 14	
		Cu(110)	O ₂	(2×1)-O
c(6×2)-O	16, 20			
(5×3)-O	16, 21			
CO	有序1d		22	
	(2×3)-CO		22	
	(2×1)-CO		22	
	六方表层		23	
	H ₂		未吸附	15
	H ₂ O		无序	22
	H ₂ S		c(2×3)-S	24
吸附		24		
Xe	c(2×2)-Xe	25		
	六方表层	25		
Cu/Ni(11)	O ₂	(2×1)-O	26	

续表

Fe(110)	CO	(2×1)-CO	26	
		(2×2)-CO	26	
	H ₂ S	c(2×2)-S	26	
	O ₂	c(2×2)-O	27--29	
		c(3×1)-O	27--29	
		(2×8)-O	30	
		Fe(111)	27--29, 31	
		(2×1)-O	32	
		CO	$\begin{pmatrix} 3 & -2 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ -CO	33
		N ₂	$\begin{pmatrix} 3 & -2 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ -N ₂	33
Fe/Cr(110)	H ₂	(2×1)-H	34	
		(3×1)-H	34	
		(1×1)-H	34	
	H ₂ S	(2×4)-S	35	
		(1×2)-S	35	
	O ₂	Cr ₂ O ₃ (0001)	36	
		无定形氧化物	37	
	Ge(110)	O ₂	无序	38, 39
			(1×1)-O	38, 39
	Ir(110)	H ₂ S	(10×5)-S	40
O ₂		(1×2)-O	41	
CO		(2×2)-CO	41, 42	
		(4×2)-CO	42	
H ₂		吸附	41	
LaB ₆ (110)	N ₂	未吸附	41	
	O ₂	(1×1)-O	43	
Mo(110)	O ₂	(2×2)-O	44--46	
		(2×1)-O	44--46	
		(1×1)-O	44--45	
		无序	47	
	CO	(1×1)-CO	44, 46	
		c(2×2)-CO	48	
		无序	49	
	CO ₂	无序	48	

续表

	H_2	吸附	46
	N_2	(1×1)-N	44
	H_2S	(2×2)-S	50
		c(2×2)-S	50
		(1×1)-S	50
		c(1×3)-S	50
		c(1×5)-S	50
		(1×3)-S	50
		c(1×7)-S	50
		(1×4)-S	50
		(1×5)-S	50
		c(1×11)-S	50
		$\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ -1 & 1 \end{pmatrix}$ -S	50
(211)	O_2	(2×1)-O	51
		(1×2)-O	51
		(1×3)-O	51
		c(4×2)-O	51
	CO	无序	51
	H_2	(1×2)-H	51
	N_2	未吸附	51
Na(110)	O_2	NaO(111)	52
Nb(110)	O_2	(3×1)-O	53
		NbO(111)	54
		NbO(110)	54
		NbO(220)	54
		氧化物	53
	CO	无序	53
		(3×1)-O	53
	H_2	(1×1)-H	75
Ni(110)	O_2	(2×1)-O	29, 55—63
		(3×1)-O	55, 57, 59—67
		(5×1)-O	55, 60
		(9×4)-O	57, 65, 66
		NiO(100)	57, 59, 61, 63 65—67
	CO	(1×1)-CO	55, 67

续表

		吸附	63	
		$c(2 \times 1)$ -CO	64, 68, 71	
		(2×1) -CO	63, 69, 70	
		$c(2 \times 2)$ -CO	71	
		(4×2) -CO	71	
	H ₂	(1×2) -H	62, 63, 66, 72—77	
	NO	(2×3) -N	78	
		(2×1) -O	78	
	H ₂ O	(2×1) -H ₂ O	74	
	H ₂ S	$c(2 \times 2)$ -S	62, 78—80	
		(3×2) -S	78	
	H ₂ Se	$c(2 \times 2)$ -S	81	
	CO+O ₂	(3×1) -(CO+O ₂)	61	
Pd(110)	O ₂	(1×3) -O	82	
		(1×2) -O	82	
		$c(2 \times 4)$ -O	82	
	CO	(5×2) -CO	82	
		(2×1) -CO	82, 83	
		(4×2) -CO	83	
		$c(2 \times 2)$ -CO	83	
	H ₂	(1×2) -H	84	
	Pt(110)	O ₂	(2×1) -O	85, 86
			(4×2) OO	85
		吸附	87	
		$c(2 \times 2)$ -O	86	
		PtO(100)	86	
CO		(1×1) -CO	88, 89	
		(2×1) -CO	90	
C ₃ O ₂		(1×1) -C ₃ O ₂	91	
NO		(1×1) -NO	89, 92	
CO+NO		(1×1) -(CO+NO)	89	
H ₂ S		$c(2 \times 6)$ -S	93—95	
		(2×3) -S	93—95	
		(4×3) -S	93—95	
		$c(2 \times 4)$ -S	93—95	
		(4×4) -S	93, 94	

Rh (100)	O_2	无序	96,97	
		$c(2 \times 4) - O$	96,97	
		$c(2 \times 8) - O$	96,97	
		$(2 \times 2) - O$	96,97	
		$(2 \times 3) - O$	96,97	
		$(1 \times 2) - O$	96,97	
		$(1 \times 3) - O$	96,97	
		CO	$(2 \times 1) - CO$	98
			$c(2 \times 2) - CO$	98
		Ru(100)	O_2	$c(4 \times 2) - O$
$(2 \times 1) - O$	99,100			
$c(2 \times 6) - O$	99			
$(7 \times 1) - O$	99			
$c(4 \times 8) - O$	99			
CO	无序			100
H_2	未吸附			100
N_2	未吸附			100
NO	$c(4 \times 2) - (N + O)$			99,100
	$(2 \times 1) - (N + O)$			99,100
	$(2 \times 1) - O$		100	
	$c(4 \times 2) - O$		100	
	$c(2 \times 6) - O$		99	
	$(7 \times 1) - O$		99	
	$c(4 \times 8) - O$		99	
	$(2 \times 1) - N$		100	
	$c(4 \times 2) - N$		100	
	(101)		O_2	$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 0 \end{pmatrix} - O$
$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 5 & 0 \end{pmatrix} - O$				101
$\begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 9 & 0 \end{pmatrix} - O$				101
CO		$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 3 & 0 \end{pmatrix} - CO$		102
		$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 2 & 0 \end{pmatrix} - C$		102
		NO		无序
		Si(110)	H_2	$(1 \times 1) - H$

续表

(311)	NH ₃	吸附	105
Ta(100)	O ₂	(3×1)-O	106, 107
		氧化物	106, 107
	CO	无序	106, 107
		(3×1)-O	106, 107
	H ₂	(1×1)-H	107
	N ₂	未吸附	106
(211)	O ₂	(3×1)-O	106, 107
		氧化物	106, 107
	CO	无序	106, 107
		(3×1)-O	107
	H ₂	(1×1)-H	107
	N ₂	无序	107
TiO ₂ (100)	O ₂	(311)小平面 无序	107 108
	H ₂ O	无序	108
V(110)	O ₂	(3×1)-O	106
		CO	无序 106
W(110)	O ₂	(3×1)-O	106
		(2×1)-O	58, 109, 110, 120
		c(2×2)-O	111—113, 121
		(2×2)-O	120, 121
		(1×1)-O	115—119, 121
		c(14×7)-O	58, 109, 121
		c(21×7)-O	121
		c(48×16)-O	121
		WO ₃ (100)	122
		WO ₃ (111)	122
	CO	无序	123
		c(9×5)-CO	123
		(1×1)-CO	112
		c(2×2)-CO	112
		(2×7)-CO	124
		c(4×1)-CO	124
(3×1)-CO	124		
(4×1)-CO	124		

续表

		(5×1)-CO	124, 125
		(2×1)-(C+O)	124, 125
		c(9×5)-(C+O)	124
	CO+O ₂	c(11×5)-(CO+O ₂)	126
	H ₂	(2×1)-H	127
	I ₂	(2×2)-I	128
		(2×1)-I	128
(211)	O ₂	(2×1)-O	129—134
		(1×2)-O	129, 130, 134
		(1×1)-O	130, 131, 133, 134
		(1×3)-O	130
		(1×4)-O	13, 134
	CO	无序	132
		c(6×4)-CO	132
		(2×1)-CO	132
		c(2×4)-CO	132
	H ₂	(1×1)-H	136
	NH ₃	c(4×2)-NH ₃	136
	CO+O ₂	(1×1)-(CO+O ₂)	132
		(1×2)-(CO+O ₂)	132
(210)	CO	(2×1)-CO	137
		(1×1)-CO	137
	N ₂	(2×1)-N	138
(310)	N ₂	(2×1)-N	138
		c(2×2)-N	138
ZnO(1010)	O ₂	(1×1)-O	139

1. H. A. Engelhardt and D. Menzel, Surf. Sci. **57**, 591 (1976).
2. H. A. Engelhardt, A. M. Bradshaw, and D. Menzel, Surf. Sci. **40**, 410 (1973).
3. G. Rovida and F. Pratesi, Surf. Sci. **52**, 542 (1975).
4. W. Heiland, F. Iberl, E. Taglauer, and D. Menzel, Surf. Sci. **53**, 383 (1975).
5. E. Zanazzi, M. Maglietta, U. Bardi, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf.

- Solid Surf., Vienna, 2447 (1977).
6. P. A. Marbrow and R. M. Lambert, Surf. Sci. **61**, 317 (1976).
 7. G. Roviida and F. Pratesi, Surf. Sci. **51**, 270 (1975).
 8. M. A. Chesters, M. Hussain, and J. Pritchard, Surf. Sci. **35**, 161 (1973).
 9. S. M. Bedair and H. P. Smith, Jr., J. Appl. Phys. **42**, 3616 (1971).
 10. H. Van Hove and R. Leysen, Phys. Status Solidi **A9**, 361 (1972).
 11. M. Kostelitz, J. L. Domange, and J. Oudar, Surf. Sci. **34**, 431 (1973).
 12. P. G. Lurie and J. M. Wilson, Surf. Sci. **65**, 453 (1977).
 13. P. Michel and Ch. Jardin, Surf. Sci. **36**, 478 (1973).
 14. Ekelund and G. Leygraf, Surf. Sci. **40**, 179 (1973).
 15. G. Ertl, Surf. Sci. **6**, 208 (1967).
 16. N. Takahashi et al., C. R. Acad. Sci., Paris **269B**, 618 (1969).
 17. G. W. Simmons, D. F. Mitchell, and K. R. Lawless, Surf. Sci. **8**, 130 (1967).
 18. I. K. Jordan and E. J. Scheibner, Surf. Sci. **10**, 373 (1968).
 19. L. Trepte, C. Menzel-Kopp, and E. Menzel, Surf. Sci. **8**, 223 (1967).
 20. A. Oustry, L. Lafourcade, and A. Escaut, Surf. Sci. **40**, 545 (1973).
 21. I. Marklund, S. Anderson, and J. Martinsson, Ark. Phys. **37**, 127 (1968).
 22. G. Ertl, Surf. Sci. **7**, 309 (1967).
 23. K. Horn, M. Hussain, and J. Pritchard, Surf. Sci. **63**, 244 (1977).
 24. D. L. Domange and J. Oudar, Surf. Sci. **11**, 124 (1968).
 25. M. A. Chesters, M. Hussain, and J. Pritchard, Surf. Sci. **54**, 687 (1976).

26. G. Eril and J. Küppers, *Surf. Sci.* **24**, 104 (1971).
27. F. Portele, *Z. Naturforsch.* **24A**, 1268 (1969).
28. G. Dalmai-Imelik and J. C. Bertolini, *C. R. Acad. Sci. Paris* **270**, 1079 (1970).
29. K. Moliere and F. Portele, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.
30. A. J. Pignocco and G. E. Pellisier, *Surf. Sci.* **7**, 261 (1967).
31. C. Leygraf and S. Ekelund, *Surf. Sci.* **40**, 609 (1973).
32. A. Melmed and J. J. Carroll, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 164 (1973).
33. G. Gafner and R. Feder, *Surf. Sci.* **57**, 37 (1976).
34. F. Bozso, G. Eril, M. Grunze, and M. Weiss, *Appl. Surf. Sci.* **1**, 103 (1978).
34. D. H. Buckley, NASA Tech. Note D-4589 (1970).
36. C. Leygraf and G. Hultquist, *Surf. Sci.* **61**, 69 (1976).
37. C. Leygraf, G. Hultquist, and S. Ekelund, *Surf. Sci.* **51**, 409 (1975).
38. R. E. Schlier and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **30**, 917 (1959).
39. H. E. Farnsworth, R. F. Schlier, J. H. George, and R. M. Buerger, *J. Appl. Phys.* **29**, 1150 (1958).
40. B. Z. Olshanetsky, S. M. Repinsky, and A. A. Shklyaev, *Surf. Sci.* **64**, 224 (1977).
41. B. E. Nieuwenhuys and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **72**, 8 (1978).
42. J. L. Taylor and W. H. Weinberg, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 590 (1978).
43. E. B. Bas, P. Hafner, and S. Klauser, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 881 (1977).
44. K. Hayek and H. E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **10**, 429 (1958).
45. H. E. Farnsworth and K. Hayek, *Suppl. Nuovo Cimento* **5**, 2 (1957).

46. T. W. Haas and A. G. Jackson, *J. Chem. Phys.* **44**, 2121 (1966).
47. I. Miura and Y. Tuzi, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, 85 (1974).
48. A. J. Pignosco and G. E. Pellisier, *Surf. Sci.* **7**, 261 (1967).
49. E. Gillet, J. G. Chiarena, and M. Gillet, *Surf. Sci.* **67**, 393 (1977).
50. L. Peralta, Y. Bertier, and J. Oudar, *Surf. Sci.* **55**, 199 (1976).
51. G. J. Dooley and T. W. Haas, *J. Vac. Sci. Technol.* **7**, 49 (1970).
52. S. Andersson, J. B. Pendry, and P. M. Echenique, *Surf. Sci.* **65**, 539 (1977).
53. T. W. Haas, A. G. Jackson, and M. P. Hooker, *J. Chem. Phys.* **46**, 3025 (1967).
54. R. Pantel, M. Bujor, and J. Bardolle, *Surf. Sci.* **62**, 739 (1977).
55. A. U. McKae, *Surf. Sci.* **1**, 319 (1961).
56. L. H. Germer, E. J. Schneiber, and C. D. Hartman, *Phil. Mag.* **5**, 223 (1960).
57. J. W. May and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **11**, 113 (1968).
58. L. H. Germer, R. Stern, and A. U. MacRae, *Metals Surfaces*, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1963, p. 287.
59. T. L. Park and H. E. Farnsworth, *J. Appl. Phys.* **35**, 2220 (1961).
60. L. H. Germer and A. U. MacRae, *J. Appl. Phys.* **33**, 2923 (1962).
61. R. L. Park and H. E. Farnsworth, *J. Chem. Phys.* **40**, 2354 (1964).
62. L. H. Germer, J. W. May, and R. J. Szostak, *Surf. Sci.* **7**, 430 (1967).
63. J. E. Demuth and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **45**, 249 (1974).
64. J. Küppers, *Surf. Sci.* **36**, 53 (1973).

65. D. F. Mitchell and P. B. Sewell, *Proc. 7th Int. Vac. Congr and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 963 (1977).
66. D. F. Mitchell, P. B. Sewell, and M. Cohen, *Surf. Sci.* **69**, 310 (1977).
67. A. G. Jackson and M. P. Hooker, *Surf. Sci.* **6**, 297 (1967).
68. H. H. Madden, J. Küppers, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **58**, 3401 (1973).
69. H. H. Madden and G. Ertl, *Surf. Sci.* **35**, 211 (1973).
70. H. H. Madden, J. Küppers, and G. Ertl, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 199 (1974).
71. T. N. Taylor and P. J. Estrup, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 26 (1973).
72. C. A. Pague and H. E. Farnsworth, *Surf. Sci.* **1**, 378(1964).
73. J. W. May and L. H. Germer, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.
74. L. H. Germer and A. U. MacRae, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **48**, 997 (1962).
75. T. W. Haas, *J. Appl. Phys.* **39**, 5854 (1968).
76. K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, and M. Neumann, *J. Chem. Phys.* **60**, 4528 (1974).
77. T. N. Taylor and P. J. Estrup, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 224 (1974).
78. M. Perdureau and J. Oudar, *Surf. Sci.* **20**, 80 (1970).
79. J. E. Demuth, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett* **32**, 1182 (1974).
80. T. N. Rhodin and J. E. Demuth, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, 167 (1974).
81. G. E. Becker and H. D. Hagstrum, *Surf. Sci.* **30**, 505(1972).
82. G. Ertl and P. Rau, *Surf. Sci.* **15**, 443 (1969).
83. H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **43**, 462 (1974).
84. H. Conrad, G. Ertl, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **41**, 435(1974).

85. C. W. Tucker, Jr., *J. Appl. Phys.* **35**, 1897 (1964).
86. R. Ducros and R. P. Merrill, *Surf. Sci.* **55**, 227 (1976).
87. M. Wilf and P. T. Dawson, *Surf. Sci.* **65**, 399 (1977).
88. H. P. Bonzel and R. Ku, *Surf. Sci.* **33**, 91 (1972).
89. R. M. Lambert and C. M. Comrie, *Surf. Sci.* **46**, 61 (1974).
90. R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **49**, 325 (1974).
91. P. D. Reed and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **57**, 485 (1976).
92. C. M. Comrie, W. H. Weinberg, and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **57**, 619 (1976).
93. Y. Berthier, M. Perdereau, and J. Oudar, *Surf. Sci.* **36**, 225 (1973).
94. Y. Berthier, J. Oudar, and M. Huber, *Surf. Sci.* **65**, 361 (1977).
95. H. P. Bonzel and R. Ku, *J. Chem. Phys.* **58**, 1617 (1973).
96. C. W. Tucker, Jr., *J. Appl. Phys.* **38**, 2696 (1967).
97. C. W. Tucker, Jr., *J. Appl. Phys.* **37**, 4147 (1966).
98. R. A. Marbrow and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **67**, 489 (1977).
99. T. W. Orent and R. S. Hansen, *Surf. Sci.* **67**, 325 (1977).
100. R. Ku, N. A. Gjostein, and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.* **64**, 46 (1977).
101. P. D. Reed, C. M. Comrie, and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **64**, 603 (1977).
102. P. D. Reed, C. M. Comrie, and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **59**, 33 (1976).
103. P. D. Reed, C. M. Comrie, and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **72**, 423 (1978).
104. T. Sakurai and H. D. Hagstrum, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 907 (1976).
105. R. Heckingbottom and P. R. Wood, *Surf. Sci.* **36**, 594 (1973).
106. T. W. Haas, A. G. Jackson, and M. P. Hooker, *J. Chem. Phys.* **46**, 3025 (1967).
107. T. W. Haas, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.
108. W. J. Lo, Y. W. Chung, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **71**.

- 199 (1978).
109. L. H. Germer, *Phys. Today*, July 1964, p. 19.
 110. M. A. VanHove, S. Y. Tong, and M. H. Elconin, *Surf. Sci.* **64**, 85 (1977).
 111. G. C. Wang, T. M. Lu, and M. G. Lagally, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, A2726 (1974).
 112. J. M. Baker and D. E. Eastman, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 223 (1973).
 113. J. C. Buchholz and M. G. Lagally, *J. Vac. Sci. Technol.* **11**, 194 (1974).
 114. J. C. Buchholz and M. G. Lagally, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 442 (1975).
 115. K. Besocke and S. Berger, *Proc. 7th Int. Vca. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 893 (1977).
 116. T. E. Madey and J. T. Yates, *Surf. Sci.* **63**, 203 (1977).
 117. T. Engel, H. Niehus, and E. Bauer, *Surf. Sci.* **52**, 237 (1975).
 118. J. C. Buchholz, G. C. Wang, and M. G. Lagally, *Surf. Sci.* **49**, 508 (1975).
 119. M. A. Van Hove and S. Y. Tong, *Phys. Rev. Lett* **35**, 1092 (1975).
 120. E. Bauer and T. Engel, *Surf. Sci.* **71**, 695 (1978).
 121. L. H. Germer and J. W. May, *Surf. Sci.* **4**, 452 (1966).
 122. N. R. Avery, *Surf. Sci.* **41**, 533 (1974).
 123. J. W. May and L. H. Germer, *J. Chem. Phys.* **44**, 2895 (1966).
 124. Ch. Steinbruchel and R. Gomer, *Surf. Sci.* **67**, 21 (1977).
 125. Ch. Sieinbruchel and R. Gomer, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 484 (1977).
 126. J. W. May, L. H. Germer, and C. C. Chang, *J Chem. Phys.* **45**, 2383 (1966).
 127. J. K. Matsik, *Surf. Sci.* **29**, 324 (1972).
 128. N. R. Avery, *Surf. Sci.* **43**, 191 (1974).
 139. N. J. Taylor, *Surf. Sci.* **2**, 544 (1964).
 130. C. C. Chang and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **8**, 115 (1967).

131. T. C. Tracy and J. M. Blakeley, *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.
132. C. C. Chang, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 354 (1968).
133. G. Ertl and M. Plancher, *Surf. Sci.* **48**, 364 (1975).
134. B. J. Hopkins and G. D. Watts, *Surf. Sci.* **44**, 237 (1974).
135. D. L. Adams et al., *Surf. Sci.* **22**, 45 (1970).
136. J. W. May, R. J. Szostak, and L. H. Germer. *Surf. Sci.* **15**, 37 (1969).
137. D. L. Adams and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **32**, 205 (1972).
138. D. L. Adams and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **27**, 21 (1971).
139. W. Göpel, *Surf. Sci.* **62**, 165 (1977).

表 5.5 在台阶衬底上的表面结构

表 面	吸附 气体	表 面 结 构	参 考 文 献
Ag[1 ₁ (111)+1 ₁ (100)]	Xe	六方表层	1
Ag[1 ₁ (111)+2 ₁ (110)]	O ₂	无序	2
		Ag(110)-(2×1)-O	2
	Cl ₂	(6×1)-Cl	2
Au(S)-[5 ₁ (111)+2 ₁ (100)]	O ₂	氧化物	3
Cu[2 ₁ (100)+1 ₁ (010)]	O ₂	(410), (530)小平面	4
Cu[1 ₁ (111)+1 ₁ (100)]	Xe	六方表层	5
	Kr	六方表层	5
Cu[2 ₁ (100)+1 ₁ (111)]	Xe	六方表层	6
	CO	吸附	6
Cu[8 ₁ (100)+4 ₁ (010)+1 ₁ (001)]	O ₂	(410), (100)小平面	4
Cu(S)-[3 ₁ (100)+1 ₁ (010)]	CO	未吸附	7
	N ₂	(1×2)-N	7
Cu(S)-[4 ₁ (100)+1 ₁ (010)]	O ₂	(1×1)-O	7
	CO	未吸附	7
	N ₂	(1×3)-N	7
Cu(S)-[6 ₁ (100)+1 ₁ (111)]	H ₂ S	8(1d)-S	8
Ir(S)-[5 ₁ (111)+2 ₁ (100)]	O ₂	(2×1)-O	9
	CO	无序	9
	H ₂ O	未吸附	9
	H ₂	吸附	10
Ni[2 ₁ (100)+1 ₁ (010)]	O ₂	小平面	11
	N ₂	N(110)-(6√2×√2)R45°-N	11
		Ni(110)-(2×3)-N	11

续表

$\text{Pd}[2_1(100) + 1_1(010)]$	CO	(1×1) -CO (1×2) -CO	12, 13 12, 13
$\text{Pd}[2_1(100) + 1_1(111)]$		CO (2×1) -CO 3 $(1d)$ -CO	12 12
$\text{Pd}(S) - [7_1(111) + 2_1(110)]$	CO	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO 六方表层	12 12
$\text{Pt}(S) - [3_1(111) + 2_1(100)]$	H ₂	小平面	13
$\text{Pt}(S) - [5_1(111) + 2_1(100)]$	O ₂	2 $(1d)$ -O	14
		Pt (111) - (2×2) -O	15
		Pt (111) - $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -CO	15
		Pt (111) - $(\sqrt{79} \times \sqrt{79})R18^\circ 7'$ -O	15
		Pt (111) - $(4 \times 2\sqrt{3})R30^\circ$ -O	15
		Pt (111) -3 $(1d)$ -O	15
	CO	无序	14
	H ₂	2 $(1d)$ -H 吸附	14 17
		Pt $(S) - [11(111) \times 2(100)]$	17
$\text{Pt}(S) - [4_1(111) + 2_1(100)]$	H ₂	2 $(1d)$ -H	16
$\text{Pt}(S) [7_1(111) + 2_1(110)]$	O ₂	(2×2) -O 未吸附	18-20
	CO	无序	14
	H ₂	(2×2) -H 吸附	14 21
$\text{Pt}(S) - [13_1(111) + 1_1(111)]$	NO	(2×2) -NO	22
	NH ₃	无序	22
$\text{Re}(S) - [14(0001) \times (10\bar{1}1)]$	CO	(2×2) -CO (2×1) -C	23 23
$\text{Rh}(S) [1_1(111) + 2_1(110)]$	O ₂	2 $(1d)$ -O $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$ -O $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 7 & -1 \end{pmatrix}$ -O	24 24 24
		小平面	24
	CO	$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 5 & -1 \end{pmatrix}$ -CO $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$ -CO 六方表层	24 24 24

	CO_2	$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 5 & -1 \end{pmatrix}$ -CO	24
		$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 0 \end{pmatrix}$ -CO	24
		六方表层	24
	H_2	吸附	24
	NO	无序	24
		$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 3 & 0 \end{pmatrix}$	24
$\text{Rh(S)}-[5(111)+2_1(100)]$	O_2	(2×2) -O	24
		$\text{Rh(S)}-[12(111) \times 2(100)]-(2 \times 2)$ -O	
		$\text{Rh(111)}-(2 \times 2)$ -O	24
	CO	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-CO	24
		(2×2) -CO	24
	CO_2	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-CO	24
		(2×2) -CO	24
	H_2	吸附	24
	NO	(2×2) -NO	24
$\text{W(S)}-[6(110) \times (1\bar{1}1)]$	O_2	(2×1) -O	25
$\text{W(S)}-[8(110) \times (112)]$	O_2	(2×1) -O	25
$\text{W(S)}-[10(110) \times (011)]$	O_2	(2×1) -O	26
$\text{W(S)}-[12(110) \times (1\bar{1}0)]$	O_2	(2×1) -O	25
$\text{W(S)}-[16(110) \times (112)]$	O_2	(2×1) -O	25
$\text{W(S)}-[24(110) \times (011)]$	O_2	(2×1) -O	26

1. M. A. Chesters, M. Hussain, and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **35**, 161 (1973).
2. R. A. Marbrow and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **71**, 107 (1978).
3. M. A. Chesters and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **52**, 21 (1975).
4. E. Legrand-Bonnyns and A. Ponslet, *Surf. Sci.* **53**, 675 (1975).
5. R. H. Roberts and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **54**, 687 (1976).
6. H. Papp and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **53**, 371 (1975).
7. J. Perdureau and G. E. Rhead, *Surf. Sci.* **24**, 555 (1971).

8. J.L. Domange and J. Oudar, *Surf. Sci.* **11**, 124 (1968).
9. D.I. Hagen, B.E. Nieuwenhuys, G. Rovida, and C.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **57**, 632 (1976).
10. B.E. Nieuwenhuys, D.I. Hagen, G. Rovida, and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **59**, 155 (1976).
11. R.E. Kirby, C.S. McKee, and M.W. Roberts, *Surf. Sci.* **55**, 725 (1976).
12. H. Conrad, G. Ertl, J. Koch, and E.E. Latta, *Surf. Sci.* **43**, 462 (1974).
13. A.M. Bradshaw and F.M. Hoffman, *Surf. Sci.* **72**, 513 (1978).
14. B. Lang, R.W. Joyner, and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **30**, 454 (1972).
15. P. Lègarè, G. Maire, B. Carière, and J. P. Deville, *Surf. Sci.* **68**, 348 (1977).
16. K. Baron, D.W. Blakely, and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **41**, 45 (1971).
17. G. Maire, P. Bernhardt, P. Lègarè, and G. Lindauer, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 861 (1977).
18. K. Schwaha and E. Bechtold, *Surf. Sci.* **65**, 277 (1977).
19. F.P. Netzer and R.A. Wille, *J. Catal.* **51**, 18 (1978).
20. F.P. Netzer and R.A. Wille, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 927 (1977).
21. K. Christmann and G. Ertl, *Surf. Sci.* **60**, 365 (1976).
22. J. Gland, *Surf. Sci.* **71**, 327 (1978).
23. M. Housley, R. Ducros, G. Piquard, and A. Cassuto, *Surf. Sci.* **68**, 277 (1977).
24. D.G. Castner and G.A. Somorjai, *Surf. Sci.* **83**, 60 (1979).
25. K. Besocke and S. Berger, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 893 (1978).
26. T. Engel, T. von dem Hagen, and E. Bauer, *Surf. Sci.* **62**, 361 (1977).

表 5.6 关于面心立方晶体密勒指数、台阶表面名称、宏观表面和平台间夹角

另一种微观平面符号	密勒指数	宏观平面符号	台阶表面符号	宏观表面和平台间夹角(度)
	(544)	$4_2(111) + 1_1(100)$	(S)-[9(111) × (100)]	6.2
	(755)	$5(111) + 2_1(100)$	(S)-[6(111) × (100)]	9.5
	(533)	$3_2(111) + 2_1(100)$	(S)-[4(111) × (100)]	14.4
	(211)	$1_2(111) + 1_1(100)$	(S)-[3(111) × (100)]	19.5
	(311)	$2_1(100) + 1_1(111)$	(S)-[2(111) × (100)]	29.5
	(311)	$2_1(100) + 1_1(111)$	(S)-[2(100) × (111)]	27.2
	(511)	$3_2(100) + 1_1(111)$	(S)-[3(100) × (111)]	15.8
	(711)		(S)-[4(100) × (111)]	11.4
	(665)		(S)-[12(111) × (111)]	4.8
$7_1(111) + 2_1(110)$	(997)	$8_2(111) + 1_1(11\bar{1})$	(S)-[9(111) × (111)]	6.5
$2_2(111) + 1_1(110)$	(332)	$\frac{5}{2_2}(111) + \frac{1}{2_1}(11\bar{1})$	(S)-[6(111) × (111)]	10.0
$1_2(111) + 1_1(110)$	(221)	$\frac{3}{2_2}(111) + \frac{1}{2_1}(111)$	(S)-[4(111) × (111)]	15.8
$1_1(111) + 2_1(110)$	(331)	$2_2(111) + 1_1(111)$	(S)-[3(111) × (111)]	22.0
	(331)		(S)-[2(110) × (111)]	13.3
	(771)		(S)-[4(110) × (111)]	5.8
	(610)		(S)-[6(100) × (100)]	9.5
	(410)		(S)-[4(100) × (100)]	14.0
	(310)		(S)-[3(100) × (100)]	18.4
$2_2(100) + 1_1(010)$	(210)	$1_1(116) + 1_1(100)$	(S)-[2(100) × (100)]	26.6
	(210)		(S)-[2(110) × (110)]	18.4
	(430)		(S)-[4(110) × (100)]	8.1
	(10, 8, 7)		(S)-[7(111) × (310)]	8.5

表 5.7 有机物吸附形成的表面结构

表面	吸附气体	表面结构	参考文献
Ag(110)	HCN	无序	1
	C_2N_2	无序	1
Au(111)	C_2H_4	未吸附	2
	正庚烷	未吸附	2
	环己烯	未吸附	2

续表

Au(S)-[5 ₂ (111)+ 2 ₁ (100)]	苯	未吸附	2
	萘	无序	2
	C ₂ H ₄	未吸附	2
	正庚烷	未吸附	2
	环己烯	未吸附	2
	苯	未吸附	2
Cu(111)	萘	无序	2
	C ₂ H ₄	未吸附	4
	Fe-酞菁	吸附	4
	Cu-酞菁	吸附	4
	H-酞菁	吸附	4
	甘氨酸	(8×8)	5
	L-丙氨酸	(2√13×2√13)R13°40'	5
	L-色氨酸	$\begin{pmatrix} 7 & 1 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$	5
	D-色氨酸	$\begin{pmatrix} -8 & 1 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$	5
	(100)	C ₂ H ₄	(2×2)
(110)	Fe-酞菁	$\begin{pmatrix} 5 & -2 \\ 2 & 5 \end{pmatrix}$	4
	Cu-酞菁	$\begin{pmatrix} 5 & -2 \\ 2 & 5 \end{pmatrix}$	4
	H-酞菁	$\begin{pmatrix} 2 & -2 \\ 5 & 5 \end{pmatrix}$	4
	甘氨酸	(4×2)	5
	L-丙氨酸	$\begin{pmatrix} 8 & -4 \\ 4 & 8 \\ 5 & 15 \end{pmatrix}$	
	L-色氨酸	$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 2 & -1 \end{pmatrix}$	5
	L-色氨酸	(4×4)	5
	D-色氨酸	(4×4)	5
	C ₂ H ₄	有序1d	6
	Cu(S)-[3 ₂ (100)+ 1 ₁ (010)]	CH ₄	未吸附
Cu(S)-[4 ₂ (100)+ 1 ₁ (010)]	C ₂ H ₄	未吸附	6
	CH ₄	未吸附	6

	C_2H_4	未吸附	6
Fe(100)	C_2H_4	$c(2 \times 2)-C$	7
Ir(111)	C_2H_2	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	8
		$(9 \times 9)-C$	8
	C_2H_4	$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$	8
		$(9 \times 9)-C$	8
	环己烷	无序	8
		$(9 \times 9)-C$	8
	苯	(3×3)	8
		$(9 \times 9)-C$	8
(100)	C_2H_2	无序	9, 10
		$c(2 \times 2)-C$	9, 10
	C_2H_4	无序	10
		$c(2 \times 2)-C$	10
	苯	无序	10
(110)	C_2H_4	无序	11
		$(1 \times 1)-C$	11
	苯	无序	11
		$(1 \times 1)-C$	
Ir(S)-[$5_1(111)+2_1(100)$]	C_2H_2	(2×2)	8
	C_2H_4	(2×2)	8
	环己烷	(2×2)	8
	苯	无序	8
Mo(100)	CH_4	$c(4 \times 4)-C$	12
		$c(2 \times 2)-C$	12
		$c(6\sqrt{2} \times 2\sqrt{2})R45^\circ-C$	12
		$(1 \times 1)-C$	12
Ni(111)	CH_4	(2×2)	13
		$(2 \times \sqrt{3})$	13
	C_2H_2	(2×2)	14, 15
	C_2H_4	(2×2)	15-17
	C_2H_4	(2×2)	13, 17
		$(2 \times \sqrt{3})$	13
		$(\sqrt{7} \times \sqrt{7})R19^\circ-C$	16
	环己烷	$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$	17
	苯	$(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})R30^\circ$	17, 18

续表

(100)	CH ₄	c(2×2)	13	
		(2×2)	13	
	C ₂ H ₂	c(2×2)	19	
		(2×2)	19	
		c(4×2)	20	
		(2×2)-C	20	
	C ₂ H ₄	c(2×2)	19, 21	
		(2×2)	19	
		c(4×2)	20	
		(2×2)-C	20	
		($\sqrt{7} \times \sqrt{7}$)R19°-C	21	
	C ₂ H ₆	c(2×2)	13	
		(2×2)	13	
(110)	苯	c(4×4)	18	
		CH ₄	(2×2)	13
	C ₂ H ₄	(4×3)	13	
		(4×5)-C	13, 22	
		(2×3)-C	22	
		(2×1)-C	23-25	
		(4×5)-C	22, 23	
		石墨表层	24	
	C ₂ H ₆	(2×2)	13	
	C ₆ H ₁₂	(4×3)	26	
		(4×5)	26	
	Pt(111)	C ₂ H ₂	(2×1)	27
			(2×2)	28-30
C ₂ H ₄		(2×2)	29-31	
		(2×1)	27	
		2(1d)-C	31	
		石墨表层	31, 32	
		正-丁烷	$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$	33
		$\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ -5 & 5 \end{pmatrix}$	33	
		$\begin{pmatrix} 3 & -2 \\ 2 & 5 \end{pmatrix}$	33	
正-戊烷		$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 6 \end{pmatrix}$	33	

续表

	正-己烷	$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 3 \end{pmatrix}$	33
	正-庚烷	$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 8 \end{pmatrix}$	33
		(2×2)	31
	正-辛烷	$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$	33
	环己烷	$\begin{pmatrix} 4 & -1 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$	33
		无序	31
		(2×2)	31
		石墨表层	31
	苯	$\begin{pmatrix} -2 & 2 \\ 5 & 5 \end{pmatrix}$	31, 35
		$\begin{pmatrix} 4 & -2 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$	34
		$\begin{pmatrix} 4 & -2 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$	34
		$\begin{pmatrix} -2 & 2 \\ 4 & 4 \end{pmatrix}$	35
	甲苯	3(1d)	31, 36
		(4×2)	36
		石墨表层	36
	萘	(6×6)	35, 37
		萘(001)	37
	吡啶	(2×2)	35
	间-二甲苯	2.6(1d)	36
	1,3,5-三甲基苯	3.4(1d)	36
	叔丁基苯	无序	36
	正丁基苯	无序	36
	苯胺	3(1d)	36
	硝基苯	3(3d)	36
	氨基苯	3(1d)	36
(100)	C ₂ H ₂	c(2×2)	27, 37-40
	C ₂ H ₄	c(2×2)	27, 37-39,
			41
		石墨表层	32, 41
		(511), (311)小平面	32
	苯	无序	32

		2(1d)	35
	萘	(6×6)	35
	吡啶	(1×1)	35
		c(2×2)	35
	甲苯	3(1d)	36
	间-二甲苯	3(1d)	36
	1,3,5-三甲基苯	3(1d)	36
	叔丁基苯	无序	36
	正丁基苯	无序	36
	苯胺	无序	36
	硝基苯	无序	36
	菁基苯	无序	36
	C ₂ N ₂	(1×1)	42
(110)	HCN	$\begin{pmatrix} 1 & \frac{2}{3} \\ -1 & \frac{2}{3} \end{pmatrix}$	43
		c(2×4)	43
		(1×1)	43
	C ₂ N ₂	(1×1)	1.44
Pt(S)-[3 _s (111)+ 2 ₁ (100)]	C ₂ H ₄	无序	31
		石墨表层	31
		小平面	31
	环己烷	无序	31
		(4×2)-C	31
	正-庚烷	(4×2)	31
		(4×2)-C	31
	苯	无序	31
		石墨表层	31
		小平面	31
	甲苯	无序	31
		2(1d)-c	31
Pt(S)-[5 _s (111)+ 2 ₁ (100)]	C ₂ H ₄	(2×2)	31, 45
		$\begin{pmatrix} 3 & 2 \\ -2 & 5 \end{pmatrix}$ -C	31
		$\begin{pmatrix} 6 & 1 \\ -1 & 7 \end{pmatrix}$ -C	31

续表

		$(\sqrt{19} \times \sqrt{19})R23.4^*$	32
		石墨表层	32
	环己烷	2(1d)	31
	正庚烷	(2×2)	31
		$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$	31
		(9×9)-C	31
	苯	3(1d)	31
		(9×9)-C	31
	甲苯	无序	31
		(9×9)-C	31
Pt(S)-[6 ₁₂ (111)+ 1 ₁ (100)+2 ₂ (100)]	C ₂ H ₄	无序	31
		石墨表层	31
	环己烷	无序	31
	正-庚烷	无序	31
	苯	无序	31
	甲苯	无序	31
		石墨表层	31
Pt(S)-[4 ₈ (111)+ 1 ₁ (100)]	C ₂ H ₄	吸附	31
	环己烷	无序	31
	正-庚烷	(2×2)	31
		$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$	31
		(5×5)-C	31
		(2×2)-C	31
		$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$ -C	31
		2(1d)-C	31
	苯	无序	31
		$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 2 \end{pmatrix}$ -C	31
		石墨表层	31
	甲苯	3(1d)	31
		石墨表层	31
Pt(S)-[7 ₁ (111)+ 2 ₂ (110)]	C ₂ H ₄	无序	45
		石墨表层	46, 47

	N	无序	48
Pt(S) - [5 ₁ (100) + 1 ₁ (111)]	C ₂ H ₂	石墨表层	32
		(511), (311)和(731)小平面	32
Ru(0001)	C ₂ H ₂	无序	32
		(2×√3)R30°-C	32
	C ₂ H ₄	无序	32
		(2×√3)R30°-C	32
Rh(111)	C ₂ H ₂	c(4×2)	49
	C ₂ H ₄	c(4×2)	49
		(8×8)-C	49
		(2×2)R30°-C	49
		(√19×√19)R23.4°-C	49
		(2√3×2√3)R30°-C	49
		(12×12)-C	49
(100)	C ₂ H ₂	c(2×2)	49
	C ₂ H ₄	c(2×2)	49
		c(2×2)-C	49
		石墨表层	49
(331)	C ₂ H ₂	$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 3 & 0 \end{pmatrix}$	50
	C ₂ H ₄	$\begin{pmatrix} -1 & 1 \\ 3 & 0 \end{pmatrix}$	50
		石墨表层	50
Rh(S) - [5 ₁ (111) + 2 ₁ (100)]	C ₂ H ₂	无序	50
	C ₂ H ₄	无序	50
		(111), (100)小平面	50
Si(111)	C ₂ H ₂	无序	51
(311)	C ₂ H ₂	c(1×1)	52
		(2×1)	52
		(3×1)	52
	C ₂ H ₄	c(1×1)	52
		(2×1)	52
		(3×1)	53
Ta(100)	C ₂ H ₂	吸附	53
W(111)	CH ₄	(6×6)-C	54

(100)	CH ₄	(5×1)-C	54
(110)	C ₂ H ₄	(15×3)R _α -C	54
		(15×2)R _α -C	54

1. M. E. Bridge, R. A. Marrow, and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **57**, 415 (1976).
2. M. A. Chesters and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **52**, 21 (1975).
3. G. Ertl, *Surf. Sci.* **7**, 309 (1967).
4. J. C. Buchholz and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **66**, 573 (1977).
5. L. L. Atanasoska, J. C. Buchholz, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **72**, 189 (1978).
6. J. Perdureau and C. E. Rhead, *Surf. Sci.* **24**, 555 (1971).
7. C. Bruckner and T. Rhodin, *J. Catal.* **47**, 214 (1977).
8. B. E. Nieuwenhuys, D. I. Hagen, G. Rovida, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **59**, 155 (1976).
9. T. N. Rhodin and G. Broden, *Surf. Sci.* **60**, 466 (1976).
10. C. Broden, T. Rhodin, and W. Capehart, *Surf. Sci.* **61**, 113 (1976).
11. B. E. Nieuwenhuys and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **72**, 8 (1978).
12. C. Guillot, R. Riwan, and J. Lecante, *Surf. Sci.* **59**, 581 (1976).
13. G. Marie, J. R. Anderson, and B. B. Johnson, *Proc. Roy. Soc. Lond. A320*, 227 (1970).
14. D. E. Eastman and J. E. Demuth, *Proc. 2nd Int. Conf. Solid Surf.*, 365 (1971).
15. J. E. Demuth, *Surf. Sci.* **69**, 365 (1977).
16. J. C. Bertolini and G. Dalmai Imelik, *Coll. Int. CNRS, Paris*, July 1969.
17. G. Dalmai-Imelik, J. C. Bertolini, J. Massardier, J. Rousse-

- au, and B. Imelik, Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna, 1170 (1977).
18. J. C. Bertolini, G. Dalmai-Imelik, and J. Rousseau, Surf. Sci. **67**, 478 (1977).
 19. C. Casalone, M. G. Cattania, M. Simonetta, and M. Tescari, Surf. Sci. **62**, 321 (1978).
 20. K. Horn, A. M. Bradshaw, and K. Jacobi, J. Vac. Sci. Tech. **15**, 575 (1978).
 21. G. Dalmai-Imelik and J. C. Bertolini, C. R. Acad. Sci. **270**, 1079 (1970).
 22. F. C. Schouter, E. W. Kaleveld, and G. A. Bootsma, Surf. Sci. **63**, 460 (1977).
 23. J. G. McCarty and R. J. Madix, J. Catal. **38**, 402 (1975).
 24. J. G. McCarty and R. J. Madix, J. Catal. **48**, 422 (1977).
 25. N. M. Abbas and R. J. Madix, Surf. Sci. **62**, 789 (1977).
 26. G. Maire, J. R. Anderson, and B. B. Johnson, Proc. Roy. Soc. Lond. **A320**, 227 (1970).
 27. A. E. Morgan and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. **51**, 3309 (1969).
 28. L. L. Kesmodel, R. C. Baetzold, and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **66**, 299 (1977).
 29. P. C. Stair and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. **66**, 573 (1977).
 30. W. H. Weinberg, H. A. Deaqs, and R. P. Merrill, Surf. Sci. **41**, 312 (1974).
 31. K. Baron, D. W. Blakeley, and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **41**, 45 (1974).
 32. B. Lang, Surf. Sci. **53**, 317 (1975).
 33. L. E. Firment and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. **66**, 2901 (1977).
 34. P. C. Stair and G. A. Somorjai, J. Chem. Phys. **67**, 4361 (1977).

35. J. L. Gland and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **38**, 157 (1973).
36. J. L. Gland and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **41**, 387 (1974).
37. L. E. Firment and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **55**, 413 (1976).
38. T. E. Fischer and S. R. Kelemen, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 607 (1978).
39. T. E. Fischer and S. R. Kelemen, *Surf. Sci.* **69**, 485 (1977).
40. T. E. Fischer, S. R. Kelemen, and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.* **64**, 85 (1977).
41. B. Lang, P. Légaré, and G. Maire, *Surf. Sci.* **47**, 89 (1975).
42. F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **52**, 709 (1975).
43. M. E. Bridge and R. M. Lambert, *J. Catal.* **46**, 143 (1977).
44. M. E. Bridge and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **63**, 315 (1977).
45. B. Lang, R. W. Joyner, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **30**, 454 (1972).
46. F. P. Netzer and R. A. Wille, *J. Catal.* **51**, 18 (1978).
47. F. P. Netzer and R. A. Wille, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 927 (1977).
48. K. Schwaka and E. Bechtold, *Surf. Sci.* **66**, 383 (1977).
49. D. G. Castner, B. A. Sexton, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **71**, 519 (1978).
50. D. G. Castner and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **83**, 60 (1979).
51. Y. W. Chung, W. Siekhaus, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **58**, 341 (1976).
52. R. Heckingbottom and P. R. Wood, *Surf. Sci.* **23**, 437 (1970).
53. M. A. Chesters, B. J. Hopkins, and M. R. Leggett, *Surf. Sci.* **43**, 1 (1974).
54. M. Boudard and D. F. Ollis, in *The Structure and Chemistry of Solid Surfaces*, ed. G. A. Somorjai, Wiley, New York, 1969.

经常出现分数覆盖度的有序吸附表明吸附质-吸附质之间的相互作用在近距离($\leq 5 \text{ \AA}$)时,经常是排斥的。而且能够同时形成岛,这表明,在吸附质-吸附质距离较大时,它们之间的相互作用能够变成吸引作用。

任何类型的吸附还有一个普遍的趋势,即在一给定对称性的不同衬底上形成相同的超结构,这就显示出吸附质-吸附质之间相互作用的影响。例如,氧能在 Ag, Cu, Ir, Nb, Ni, Pd, Pt, Re, Rh 和 Ru 的六方晶面上形成(2×2)的超结构。稀有气体的物理吸附表现最为显著,其中,平行于表面的吸附质-衬底之间的相互作用是那样的小,以至能够形成六方密堆积层,甚至在表面对称性不同和粗糙度较大的衬底上也是如此,如 Xe 在 Cu(100), Cu(110), Cu(211)和 Cu(311)面上。对于 Xe 在 Ag(111)面上的这种六角表层已进行过分析,并发现与面心立方的惰性气体的(111)平面一致。

最近几年,关于高密勒指数或台阶表面的 LEED 研究已变得更加频繁。几乎所有这些研究是在面心立方金属上进行的,这些金属表面的原子结构是由有周期性排布的平台和台阶构成。如在第四章所述的那样,对这些表面,已经发展了一种对真实表面构型更富有描述性的术语。图 4.41 中,这些高密勒指数表面的位置表示在单位立体平面的三角形(unit stereographic triangle)上。从该图可知所有具有低密勒指数型台阶的台阶表面都处在(100)、(110)和(111)区域的线上。对于处在单位立体平面的三角形内的一些表面,这些台阶有它们自己的台阶,这类表面被归类为组结(kinked)表面。唯一报道过表面结构的组结表面是 Pt(10, 8, 7)表面。Pt(111), (755)和(10, 8, 7)表面的真实空间图和 LEED 图型都示于图 5.8。

在推算台阶表面符号中,假定在单原子台阶构型中的表面是

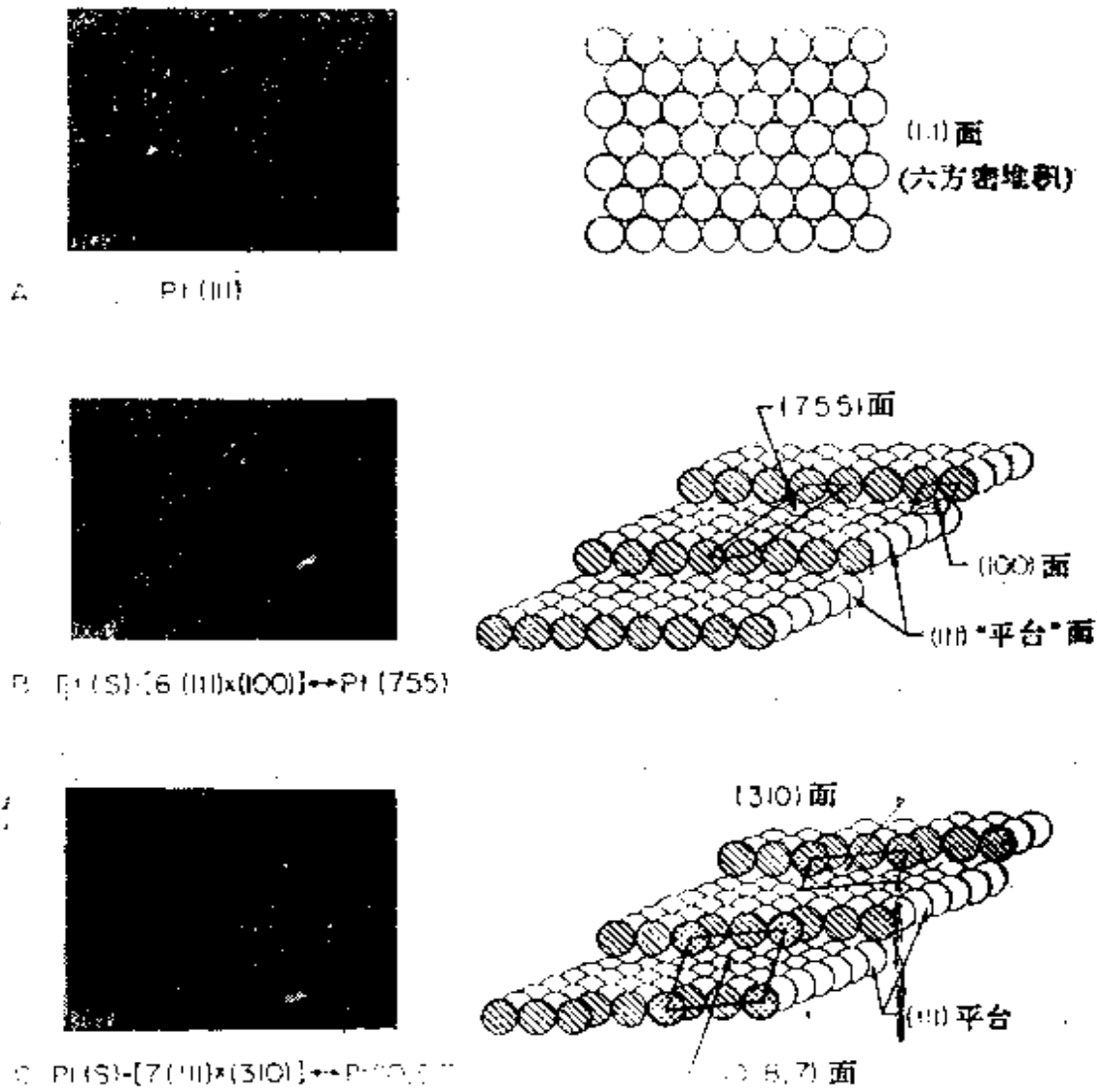


图 5.8 铂表面的原子结构和电子衍射图型
(A) 无台阶表面, (B) 台阶表面, (C) 组结表面

稳定的, 这是洁净表面的一般情况。这可容易地由 LEED 证明。在台阶表面的 LEED 图型中, 台阶的周期性与平台的周期性相重叠, 其结果是在某些电子束压下, 平台衍射斑点劈裂成双重的或三重的。劈裂的方向垂直于台阶的棱, 劈裂的大小与平台的宽度成反比, 所以平台的宽度可以通过 LEED 图型中所观测到的劈裂来得到。把平台的宽度和台阶的高度与平台和台阶平面间的夹角联系起来, 就能确定该宏观表面的平面。

在 LEED 研究中,台阶表面的稳定性是一个重要条件。虽然这些表面比低指数面有较高的表面自由能,但大多数具有一个原子台阶高度构型的洁净台阶表面从室温到接近金属熔点,都是稳定的。然而,当一些气体吸附在这些表面上时,它们的稳定性会发生显著变化。一些表面发生重排,形成一些有多个原子高度的台阶和大的平台。其它高密勒指数表面形成一些大的低密勒指数小面,而有一些仍保持其单原子台阶高度的构型。

气体吸附在台阶表面上所观测到的表面结构列在表 5.5。在此表中,台阶表面不是用它们的密勒指数符号表示就是用它们的台阶表面符号表示,这取决于原作者所用的哪一套符号。应用表 5.6,人们可以在这两套符号之间互相变换。将表 5.2—5.4 中的那些在台阶表面上形成的表面结构与在低密勒指数表面上形成的表面结构进行比较是有意义的。对平台宽度相当大(约 6—8 个原子或更多)的台阶表面在其平台上形成的表面结构一般与在低密勒指数晶面上形成的表面结构相同。在低密勒指数表面的一上的表面结构比在台阶表面上的表面结构倾向于更有序。这方面个例子是,在台阶表面上存在几种一维结构。这些一维结构使在 LEED 图型中出现一些条纹,在表中表示为 $n(1d)$ 结构, n 是在衬底衍射斑点行间的条纹数目。由于台阶表面的表面自由能高,气体的吸附也会使衬底小平面化。

§ 5.5.4 有序的有机物单层

固体表面上有机分子的吸附特性,在表面科学的许多领域中都是重要的。衬底和吸附质之间的化学键性质,以及吸附的有机分子的有序化和取向粘着、润滑和烃的催化作用中都起着重要作用。已着手进行确定业经很好表征过的各种不同基团有机化合物在低密勒指数金属晶面上的分子结构、有序化以及单分子层相互

作用的一些研究。然而,只确定了两个小的有机分子,乙炔(C_2H_2)和乙烯(C_2H_4),吸附在铂(111)晶面上的结构,而且采用了表面结晶学与 LEED 测定衍射束强度相结合的技术,高分辨电子能量损失谱(HREELS)以及紫外光电子谱(UPS)。这些技术已在第二章中讨论过。

用 LEED 和其它技术联用对吸附在单晶表面上的其它有机分子单层的研究已超过 50 种。对于这些体系,虽然还没有做出结构分析,但它们的有序化特性及其原胞的大小与取向都已确定。通过研究它们的形状和成键特性的系统变化,就能得出这些性质和它们与金属表面的相互作用之间的关系。分析关于表面结构随这些分子的大小和形状变化,即使在不做表面结晶学分析的情况下,也常常能明确确定出它们在表面上的位置和取向。

下面我们要考查各种同系有机化合物(如链烷烃,酞菁类,少数芳烃系列以及在最近研究中测定过的一些氨基酸)的单层表面结构。

§ 5.5.4.1 在铂和银表面上正烃的单层

在 100—200 K 温度范围内,将丙烷(C_3H_8)到辛烷(C_8H_{18})的一些链烷烃分子,由气相沉积到铂和银(111)晶面上。首先,它们形成有序的单层,然后,随着温度的降低,凝结成厚的晶膜。用 LEED 研究了这些有机晶体的表面结构^[12]。

在有机分子凝聚的最高温度 T_1 ,在一给定的蒸汽流量下,形成一种只呈一维有序的表面结构。温度降到 T_2 时,这些单层变得更加有序并形成一种二维有序的表面结构(图 5.3)。温度进一步降到 T_3 时,有机蒸气在表面上凝聚的速率变得大于气化的速率。在这个温度或低于这个温度时,有机物的多层结构开始生长。图 5.3 是各种链烷烃在 Pt(111)晶面上吸附和生长的相转变温度对链长

的函数图。这些转变温度都落在一条平滑的曲线上，并且随链长增加而增加。这些烃沉积在 Ag(111) 表面上也得到了类似的结果。

链烷烃吸附在铂上，其链轴平行于铂衬底。因此，它们的表面原胞随链长的增长而平稳的增加，如图 5.9 所示。正丁烷分子不同于那些较大的分子，当实验条件变化时，它能形成几种单层表面结构。看来，链烷烃的分子越小，它在表面上堆积的就越紧密。显然，正丁烷以某种表面结构堆积变得太紧密时，就会形成另一种不同的表面结构。

C_4-C_8 链烷烃在 Ag(111) 上与在 Pt(111) 上的单层吸附特征都非常相似。就像在银上产生有序表面结构必须有较低的温度所表明的那样，在银表面上的单层附着是不太强的。

凝聚在有序单层上的多层保持与单层中观测到的相同的取向和堆积。因此，单层结构决定着有机分子生长的取向和生长有机体的表面结构。这个现象被称为“假同晶” (Pseudomorphism)，结果，生长的有机晶体的表面结构与所报道的体相晶体中的一些平面的结构不符合。看来，正辛烷在 Ag(111) 表面上的结构是一个例外，它是按其体相晶体结构的 $(10\bar{1})$ 取向沉积的。

饱和烃对电子束的破坏作用是很敏感的，对单层和多层这两

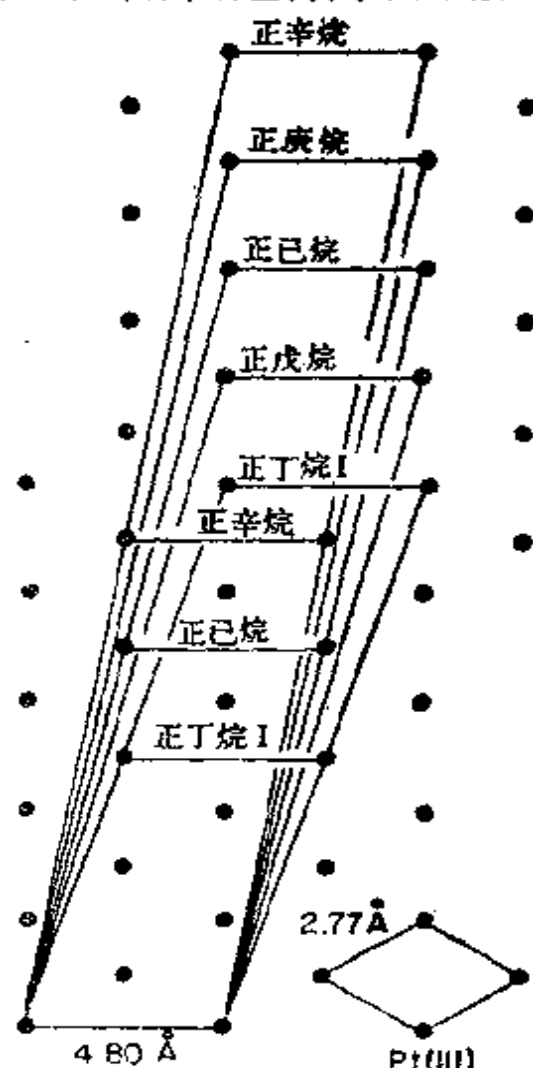


图 5.9 观测到的正链烷烃在 Pt(111) 面的表面原胞

种形式都是如此。而芳烃和其它共轭体系，在做 LEED 实验所需时间内，这种电子束的破坏作用是极小的或者没有。链烷烃的有序结构在暴露于电子束约五秒钟后便消失，这是由有机吸附质脱附或部分解离引起的。

§ 5.5.4.2 在铂和银表面上苯、环己二烯、环己烯、环己烷和萘的 单层

在 300K 和超高真空条件下，苯吸附在 Pt(111) 晶面上呈现极为有序的亚稳态 $\begin{pmatrix} 4 & -2 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ 的结构^[13]。这种初始结构可以某种速率转换为稳定的 $\begin{pmatrix} 4 & -2 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$ 结构，转换速率与样品的温度和苯蒸气向表面的流量有密切关系。由这两个表面结构的衍射束划出了 I—V 曲线，这些曲线表明，在结构转换过程中，碳—铂层间距变化很小。然而，相对于洁净铂的 (111) 表面的功函数变化是很大的，对于 $\begin{pmatrix} 4 & -2 \\ 0 & 4 \end{pmatrix}$ 表面结构为 -1.4eV，对 $\begin{pmatrix} 4 & -2 \\ 0 & 5 \end{pmatrix}$ 为 -0.7eV。表面原子的大小和校准的俄歇检定的表面含碳量都表明，吸附质结构中好像是有一些苯分子与表面倾斜一个角度。不进行表面结构分析，不能鉴定苯分子之间或对于表面铂原子的精确位置。然而，一组完整的 I—V 曲线是很有用的，并必然为结构分析奠定充分的数据基础。

在重构的 Pt(100) 表面上，苯形成某种旋转的无序结构。然而，功函数随表面覆盖度增加的变化却类似于苯在 Pt(111) 晶面上的功函数变化。

环己二烯吸附在 Pt(111) 表面上产生的两种表面结构与苯吸附在这个晶面上所得到的表面结构相似^[13]。因此，在 300K，环己

二烯分子在铂表面上容易脱氢形成苯。

在 300K, 环己烯吸附在 Pt(111) 表面上, 产生一种 $\begin{pmatrix} 2 & 2 \\ 4 & -2 \end{pmatrix}$ 的表面结构^[13]。吸附所引起的功函变化为 -1.7eV。当温度增加到 450K 时, 出现一种新的 $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$ 表面结构。

在大约 200K 时, 环己烷吸附在 Ag(111) 晶面上, 产生一种 (9×9) 的表面结构, 而在 Pt(111) 晶面上则产生一种 $\begin{pmatrix} 4 & -1 \\ 1 & 5 \end{pmatrix}$ 的表面结构。后者的表面结构与环己烷分子单斜晶体体相结构的 (001) 表面的取向相对应。当将铂晶面加热到 450K 时, 则产生一种 $\begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$ 的表面结构, 该结构与在同样温度下环己烯形成的单层表面结构相同。看来, 在升高温度时, 环己烷在铂上脱氢能形成与环己烯在铂上所产生的相同的物种。

在 300K 时, 萘在 Pt(111) 面上能形成一种玻璃状的、有序度差的单层^[13]。然而, 当加热到 450K 时, 该单层有序化为一种 (6×6) 的表面结构(见图 5.4)。在 300K 时, Ag(111) 表面上吸附的萘也能形成一种无序层。而低于 200K 时, 则出现一种原胞为 $\begin{pmatrix} 2.8 & 0.8 \\ -2.0 & 3.8 \end{pmatrix}$ 的有序结构。有时, 也能检测到另一种不太稳定的单层结构。

有趣的是, 在 300K 和更高的温度下, 苯和萘在 Pt(111) 晶面上能形成单层表面结构, 而它们在 Ag(111) 表面上^[14], 只有在低温 (~200 K) 时, 才能形成单层表面结构。当这些芳烃分子以很强的化学键束缚在铂上时, 它们的吸附热绝不会大于它们在银表面上的升华热 (对于苯和萘分别为 10.7 kcal·mol⁻¹ 和 17.3 kcal·

mol⁻¹)。因此,对银的晶面,吸附质-吸附质和吸附质-衬底之间的相互作用有相同的数量级。

§ 5.5.4.3 铂上的其它有机吸附质

已经研究了一大类的有机化合物在Pt(100)和(111)单晶表面上的吸附及有序化特征^[13];用低能电子衍射确定表面结构;由测定功函变化确定吸附引起的电荷的重新分布。已经研究过的分子有苯胺,苯,联苯,正-丁基苯,叔-丁基苯,氨基苯,环戊烷,1,3,5-三甲基苯,2-甲基萘,硝基苯,丙烯,吡啶,甲苯,间-二甲苯。所有研究过的分子都吸附在Pt(111)和Pt(100)-(5×1)这两种表面上,并且都是向金属表面给电子的电子给体。它们在六方对称的Pt(100)表面上的吸附层比在立方对称的Pt(100)表面上的吸附层更为有序。不饱和分子一般通过和金属表面形成 π 键而吸附在铂的这些晶面上,这一点可由功函变化的研究以及不饱和分子的吸附热比饱和烃吸附热大予以证明。

§ 5.5.4.4 铜上的酞菁单层及膜

应用低能电子衍射研究了单晶铜衬底上蒸气沉积酞菁晶体膜的单层结构和外延生长^[15]。在铜的两个不同晶面(111)和(100)上,发现了酞菁-Cu、Fe和无金属的三种不同的有序单层。在两种晶面上所形成的单层结构是不同的,并且这些酞菁产生了不同的单层结构。

酞菁在Cu(111)和Cu(100)这两种衬底上生长出有序的多层沉积。没有观测到电子束对酞菁分子的破坏作用。在低于25eV的入射电子能量时,由电子轰击所造成的空间电荷效应不明显。

在衬底Cu(111)、Cu(100)这两种晶面上所观测到的酞菁多

层沉积的表面结构，都不是酞菁晶体的体相结构中任何一个平面的结构。

在上述两种衬底铜的晶面上所观测到的各种酞菁单层表面结构都汇总在表 5.7。在所有的情况中，表面晶胞的大小与含有取向平行于衬底的单个平面的酞菁分子的表面结构的原胞一致。通过酞菁配位体而不通过酞菁中心原子与衬底铜成键，是因为，从热脱附实验发现无金属的酞菁就像 Cu-酞菁、Fe-酞菁一样，是很强地束缚在 Cu(100)和 Cu(111)表面上的。虽然酞菁中的中心金属原子对 Cu(100)上所形成的表面结构没有影响，但它对决定在 Cu(111)上的表面结构却起着主要作用。不仅这三种酞菁的单层结构不同，而且多层沉积的外延也表明金属酞菁和无金属酞菁与 Cu(111)表面相互作用有着基本差别。在多层沉积中，无金属的酞菁膜生长就像很多个别的畴或微晶一样，每个酞菁膜都产生各自包括其镜面反射的衍射束，因为，这些表面平面不是互相平行的。无金属的酞菁膜的晶体取向呈六重对称性，虽然 Cu(111)表面从顶层原子的位置考虑是六重对称的，但在包括第二层、第三层的位置时，则仅仅是三重对称 (...ABC...——面心立方晶体堆积)的。因此，无金属的酞菁和衬底表面相互作用不是通过像 Vander Waals 那样非定域的相互作用力，就是仅仅和六重对称性的铜的电子(顶部铜金属层的 s 电子)成键。铜酞菁和铁酞菁在晶体生长中呈三重对称性。在酞菁中引入一个金属原子，降低了衬底的表现对称性。中心原子因此参与同第二层铜原子或同表面铜原子的三重对称的电子轨道(例如，d 轨道)成键。

铜酞菁在 Pt(111)表面上的沉积，仅得到有序化差的单层结构而不引起有序化的多层结构。这表明，甚至对有几十个表面原子重叠的非常大的吸附质来说，吸附质-衬底相互作用的一些细节也是重要的。在这种衬底上不存在有序多层结构，说明初始的有

序单层对晶体外延生长有控制作用。

用电子束诱导化学效应不明显的低能电子衍射，能观测到酞菁分子有序的多层沉积。这似乎与在电子轰击时，共轭程度高的电子体系的分子比其它的有机分子更稳定的一般趋势是一致的。

所观测到的一些多层酞菁膜的表面结构汇总在表 5.7。这些结构与前面所提到蒸气沉积酞菁膜的晶体结构中任何一个平面都不一致，因为这一工作中所报道的元格常数(unit mesh constants)比以前报道的那些要小得多。原胞的大小更多的是接近于含有一个分子的原胞，而不是像所报道的 α -酞菁，例如它每个原胞可包含有四个分子。

§ 5.5.4.5 在铜上的氨基酸单层和膜

用低能电子衍射方法研究了在一些单晶衬底上几种氨基酸的单层结构和有序的多层膜^[16]。在单分子层覆盖时，于Cu(100)和Cu(111)两种晶面上观察到了甘氨酸、丙氨酸、*D*-和*L*-色氨酸的有序层。考虑到甘氨酸体相中近乎密堆积的 ac 面的大小，认为甘氨酸和丙氨酸在Cu(111)面上的原胞大小相当于每个原胞含有几个分子。在Cu(100)晶面上，丙氨酸的原胞相当于每个原胞含有一个分子。在Cu(100)晶面上，对甘氨酸来说，每个原胞至少需含有两个分子。

色氨酸在Cu(100)和Cu(111)上的单晶结构与每个原胞分别含有一个分子和两个分子是一致的。对于*D*-和*L*-色氨酸所观测到的结构是镜面反映的关系，这与这两个分子间的对称性关系是一致的。光学异构体的混合物，*DL*-色氨酸，不能形成有序单层，因为在各种异构体之间不存在偏析和协同作用(cooperative interaction)。

对色氨酸,除了形成有序的单层结构外,还生长出厚度为几百埃的有序多层膜。虽然单层 *DL*-色氨酸是无序的,但它却能形成有序的多层。

电子束破坏作用符合一般的规律,即与金属衬底紧密相接的一些分子基团和芳香基团对上种破坏作用是相当稳定的。因此,在单层中,带有一个可能伸出表面的甲基的丙氨酸,是唯一观测到的不稳定分子。在多层膜中,发现只有色氨酸能在电子束辐射下产生稳定的多层,这是由于芳香吲哚基团使这个分子变得稳定。

§ 5.6 有序原子单层的表面结晶学

应用 LEED 及近来应用离子散射技术,主要确定了许多原子吸附质的位置,它们的距离以及它们与最相邻原子的键角。这些研究中所用的衬底大多数情况是面心立方、六方密堆积和体心立方金属的低米勒指数表面,也用了少量半导体的低密勒指数表面,这些半导体晶化为金刚石、闪锌矿、硫化锌矿的晶体结构,这些面可以净化和有序化,并有好的重复性。

因为有吸附质沉积的衬底在很大程度上影响这些吸附质的行为,所以首先考查衬底本身是很重要的。我们必须区分洁净表面和覆盖吸附质后的同一表面,因为吸附质能改变衬底的几何(和电子)结构。为了便于比较,将洁净表面结构和覆盖有吸附质的表面结构两者结合在一起列在表5.8中,它们是用第二章所提到的各种表面结晶学的技术以合理的精度和可靠性测定的。

表 5.8 由表面结晶学方法得到的洁净表面及吸附原子的结构(按衬底表面结构类型分类)

表面类型及表面	顶层衬底 键长 [和层间距] 池像%	吸附位置	吸附层间距 (Å)	吸附键长 (Å)	非表面的 等价键长	方 法	参 考 文 献	注 解
fcc(111)								
Ag(111)	0[0]					LEED	2	
						LEED 和平均	3	
Ag(111)+P(1 ×1)-Au	0[0]	cABC...	2.36	2.88	2.88	LEED	2b	
Ag(111)+($\sqrt{3}$ × $\sqrt{3}$)R30°-I	0[0]	cABC...	2.25	2.80	2.54-2.85	LEED	4	
	0[0]	cABC			2.54-2.85		5	由LEED图形得到 好的结果; cABC ...较优于 bABC...
Ag(111)+ 不可约的 Xe	0[0]	b或cABC... 可变的	2.34 3.5	2.87±0.02 可变的	2.54-2.85 3.53	SEXAFS LEED和 FT	6 7	
	0[0]	可变的	3.55	可变的	3.53	LEED	8	
Al(111)	-1到+1.5 -1[-5]					LEED	1	
						LEED和 FT	1c	
Au(111)	0[0]					LEED	2b	经常观测到重构
Co(111)	0[0]					LEED	9	高温相
Cu(111)	-1.3到0 [-4到0]					LEED	10	
	-0.8±1.6 [-2.5±5]					LEED 和FT	11	

续表

Ni(11)	0[0]					LEED	12
Ni(111) +P(2×2)-2H	0[0]	b和cABC ...	1.15±0.10	1.84±0.06	1.47-1.87	LEED LEED和平 均	13
Ni(111) +P(2×2)-O	0[0]	a, b和 cABC...	1.42-2.02	2.02-2.48		LEED	14
Ni(111) +P(2×2)-S	0[0]	b或cABC ...	1.30±0.10	1.88±0.06	1.84-2.18	模型计算	15
Pt(111)	0[0]	cABC...	1.40±0.10	2.02±0.06	2.10-2.23	LEED	16
	0[0]	cABC...	1.57	2.13	2.10-2.23	LEED	17
	0[0]					LEED	18
						LEED	19
						MEIS和 HEIS	20
						LEED	21
Rh(111)	-3±0.6 [-1±2]						
hcp(0001)	0[0]					LEED	22
Be(0001)	0[0]					LEED	23
Cd(0001)	0[0]					LEED	9
Co(0001)	-0.5[-2]					LEED	低温相
Ti(0001)	0[0]	cABC...	2.57±0.05	3.08±0.03	3.01	LEED	24
Ti(0601)+ P(1×1)-Cd	+1[5]	A _c BAB...	1.22±0.05	2.095±0.03	2.12	LEED	23, 25
Ti(0001)+ P(1×1)-N	-0.5[-2]					LEED	26
Zn(0001)						LEED和平均	27

bcc(110)									
Fe(110)	0[0]							LEED	28
Na(110)	0[0]							LEED	29
W(110)	0[0]							LEED 和平均	30
W(110)+ p(2×1)-O	0[0] 0[0]	三重	1.23±1.10	2.08±0.07	1.75--2.12			LEED LEED	31 32
fcc(100)									
Ag(100)	0[0]							LEED	36
Ag(100)+ c(2×2)-Cl	0[0]	四重	1.72±0.10	2.68±0.06	2.36--2.77			LEED	37
Ag(100)+ c(2×2)-Se	0[0]	四重	1.91±0.10	2.80±0.07	2.46--2.86			LEED	38
Al(100)	0[0] 0[0] 0[0]							LEED MEED LEED和FT	16, 1c, 33 34
Al(100)+ c(2×2)-Na	0[0]	四重	2.06±0.11	2.88±0.08	2.52--3.60			LEED	35
Au(100)	0[0]							LEED	39
Co(100)	-1.5[-4]							LEED	40
Co(100)+ c(2×2)-O	0[0]	四重	0.80	1.94				LEED	41
Cu(100)	0[0]							LEED	10a, 42, 43

亚稳表面

续表

Cu(100)	0[0]				LEED 和平均	44	
	0[0]				LEED和FT	45	
Cu(100)+ c(2×2)-N	0[0]	四重	1.45±0.04	2.32±0.03	1.993-2.11	45	第二个选择的层间 距为0.90理论与实 验符合的差
	0[0]	四重	0.90±0.10	2.02±0.05	1.993-2.11	46	
	0[0]	四重	1.70±0.15	2.48±0.10	2.51-2.76	47	
Ni(100)	0[0]				LEED	12a, 12c, 48	
	0[0]				LEED和FT	1c	
Ni(100)+ p(2×2)-C	+4[+8.5]				LEED	49	C位置不清楚; 由 HEIS证明了扩展
	0[0]	四重	2.23±0.11	2.84±0.08	2.80-3.10	50, 51	
	0[0]	四重	0.90±0.10	1.98±0.05	1.84-2.18	52	
	0[0]	四重	0.90±0.20	1.98±0.10	1.84-2.18	53	
Ni(100)+ c(2×2)-O	0[0]	四重	0.90±0.10	1.98±0.05	1.84-2.18	54	O嵌入Ni层顶部
	0[0]	四重	0.90±0.10	1.98±0.05	1.84-2.18	55	ARUPS理论和实 验比较, 该几何构 型好
	0[0]	四重	0.96	2.01	1.84-2.18	56	
	0[0]	桥	1.20±0.10	2.13±0.05	1.84-2.18	18	预测有较大的原 子簇的四重中心
	0[0]	四重	0.75	1.91	1.84-2.18	57	

$\text{Ni}(100) +$ $c(2 \times 2) - S$	$0[0]$	四重	1.30 ± 0.10	2.19 ± 0.06	$2.10 - 2.23$	LEED	52, 53	ARUPS 理论和实验比较, 该几何构型好
$\text{Ni}(100) +$ $p(2 \times 2) - S$	$0[0]$	四重	1.30	2.19	$2.10 - 2.23$	LEIS	59	扭变的衬底穴 (金刚石型)
		四重				INS	60	
$\text{Ni}(100) +$ $c(2 \times 2) - Se$	$0[0]$	四重	1.30 ± 0.10	2.19 ± 0.06	$2.10 - 2.23$	LEED	55	
		四重	1.33	2.21	$2.10 - 2.23$		58	
$\text{Ni}(100) +$ $p(2 \times 2) - Se$	$0[0]$	四重	1.31	2.20	$2.10 - 2.23$		18	
		四重	1.45 ± 0.10	2.28 ± 0.06	$2.31 - 2.53$	LEED	52	
$\text{Ni}(100) +$ $c(2 \times 2) - Te$	$0[0]$	四重	1.47	2.29	$2.31 - 2.53$		18	
		四重	1.55 ± 0.10	2.34 ± 0.07	$2.31 - 2.53$	LEED	55	
$\text{Ni}(100) +$ $p(2 \times 2) - Te$	$0[0]$	四重	1.90 ± 0.10	2.58 ± 0.07	$2.54 - 2.85$	LEED	52, 61	
		四重	1.80 ± 0.10	2.52 ± 0.07	$2.54 - 2.85$	LEED	55	
Pt(100)	$0[0]$					LEED	62	亚稳表面
Rh(100)	$0[0]$					LEED	63	
Xe(100)	$0[0]$					LEED	64	
fcc(100)								
Fe(100)	~ 0.7 到 -1.5					LEED	65	越不清洁, 收缩越小
$\text{Fe}(100) +$ $p(1 \times 1) - O$	± 3 到 ± 7.5	四重	0.48	2.02 和 2.03	$2.09 - 2.15$	LEED	66	O 最靠近第二层 Fe 原子

续表

Fe(100)+ c(2X2)-S	0[0]	四重	0.48	2.02和2.03	2.09—2.15	LEED	67	
		四重	1.15±0.05	2.33	1.99—2.44	LEED	68	
Mo(100)	-4[-12]					LEED	69a-c	由表面共振分析发 现为[13%] 参见文献69d
Mo(100)+ c(2X2)-N	0[0]	四重	1.02±0.10	2.45±0.05	2.11—2.33	LEED	70	
Mo(100)+ p(2X1)-O	0[0]	四重	0.70	2.28和2.33	1.66—2.07	LEED	71	
Mo(100)+ p(1X1)-S	0[0]	四重	1.16±0.10	2.51±0.05	2.53	LEED	72	
W(100)	-2到-4 [-4.4到-11] 0到-2.5[0 到-6]					LEED	31,73	
W(100)c(2X2)	[-6]					HEIS	74	
W(100)+ c(2X2)-H	[-6]					LEED	75	低温重构; 螺空列 与顶层W原子相连
W(100)+ p(1X1)-2H	0[0]					LEED	75a,76	可能衬底与W (100)c(2X2)一致
fcc(110)						LEED	76	H可能在桥位置

Ag(110)	-2到-3 [-6到-10]	LEED 36b, 79	
Ag(110) + p(2x1)-O		LEED和FT 77	可能为长桥位置
Al(110)	-3到-4.5 -9到-15	LEIS 81	可能为长桥位置
		LEED 1a-d, 33	
		LEED和FT 77	
		MEED 34	
		模型计算 78	
Cu(110)	-3到-4 [-10到-12]	LEED 82	第二层间距可能也 收缩
Ir(110)(2x1)	-2[-10]	LEED 83	缺列重构; 第二层 原子有些压向一边
Ir(110)(1x1)	-2.5[-7.5]	LEED 84	无序定位的四分之 一单层氧阻止了重构
Ir(110)+c(2x2)	0[0]	LEED 85	存在无序定位的四 分之一单层氧
-O			
Ni(110)	-1.5[5] -1.2[-4] -1.2[4]	LEED 12a, 48 77	
		MEIS 86	存在无序定位的三 分之一单层氧

续表

Ni(110) + P(2×1)-H	+0.3[+1] -2.5[-8]					MEIS 86 LEED 87	(2×1)结构可能是 由于衬底重构(列成对 所致);H的位置不清楚
Ni(110) + P(2×1)-O	0[0]	短桥	1.46±0.05	1.92±0.04	1.84-2.18	LEED 88	
Ni(110) + c(2×2)-S	0[0]	短桥 中心	0.93±0.10	2.17±0.10	1.84-2.18 2.10-2.23	LEIS 89,90 LEED 17	S最靠近第二层Ni 原子
Rh(110) bcc(111)	+6±3 [-1.5到0.75]	中心	0.87±0.03	2.11±0.03	2.10-2.23	MEIS 91	
Fe(111) fcc(311)	0[0] -0.9[-2.7]	长桥	1.04	2.04	2.10-2.23	LEED 92 93	
Cu(311) 其它表面	-1.5[-15] -1[-5]					LEED 94 LEED 95	
CoO(111)	O为终端的NaCl结构的极面;顶层收缩-5%[-15%]					LEED 96	
GaAs(100)	As为终端的体相结构,无弛豫					LEED 97	由于分子束外延As ₂ 被追 为峰端
GaAs(110)	闪锌矿结构,顶端Ga和As 分别旋转入和旋转出表面(互相之					LEED 98	

		模型计算	99	定性	与 LEED 结果一致
GaAs(110) + (1×1)-As	衬底具有无弛豫的体相结构; As 层在体相中那样与表面的 Ga 成键(键角可能有小的变化)	LEED	97a		
MgO(100)	无弛豫的 NaCl 体相结构, 在 ±5% 内				
MoS ₂ (0001)	在两个三平面层之间劈裂的层式化合物; 顶层收缩约 -1.6% [-4.7%] 第一范德华间距收缩 [-3%]	LEED	32b, 101		
Na ₂ O(111)	在两个 Na 层之间终止的萤石结构; 无弛豫	LEED	102		
NbSe ₂ (0001)	像 MoS ₂ (0001) 那样, 但顶层收缩约 -0.2% [-0.6%]; 第一范德华间距收缩 [-1.4%]	LEED	32b, 101		
NiO(100)	无弛豫的 NaCl 体相结构, 在 [+5%] 之内	LEED	103		
Si(111)“(1×1)”	具有顶层收缩 -2% [-14%] 的体相结构	LEED	104	杂质使之稳定	
	在两个顶层之间分别有 +0.8% [+5%] 和 +1% [+1%] 延伸的体相结构	LEED	105a	在转换温度退火	
	具有顶层收缩 -4% [-30%] 的体相结构	原子簇模型计算	106a		
	具有顶层收缩 -1% [-6%] 的体相结构		105b		
Si(111)p(2×1)	顶层收缩 -1% [-8%] 收缩 13% [±22%] 第二层空间收缩 -10% [-10%]	LEED	105a		
	定性地, 同上	原子簇模型计算	106		
	如 LEED, 但收缩 ±10% [±50%]; 无第二层空间收缩		106b		
Si(111)(7×7)	顶部双层趋向于... 平面(石墨)层; 有收缩并具有 (7×7) 周期		107		

Si(100)p(2×1)	顶层原子成对(Schlier-Farnsworth模型) 其界面形貌可标至几层	LEED	108
	可能衬底为Si(100)p(2×1)	LEED <td>109</td>	109
	无弛豫无重构的衬底	LEED <td>110</td>	110
	如同 MoS ₂ 那样, 但顶层收缩约 -1.7% [-5%] 第一范德华间距收缩 [-5%]	模型计算	111
	如同 MoS ₂ 那样, 但顶层收缩约 +1.7% [+5%]; 第一范德华间距收缩 [-5%]	模型计算	112
TiSe ₂ (0001)	具有顶层收缩约 -3% [-2%5] 的无重构的 Zn 为终端的纤维锌矿结构	LEED <td>113</td>	113
ZnO(0001)	顶层 Zn 和 O 原子稍被拉入表面的无重构纤维锌矿结构	LEED <td>114</td>	114
ZnO(1010)	像 GaAs(110) 那样构的纤锌矿结构	LEED <td>115-117</td>	115-117
ZnSe(110)	定性地, 同上	模型计算	118
		模型计算	99d, 106b

注: ABC 的次序被用作分类, 考虑的只是那些化学物种的字母。首先列出了具有金属衬底的情况, 是接着降低金属表面堆积的次序排列的; 然后列出了其它材料。对于金属衬底, 第二行表示洁净表面或底衬第一层和第二层之间相对键长的变化, 以及相应层间距的变化, 用方括号[]指的是体相值; 延伸和收缩分别用正号和负号表示(接近于0%的值大多数被引为0%, 主要地是指当在LEED计算中检验了没有从0%偏离的结果)。在关于吸附位置的描述中, 对于fcc(111)和hcp(0001)的堆积次序用熟悉的 ABCABC... 或 ABABAB... 符号表示, 小写字母用来表示吸附层; 对于其它衬底常用配位数("n-重"意即 n 个最邻近的原子或分子)来表示。吸附键长与从分子和体相化合物的其它来源(等于吸附层和衬底原子的组合)而得知的键长(从标准结构和结晶学表中查得)进行了比较。分析方法均用缩写。

1. (a) D.S. Boudreaux and V. Hoffstein, *Phys. Rev.* **B3**, 2447 (1971); (b) D.W. Jepsen, P.M. Marcus, and F. Jona, *Phys. Rev.* **B6**, 3684 (1972); (c) G.E. Laramore and C.B. Duke, *Phys. Rev.* **B5**, 267 (1972); (d) M.R. Martin and G.A. Somorjai, *Phys. Rev.* **B7**, 3607 (1973); (e) D.L. Adams and U. Landman, *Phys. Rev.* **B15**, 3775 (1977).
2. (a) F. Forstmann, *Jap. J. Appl. Phys., Suppl.* **2**, Pt. 2, 675 (1974). (b) F. Forstmann, J.L. Sacedon, P.M. Echeniques, and D. Titterington, *Surf. Sci.* **68**, 448 (1977).
3. T.C. Ngoc, M.G. Lagally, and M.B. Webb, *Surf. Sci.* **35**, 117 (1973).
4. F. Forstmann, W. Berndt, and P. Büttner, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 17 (1973).
5. J.D. Head, K.A.R. Mitchell, and L. Noodleman, *Surf. Sci.* **61**, 661 (1977).
6. P.H. Citrin, P. Eisenberger, and R.C. Hewitt, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 449 (1978).
7. (a) P.I. Colien, J. Unguris, and M.B. Webb, *Surf. Sci.* **58**, 429 (1976); (b) M.B. Webb and P.I. Cohen, *CRC Solid State Sci.* **6**, 253 (1976).
8. N. Stoner, M.A. Van Hove, S.Y. Tong, and M.B. Webb, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 243 (1978).
9. B.W. Lee, R. Alsenz, A. Ignatiev, and M.A. Van Hove, *Phys. Rev.* **B17**, 1510 (1978).
10. (a) G.E. Laramore, *Phys. Rev.* **B9**, 1204 (1974); (b) P.R. Watson, F.R. Shepherd, D.C. Frost, and K.A.R. Mitchell, *Surf. Sci.* **72**, 562 (1978).
11. C.M. Chan, S.L. Cunningham, M.A. Van Hove, W.H. Weinberg, and S.P. Withrow, *Surf. Sci.* **66**, 394 (1977).
12. (a) J.E. Demuth, P.M. Marcus, and D.W. Jepsen, *Phys. Rev.* **B11**, 1460 (1975); (b) R. Feder, *Phys. Rev.* **B15**, 1751 (1977); (c) G.E. Laramore, *Phys. Rev.* **B8**, 515 (1973).

13. T. C. Ngoc, M. G. Lagally, and M. B. Webb, *Surf. Sci.* **35**, 117 (1973).
14. M. A. Van Hove, G. Ertl, K. Christmann, R. J. Behm, and W. H. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **70**, 4168 (1979).
15. S. W. Wang, and W. H. Weinberg, *Surf. Sci.* **77**, 14 (1978).
16. P. M. Marcus, J. E. Demuth, and D. W. Jepsen, *Surf. Sci.* **53**, 501 (1975).
17. (a) J. E. Demuth, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1182 (1974); (b) P. M. Marcus, J. E. Demuth, and D. W. Jepsen, *Surf. Sci.* **53**, 501 (1975).
18. A. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **66**, 2173 (1977).
19. (a) L. L. Kesmodel and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. B* **11**, 630 (1975); (b) L. L. Kesmodel, P. C. Stair, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **64**, 342 (1977).
20. (a) E. Bøgh and J. Stensgaard, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, A-2757 (1977); (b) J. F. Van der Veen der Veen, R. G. Smeenk, and F. W. Saris, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, 2515 (1977).
21. D. C. Frost, K. A. R. Mitchell, F. R. Shepherd, and P. R. Watson, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, A-2725 (1977).
22. J. A. Strozier and R. O. Jones, *Phys. Rev.* **B3**, 3228 (1971).
23. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Commun. Phys.* **1**, 25 (1976).
24. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *J. Phys.* **C9**, 1405 (1976).
25. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev.* **B15**, 5550 and 5561 (1977).
26. (a) H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 798 (1976); (b) H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf. Sci.* **60**, 445 (1976).

27. W.N. Unertl and H.V. Thapliyal, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 263 (1975).
28. R. Feder and G. Gafner, *Surf. Sci.* **57**, 45 (1976).
29. (a) S. Andersson, J.B. Pendry, and P.M. Echenique, *Surf. Sci.* **65**, 539 (1977); (b) P.M. Echenique, *J. Phys. C9*, 3193 (1976).
30. M.G. Lagally, J.C. Buchholz, and G.C. Wang, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 213 (1975).
31. (a) R. Feder, *Phys. Status Solidi* **B62**, 135 (1974); (b) M. A. Van Hove and S. Y. Tong, *Surf. Sci.* **54**, 91 (1976).
32. (a) M. A. Van Hove and S. Y. Tong, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1092 (1975); (b) M. A. Van Hove, S. Y. Tong, and M. H. Elconin, *Surf. Sci.* **64**, 85 (1977).
33. R. H. Tait, S. Y. Tong, and T. N. Rhodin, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 553 (1972).
34. N. Masud, C. G. Kinniburgh, and J. B. Pendry, *J. Phys. C10*, 1 (1977).
35. (a) B. A. Hutchius, T. N. Rhodin, and J. E. Demuth, *Surf. Sci.* **54**, 419 (1976); (b) M. A. Van Hove, S. Y. Tong, and N. Stoner, *Surf. Sci.* **54**, 259 (1976).
36. (a) D. W. Jepsen, P. M. Marcus, and F. Jona, *Phys. Rev.* **B8**, 5523 (1973); (b) W. Moritz, Doctoral thesis (University of Munich, 1976).
37. E. Zanazzi, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev.* **B14**, 432 (1976).
38. A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf. Sci.* **40**, 439 (1973).
39. R. Feder, *Surf. Sci.* **68**, 229 (1977).
40. M. Maglietta, E. Zanazzi, and F. Jona, *Bull. Am. Phys. Soc.* **22**, 355 (1977).
41. M. Maglietta, E. Zanazzi, U. Bardi, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf. Sci.* **77**, 101 (1978).

42. (a) G. Capart, *Surf. Sci.* **26**, 429 (1971); (b) P.M. Marcus, D.W. Jepsen, and F. Jona, *Surf. Sci.* **31**, 180 (1972); (c) J. B. Pendry, *J. Phys.* **C4**, 2514 (1971).
43. J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction* (Academic Press, London, 1974).
44. G.G. Kleiman and J.M. Burkstrand, *Surf. Sci.* **50**, 493 (1975).
45. J.M. Burkstrand, G.G. Kleiman, G.G. Tibbetts, and J.C. Tracy, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 291 (1976).
46. J.M. Burkstrand, S.Y. Tong, and M.A. Van Hove unpublished.
47. A. Saltnén and J. Rundgren. *Surf. Sci.* **53**, 523 (1975).
48. R.H. Tait, S.Y. Tong, and T.N. Rhodin, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 553 (1972).
49. M.A. Van Hove and S.Y. Tong, *Surf. Sci.* **52**, 673 (1975).
50. (a) S. Andersson and J.B. Pendry, *J. Phys.* **C6**, 601 (1973); (b) S. Andersson and J.B. Pendry, *Solid State Commun.* **16**, 563 (1975).
51. J.E. Demuth, D.W. Jepsen, and P.M. Marcus, *J. Phys.* **C8**, L25 (1975).
52. J.E. Demuth, D.W. Jepsen, and P.M. Marcus, *Phys. Rev Lett.* **31**, 540 (1973).
53. H. H. Brongersma and J. B. Theeten, *Surf. Sci.* **54**, 519, (1976).
54. H.D. Hagstrum and G.E. Becker, *J. Chem. Phys.* **54**, 1015 (1971).
55. M. Van Hove and S.Y. Tong *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 230 (1975).
56. S.P. Walch and W.A. Goddard III. *Solid State Commun.* **23**, 907 (1977); *Surf. Sci.* **72**, 654 (1978); *Surf. Sci.* **75**, 609 (1978).
57. C.H. Li and J.W.D. Connolly, *Surf. Sci.* **65**, 700 (1977).

58. Groupe d'Etude des Surfaces, *Surf. Sci.* **48**, 577 (1975).
59. J. B. Theeten and H. H. Brongersma, *Rev. Phys. Appl.* **11**, 57 (1976).
60. H. D. Hagstrum and G. E. Becker, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 369 (1979).
61. (a) J. E. Demuth, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *J. Phys.* **C6**, L307 (1973); (b) J. E. Demuth, P. M. Marcus, and D. W. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1182 (1974).
62. R. Feder, *Surf. Sci.* **68**, 229 (1977).
63. K. A. R. Mitchell, F. R. Shepherd, P. R. Watson, and D. C. Frost, *Surf. Sci.* **72**, 562 (1978).
64. A. Ignatiev, J. B. Pendry, and T. N. Rhodin, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 189 (1971).
65. (a) R. Feder, *Phys. Status Solidi* **58**, K137 (1973); (b) K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *J. Phys.* **C10**, 937 (1977).
66. (a) K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *J. Phys.* **C8**, L492 (1975); (b) K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev.* **B16**, 5271 (1977).
67. A. B. Anderson, *Phys. Rev.* **B16**, 900 (1977).
68. (a) R. Feder and H. Viehhaus, to be published; (b) K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf. Sci.* **66**, 25 (1977).
69. (a) L. J. Clarke, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, A-2725 (1977); (b) T. E. Felter, R. A. Barker, and P. J. Estrup, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1138 (1977); (c) A. Ignatiev, F. Jona, H. D. Shih, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev.* **B11**, 4787 (1975); (d) C. Noguera, D. Spanjaard, D. Jepsen, Y. Ballu, C. Guillot, J. Lecante, J. Paigne, Y. Petroff, R. Pinshaux, P. Thiry, and R. Cinti, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1171 (1977).
70. A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surf.*

- Sci. **49**, 189 (1975).
71. L. J. Clarke, Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna, A-2725 (1977).
 72. A. Ignatiev, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, Phys. Rev. **B11**, 4730 (1975).
 73. (a) M. K. Debe, D. A. King, and F. S. March, Surf. Sci. **68**, 437 (1977); (b) R. Feder, Phys. Rev. Lett. **36**, 598 (1976); (c) R. Feder, Surf. Sci. **63**, 283 (1977); (d) J. Kirshner and R. Feder, Verh. Deutsch. Phys. Ges. **2**, 557 (1978); (e) B. W. Lee, A. Ignatiev, S. Y. Tong, and M. Van Hove, J. Vac. Sci. Technol. **14**, 291 (1977).
 74. L. C. Feldman, R. L. Kauffman, P. J. Silverman, R. A. Zuhr, and J. H. Barrett, Phys. Rev. Lett. **39**, 38 (1977).
 75. (a) R. A. Barker, P. J. Estrup, F. Jona, and P. M. Marcus, Solid State Commun. **25**, 375 (1978); (b) M. K. Debe and D. A. King, Phys. Rev. Lett. **39**, 708 (1977); (c) M. K. Debe and D. A. King, J. Phys. C **10**, L393 (1977); (d) T. E. Felter, R. A. Barker, and P. J. Estrup, Phys. Rev. Lett. **38**, 1133 (1977).
 76. A. Ignatiev, B. W. Lee, and M. A. Van Hove, to be published.
 77. C. M. Chan, S. L. Cunningham, M. A. Van Hove, and W. H. Weinberg, Surf. Sci. **67**, 1 (1977).
 78. M. W. Finnis and V. Heine, J. Phys. **F4**, L37 (1974).
 79. M. Maglietta, E. Zanazzi, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, J. Phys. C **10**, 3287 (1977).
 80. E. Zanazzi, M. Maglietta, U. Bardi, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf., Vienna, 2447 (1977).
 81. W. Heiland, F. Jberl, E. Tagliauer, and D. Menzel, Surf. Sci. **53**, 383 (1975).
 82. H. L. Davis, J. R. Noonan, and L. H. Jenlins, Surf. Sci. **83**,

- 559 (1979).
83. C. M. Chan, M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and E. D. Williams, to be published.
 84. C. M. Chan, S. L. Cunningham, K. L. Luke, W. H. Weinberg, and S. P. Withrow, *J. Vac. Sci. Technol.* **16**, 642 (1979).
 85. C. M. Chan, K. L. Luke, M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and S. P. Withrow, *Surf. Sci.* **78**, 386 (1978).
 86. J. F. van der Veen, R. G. Smeenk, R. M. Tromp, and F. W. Saris, *Ned. Tijdschr. Vacuumtech*, **2/3/4**, 284 (1978).
 87. J. E. Demuth, *J. Colloid Interface Sci.* **58**, 184 (1977).
 88. P. M. Marcus, J. E. Demuth, and D. W. Jepsen, *Surf. Sci.* **53**, 501 (1975).
 89. W. Heiland, H. G. Schaffler, and E. Taglauer, *Surf. Sci.* **35**, 381 (1973).
 90. H. H. Brongersma and J. B. Theeten, *Surf. Sci.* **54**, 519 (1976).
 91. J. F. van der Veen, R. M. Tromp, R. G. Smeenk, and F. W. Saris, *Surf. Sci.* **82**, 468 (1979).
 92. S. P. Walch and W. A. Goddard III, *Surf. Sci.* **72**, 645 (1979).
 93. D. C. Frost, S. Hengrasmee, R. A. R. Mitchell, F. R. Shepherd, and P. R. Watson, *Surf. Sci.* **76**, L585 (1978).
 94. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Bull. Am. Phys. Soc.* **22**, 357 (1977).
 95. R. W. Strecker, W. T. Moore, P. R. Watson, D. C. Frost, and K. A. R. Mitchell, *Surf. Sci.* **72**, 744 (1978).
 96. A. Ignatiev, B. W. Lee, and M. A. Van Hove, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, 1733 (1977).
 97. (a) B. J. Mrstik, M. A. Van Hove, and S. Y. Tong, *Bull. Am. Phys. Soc.* **23**, 391 (1978); (b) S. Y. Tong, M. A. Van Hove, and B. J. Mrstik, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd*

Int. Conf. Solid Surf., Vienna, 2107 (1977).

98. (a) C. B. Duke, A. R. Lubinsky, B. W. Lee, and P. Mark, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 761 (1973); (b) A. R. Lubinsky, C. B. Duke, B. W. Lee, and P. Mark, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1058 (1976); (c) P. Mark, G. Cisneros, M. Bonn, A. Kahn, G. B. Duke, A. Paton, and A. R. Lubinsky, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 910 (1977); (d) S. Y. Tong, A. R. Lubinsky, B. J. Mrstik, and M. A. Van Hove, *Phys. Rev.* **B17**, 3303 (1978).
99. (a) J. E. Rowe, S. B. Christman, and G. Margaritondo, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1471 (1975); (b) W. E. Spicer, P. W. Chye, P. E. Gregory, T. Sukegawa, and I. A. Babaloba, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 233 (1976); (c) J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, and M. L. Cohen, *Phys. Rev.* **B14**, 4724 (1976); (d) C. Calandra, F. Manghi, and C. M. Bertoni, *J. Phys.* **C10**, 1911 (1977); (e) E. J. Mele and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev.* **B17**, 1816 (1978); (f) W. A. Goddard III, J. J. Barton, A. Redondo, and T. C. McGill, to be published; (g) D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1062 (1978).
100. (a) C. G. Kinniburgh, *J. Phys.* **C8**, 2382 (1975); (b) C. G. Kinniburgh, *J. Phys.* **C9**, 2695 (1976).
101. (a) B. J. Mrstik, R. Kaplan, T. L. Reinecke, M. Van Hove, and S. Y. Tong, *Phys. Rev.* **B15**, 897 (1977); (b) B. J. Mrstik, R. Kaplan, T. L. Reinecke, M. Van Hove, and S. Y. Tong, *Nuovo Cimento*, **38B**, 387 (1977).
102. S. Andersson, J. B. Pendry, and P. M. Echenique, *Surf. Sci.* **65**, 539 (1977).
103. C. G. Kinniburgh and J. A. Walker, *Surf. Sci.* **63**, 274 (1977).
104. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1622 (1975).
105. (a) F. P. Aver and W. Mönch, to be published; (b) L. C. Snyder and Z. Wasserman, *Surf. Sci.* **77**, 52 (1978).

- 1 6. (a) W. S. Verwoerd and F. J. Kok, *Ned. Tijdschr, Vacuumtech.* **2/3/4**, 303 (1978); (b) D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1062 (1978).
- 1 7. (a) J. D. Levine, S. H. McFarlane, and P. Mark, *Phys. Rev.* **B16**, 5415 (1977); (b) P. Mark, J. D. Levine, and S. H. McFarlane, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1408 (1977).
108. J. A. Appelbaum and D. R. Hamann, *Surf. Sci.* **74**, 21(1978).
109. (a) K. A. R. Mitchell and M. A. Van Hove, *Surf. Sci.* **75**, 147 L (1978); (b) S. Y. Tong and A. L. Maldonado, *Surf. Sci.* **78**, 459 (1978).
110. S. Y. Tong, private communication.
111. J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, and D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 729 (1975); *Phys. Rev.* **B14**, 588 (1976).
112. S. J. White, D. P. Woodruff, B. W. Holland, and R. S. Zimmerman, *Surf. Sci.* **68**, 457 (1977).
113. B. Lau, B. J. Mrstik, S. Y. Tong, and M. A. Van Hove, to be published.
114. C. B. Duke and A. R. Lubinsky, *Surf. Sci.* **50**, 605 (1975).
115. C. B. Duke, A. R. Lubinsky, S. C. Chang, B. W. Lee, and P. Mark, *Phys. Rev.* **B15**, 4865 (1977).
116. C. B. Duke, A. R. Lubinsky, B. W. Lee, and P. Mark, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 761 (1976).
117. A. R. Lubinsky, C. B. Duke, S. C. Chang, B. W. Lee, and P. Mark, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 189 (1976).
118. (a) C. B. Duke, A. R. Lubinsky, M. Bonn, G. Cisneros, and P. Mark, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 294 (1977); (b) P. Mark, G. Cisneros, M. Bonn, A. Kahn, C. B. Duke, A. Paton, and A. R. Lubinsky, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 910 (1977).

§ 5. 6. 1 吸附质对洁净衬底表面结构的影响

在洁净表面上, 第一层和第二层原子间的键长与体相原子间

键长相比稍微有些收缩(见第四章), 表面越是敞开(配位数越低)键的收缩就越大。在大多数情况下, 吸附原子大概可为衬底原子提供一种类似于体相的环境, 而具有消除表面和第二层之间这种键收缩和恢复其体相键长的作用(下面将讨论一些例外情况)。

这里我们将表面分为在洁净状态下已重构的表面和无重构的表面。在重构结构的情况中, 表面原子离开它们理想的体相位置足够远, 以致不是形成超格子(即较大的二维结构原胞), 就是(假如没有超格子存在时)至少会在本质上改变它们的键长或键角。

支配小原子在洁净无重构表面上置换的普遍规律似乎是, 随着最邻近者的数目(称配位数)的增加键长稍有增加, 这同长期以来所形成的认识是一致的^[17]。因此, 一个表面原子(与体相原子相比, 表面原子失去了一些最邻近的原子)倾向于降低它与邻近原子的键长。因为在顶层中平行于表面的晶格常数一般是通过衬底而强加于顶层, 所以仅同第二层原子的键长一般应该缩短。这种作用是小的(至多键长缩短约百分之四), 并有时可能被淹没在 LEED 分析(这些结果的大多数都是由这种分析得到的)的理论和实验的不定因素中(键长的百分之一到百分之二)。然而, 通常这种影响显然是可以识别的。较细心地考查表 5.8 表明在洁净密堆积的表面上(如一些金属的面心立方(111), 六方堆积(0001), 体心立方(110)和面心立方(100)等晶面), 通常几乎检测不出收缩现象(然而, 曾报道过罕见的轻度伸展的情况)。用 LEED 分析, 在不太紧密的表面上(如一些金属的面心立方(100), 面心立方(110), 体心立方(111)和面心立方(311)等晶面, 见图 4.6), 系统地检测出一些小的收缩现象。这些结果在离子散射实验和理论计算中得到了独立的证明(参见表 5.8 中的参考文献)。就像在半径为 12\AA 到 92\AA 的一些金属原子簇的电子衍射研究中所观测到的那样^[18]。定性地看, 它们

与观测到的键长收缩很小(约百分一)的结果是一致的。

这些收缩的物理或化学的起因能从不同方面来解释,也包括一些主要原理的描述。这里,我们给出一些唯象的描述。首先,人们可以想象,电子云试图使它的表面变得平滑(好像存在一种表面张力),因此产生了静电作用力,这种力将表面原子拉向衬底。表面堆积越不紧密,这种作用就应该越强。其次,由于配位数较少,二体(two-body)的排斥能也就较小,这就允许原子轨道有较大的重叠,并因此有利于以更短的键长成键。第三,人们可以认为,对表面原子其成键电子可能部分地从断的键移向仍未断开的键,因而增加了后者的电荷量,并缩短了键长。在 $\text{CoO}(111)$ 晶面上观测到类似的键长收缩,而在 $\text{MgO}(111)$ 和 $\text{NiO}(100)$ 晶面上观察不到键收缩^[19],这一差别可用离子晶体表面的离子静电作用力的不对称性来解释。

上面关于在表面上键长收缩起因的描述与当吸附质沉积在这些表面上所观测到的是一致的:由于存在吸附质,缩短的键长又规则地被拉长(有时拉到大于体相的值),如表 5.8 所示。

奇怪的是,常常仅有半个吸附质单层就足够使衬底原子间距复原为体相的键长。由 LEED 和离子散射实验都观测到了这种行为。对于 $\text{Fe}(100)+p(1\times 1)-\text{O}$,衬底金属的键长伸展到超过了它们的体相值,在该过程中,接近 FeO 的体相氧化物几何构型,大概是表面氧化过程的第一阶段。离子散射实验证明 $\text{Ni}(110)-c(2\times 2)-\text{S}$ 也具有相似的行为(在早期的 LEED 分析中未探查到)。就此而论,值得注意 $\text{Ti}(0001)-(1\times 1)-\text{N}$ 的情况,这里,表面的三层表皮基本上与体相化合物 TiN 相同,其表皮可以通过稍将顶层 Ti-Ti 的间距扩展,并且夹入 N 而形成(图 5-11f)。还不很了解的是 $\text{Ni}(100)-p(2\times 2)-\text{C}$ 的情况,在这里,顶层 Ni-Ni 的间距也发生扩展,并且可能形成某种类型 Ni 的碳化物。对于氧在

Al(100) 上的情况(未用 LEED 研究过), 已有相当多的证据证明有吸附原子的渗透(形成金属氧化物)^[20]。然而, 在很多表面上也形成氧化物, 但它们的详细几何构型和行为则有待阐明。

表面上可以发生各种不同的重构几何构型。像 (5×1) 或 (5×20) 那样大的超晶格已在一些面心立方的金属上, 如 Pt(100)^[221], Ir(100)^[22a] 和 Au(100)^[23] 上观测到了。结构分析指出, 最上面的原子层发生六方密堆积的重构。一种弱结合的吸附质层, 如 Xe 在 Ir(1000)^[22b] 上进行物理吸附的过程中所形成的层, 似乎不影响重构衬底的基本几何构型。然而, 在由于化学吸附的结果而有利于形成非重构型时, 这些重构构型通常容易被破坏, 这是因为衬底与其上吸附层之间有较强的键合。甚至当覆盖度较小时, 就像覆盖度只有一个单层的百分之几时, 也能发生这种情况。实质上, 那些吸附的原子顶替了“空着的那一半”衬底。这些“杂质稳定了的”非重构表面(例如, Pt(100) 和 Au(100)) 具有其它那些稳定的、洁净的、非重构的金属表面已知的结构。

这些材料(Pt, Ir 和 Au)的(110)晶面常常呈现 (2×1) 重构, 或者更一般的 $(n \times 1)$ 重构(如, 在 Ir(110)晶面上, $n=2, 3$ 或 4)^[24], 有时 n 的数值为一整数值的统计分布(如, 在 Au(110)晶面上, 以 $n=2$ 为主)^[25]。对这些重构已经提出了几种模型, 但是“缺列”(missing-row)模型在 Ir(110) (2×1) (图 4.9) 和 n 为任意值的 Au(110) $(n \times 1)$ ^[25] 的研究中似乎是最能被接受的。在该模型中, 形成一些六方密堆积的(111)面的小平面(注意同面心立方(100)重构的类似性), 这与面心立方金属的(111)晶面在能量上是有利于重构的经验是一致的。在有利于非重构结构的条件时, 这些重构似乎也会被吸附质破坏。这一点, 特别在 Ir(110)表面上得到了证实。由于无序吸附四分之一单层的氧, (2×1) 的重构消失了。实际, 衬底反映出键长收缩的结果正好与非重构的洁净的面心立方

(110)表面一样。氧的吸附增加半层(它按 $c(2 \times 2)$ 排布), 则可消除键长收缩。这两步过程支持了这样的想法, 即吸附质对衬底的作用随覆盖度增加而变得更加明显。但很显然, 这种作用有时是强的(小分数的单层就能破坏重构), 有时是弱的(Xe 在 Ir(110) 上, 一层完整的膜似乎也不破坏重构)。发现 H 在 Ni(110) 上有一种特殊的行为, 它产生一种 (2×1) 的超晶格, 这是由于成对吸引并与相邻列的表面镍原子靠近的结果(列-配对模型)(the row-pairing model)。

虽然一些面心立方金属的(111)晶面有最低的表面自由能, 这一事实可以解释(100)和(110)晶面的重构, 但(111)晶面本身也可以重构。通常 Au(111)能发生具有某种结构的重构, 其结构仍含有六方密堆积层的几何构型(因为在 LEED 图中出现几组附加六角排布的斑点), 但晶格常数与体相的有区别^[28]。

对于一些体心立方金属, 只详细分析过一种结构, 即在低温时发生 W(100) $c(2 \times 2)$ 重构(图 5.10), 其作用原理可能是一种电荷-密度波^[27], 它可以诱导出一种结构波, 这种结构波具有与晶格常

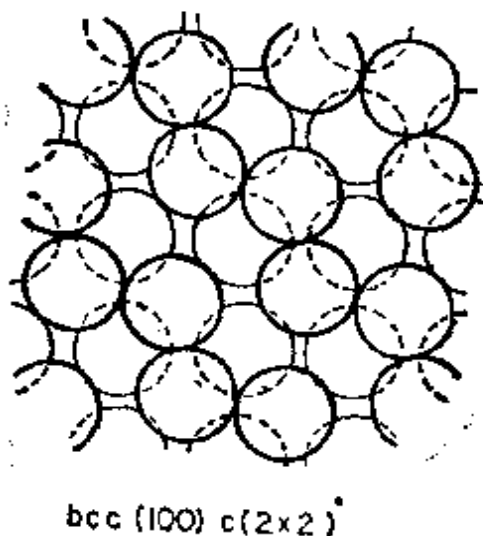


图 5.10 W(100) $c(2 \times 2)$ 表面顶视图, 细线的原子在粗线的原子平面的后面, 虚线表示没有重构(完整体相)的位置

数有关的波长(如 $W(100)c(2 \times 2)$) 或与晶格常数无关的波长(如 $Mo(100)$)^[28]。

在低于全覆盖时, 氢的化学吸附似乎不会明显地改变 $W(100)c(2 \times 2)$ 的表面结构^[29]。有趣的是, 室温下, 氢在没有重构的 $W(100)$ 表面上的化学吸附似乎产生了与用简单冷冻法所得到的相同的 $c(2 \times 2)$ 重构^{[28][30]}。在表面完全覆盖氢时, 重构消失了, 并且 $W-W$ 之间的键长收缩也似乎消失了^[30]。

人们期待发生的但还没有观察到的某类重构是与在六方密堆积和面心立方金属之间互相转变的相对容易程度有关。这涉及到六方密堆积层的原子从 $\dots ABABAB \dots$ 向 $\dots ABCABC \dots$ 堆积排布的转变。对于六方堆密积的 (0001) 面或面心立方的 (111) 表面最上面的原子层可能容易发生这种变化。但实际上, 对至今已分析过的五个六方密堆积的 (0001) 面和九个面心立方的 (111) 表面, 似乎并没有发生这种变化, 包括 Co 在六方密堆积-面心立方相转变的两面的情况。

在半导体表面上发生重构是很经常的。三种情况的结构和主要的机理多半已被鉴别。对于 $GaAs(110)$ 晶面 (以及 $ZnSe(110)$ 晶面, 它的行为类似于 $GaAs(110)$ 晶面, 但是对其性质不如 $GaAs(110)$ 晶面研究的那么广泛), 表面 As 和 Ga 原子周围的一些轨道重新杂化, 产生了新的最佳键角 (不同于体相的四面体角), 促成表面原子明显移动 (键长几乎保持不变)。在该情况中, 能够调节原子的移动而不增大表面原胞, 所以并不产生表面超晶格 (图4.12)。几种模型计算也预测了这类重构。正如 LEED 分析所表明的那样 (吸附的 As 原子与表面 Ga 原子成键), 在这类重构表面上, As 的单层吸附使顶部的衬底层恢复为体相晶格的几何构型。氧的吸附对 $GaAs(110)$ 也有相同的作用。氧 (它似乎是与表面 As 原子成键) 大致能够恢复体相的表面几何构型。UPS 数据和簇的理

论计算二者都证明了这一点。

对于 $\text{Si}(100)p(2 \times 1)$ 长期地考查, 已从 Schlier-Farnsworth 模型推出一种结构, 在这种结构中相邻的表面原子(每个原子具有两个没有饱和的“悬键”)通过相互弯曲和使悬键配对简单的结合在一起(每个表面原子仍有一个悬键还没有被饱和)。主要键一旦发生弯曲, 则这种变形就能通过晶格弹性地传递到几层深(图 4.11)。氢吸附在这种表面上, 到某一覆盖度, 似乎并不改变该重构的性质。然而, 氢吸附到较高的覆盖度, 就会破坏这种重构并将硅衬底表面恢复为体相几何构型(显然表面 Si—Si 键已断裂, 并可能代之以由表面硅原子和加入的氢原子之间的键)。

应该强调氢对衬底的特殊影响。与其它吸附质保持衬底基本不变或消除重构的情况相反, 在低覆盖度时, 氢能诱导衬底重构(在高覆盖度时, 氢的行为与其它吸附质一样)。

§ 5.6.2 原子吸附的几何学

表 5.8 列出了已经研究过的一些原子吸附质的吸附位置, 吸附层间距和吸附键长。仔细地考查这些数据可使我们得出几个重要结论。将在下面讨论这些结论的少数例外情况。(1) 吸附的原子趋向占据那些被最大数目衬底原子(最大配位数)所包围的位置。这些位置通常是体相原子应该占据的位置, 以便使体相的晶格延续到表层(分别表示为 $bABAB\dots$ 和 $cABCABC\dots$, 这里, 小写字母表示表层原子)。(2) 吸附原子-衬底原子的键长与包含所研究的这些原子对的化合物中的键长相似。

图 5.11 表示最常遇到的各种吸附几何构型。将面心立方(111)、六方密堆积(0001)和体心立方(110)各晶面上三重空心位置以俯视图和侧视图两种方式示出, 同样, 在面心立方(100)和体心立方(100)晶面上的四重空心位置也以类似的方式表示。最

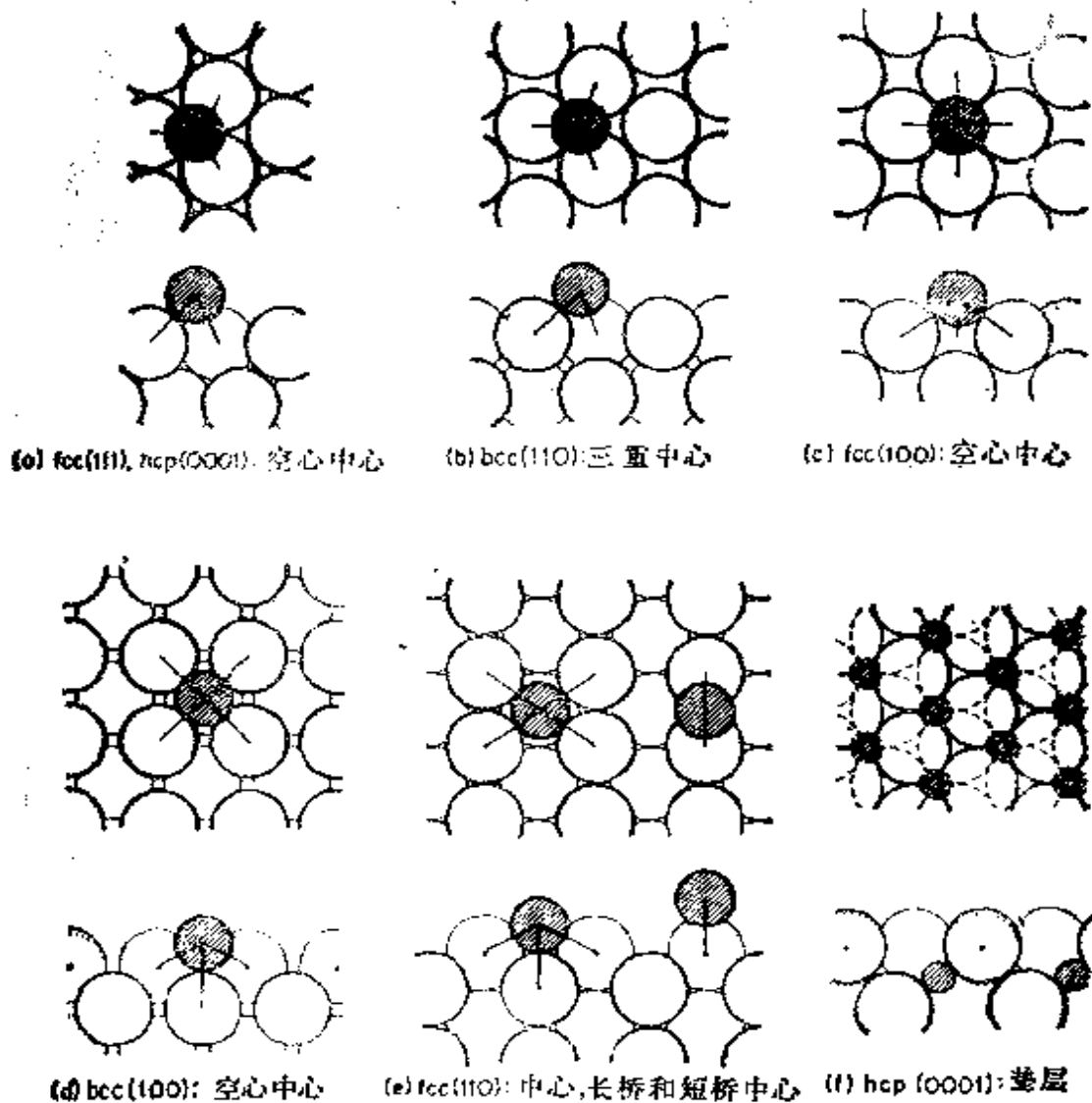


图 5.11 在各种金属表面上吸附几何构型的俯视图和侧视图(每一组都有顶部和底部的略图)。吸附质被划成阴影的点线。点线表示洁净表面原子的位置;箭头表示由于吸附而造成的原子的位移

后,将面心立方(100)晶面上的中心、长桥和短桥的位置以及在六方密堆积(0001)晶面下层中原子的定位也表示出来,这些是至今已经研究过的最常被吸附原子占据的位置。

对于在半导体表面上原子的吸附,人们期望吸附质在半导体衬底上所选位置相对地要比在金属衬底上更可预测:一些半导体表面常常有相当确定的易于供做吸附位置的不饱和键(悬键),而

这一简单的论点似乎不能用于金属表面。上述的行为也可期望从体相化合物的几何构型得到，这些体相化合物构型对半导体来说是唯一的和可预测的（如很一般的闪锌和硫化锌矿结构都是以四面体排布为基础），但对于含金属原子的一些化合物则是变化多端和复杂的（于是，这些化合物有许多不同的结晶相，例如，金属氧化物）。半导体比金属有较强的表面重构趋向（可能由于缺乏紧密堆积以及由之产生的与强烈要求满足化学计量有关的半导体中运动的自由度）使结构增加了出现不同维数的可能性。因此，在某一半导体上吸附的确定的几何构型，如对于 GaAs(110)-p(1×1)-As，可从其体相几何构型预料这种简单的结构，即 As 与表面 Ga 原子成键（图 4.12）。对于氧吸附在 GaAs(110) 面上，从 UPS^[31] 和簇计

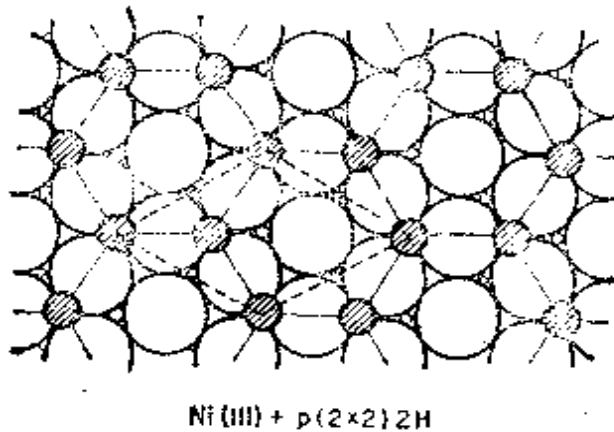


图 5.12 Ni(111)+p(2×2) 2H 表面俯视图。虚线表示原胞。阴影圆圈表示吸附质原子

算^[32]可看出重构也消除了。对于氢吸附在 Si(100) 面上，虽然氢的位置尚未直接确定，但氢吸附在 Si 悬键上的假设与在洁净面上观察到的 (2×1) 重构的消失和模型计算结果是一致的（见图 4.11）。

现在讨论金属衬底。在已测定过的吸附几何构型的金属表面上大多数原子吸附的情况中（见表 5.8），仅仅包括一种吸附位置，

即所有的吸附原子有相同的环境 ($\text{Ni}(111)-p(2 \times 2)-2\text{H}$ 和 $\text{Ag}(111)+\text{Xe}$ 是例外,并将在下面讨论),于是能够方便地以吸附位置和金属-吸附质的键长来表征吸附作用。

金属上的吸附中心(或“位置”)的主要区别在于最相邻的金属个数(配位数)和二维的对称性。人们也许期望吸附原子的价态影响最相邻的金属数,并因此影响吸附位置,但是没有得到关于这种行为的证明。二价氧吸附在 $\text{Ni}(110)$ 和 $\text{Ir}(110)$ 上,选择了二重配位的短桥位置,而吸附在 $\text{Ag}(110)$ 上则以不确定配位数(取决于未知的键长)选择长桥位置。氧在其它一些表面上,以及二价 S、Se、Te 等所有其它吸附质在各种表面上,都没有出现上述这种行为。看到的都是吸附原子强烈地趋向于占据那些可提供最大最邻近金属原子配位数的位置(见表 5.8 和图 5.10)。甚至对 $\text{W}(110)-p(2 \times 1)-\text{O}$, 尽管人们可能从氧的价态或者用通过将衬底晶格延伸超出表面所获得的位置来预示这种二重位置,似乎也仅包含三重吸附位置,而不包括较高对称中心的二重位置。

值得注意的是,在金属上的吸附过程中,都趋向于占据具有最大配位数的位置(氧在 $\text{fcc}(110)$ 晶面上的吸附例外),而与给定金属的结晶面、某一给定结晶面的金属和某一给定衬底的吸附质等情况无关。

将会观测到,那些具有很多配位体的吸附位置一般也是对称性高的位置。所以可以说,吸附质原子喜欢占据对称性高的位置。对这种趋向唯一例外是 $\text{W}(110)-p(2 \times 2)-\text{O}$; 氧似乎选择本身(不考虑其它的吸附原子)具有一个镜面,而不是具有两个正交镜面的位置。这可能与把上层看做一种已经具有低对称性(仅有一个二重转轴)的整体有关。甚至氧在 $\text{fcc}(110)$ 表面上,仍然选择一个具有可能的最高对称性的位置;而没有选择其它具有较高对称性的位置(虽然有几个具有相同对称性——两个正交镜面——的

位置)。

如果人们考虑衬底的第二层和更深的一些层,可能还不十分了解吸附质原子所选择的某种吸附位置是否与衬底晶格的连续性相符合。从所提供的结果可以看出,事实上体相晶格通常连续地延伸到表层,好像吸附的是一个衬底原子而不是外来原子,尽管衬底原子同外来原子具有不同的成键特性。表 5.8 所列的几乎所有情况,都满足这种体相晶格连续的性质;氧在 fcc(110) 晶面上又是一个例外。Ni(111)- $p(2 \times 2)$ -2H 和 Ti(0001)- $p(1 \times 1)$ -Cd 也是例外情况,它们属于一种重要类型的表面。它们是六方密堆积(0001)和面心立方(111)表面,我们分别用位置序列 ABABAB... 和 ABCABC...(表面排在左边)来描述。体相晶格延伸到表层的连续应分别包含序列 *b*ABABAB... 和 *c*ABCABC..., 小写字母表示表层。对 fccAg(111)- $p(1 \times 1)$ -Au, fccNi(111)- $p(2 \times 2)$ -S 和 fcc Ag(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -I 的确发现了这样一些序列。对于 fcc Ni(111)- $p(2 \times 2)$ -O, 还没有确定它的序列是 *a*ABCABC..., 还是 *b*ABCABC...。LEED 研究表明, fcc Ni(111)- $p(2 \times 2)$ -2H 体系及其每个原胞的两个吸附原子(见图 5.12)应用了两个三重配位位置;同时出现 *c*ABCABC... 和 *b*ABCABC... 两种序列(Ni—H 键长相差不到 0.1Å)。某些近代的模型计算就其能预言两个三重位置和顶部位置比其它吸附位置具有较高结合能这点来说,是同这一点一致的,也与从扩散的观点来看顶部位置可能不太有利一致。另一方面,发现 hcp Ti(0001)- $p(1 \times 1)$ -Cd 存在违反常规的序列 *c*ABAB..., 这意味着 Cd 原子被第二个最邻近的 Ti 原子所排斥。

同样,较详细地研究了 Cd 在 Ti(0001)面上的多层情况,结果指出 Cd 晶体是接着序列...*ac ac*ABAB...生长的;Cd 具有体相材料中已知的、所希望的六方密堆积结构。在该情况中,Ti 和 Cd 晶

格常数足够接近,以使膜能在衬底格子位置上生长。

关于吸附位置的一个更深入的问题是吸附位置是否与吸附覆盖度(吸附原子的密度)有关?这与吸附原子-吸附原子之间相互作用的效应有关。这种情况还只有有限的一组结果能解释,即在Ni(100)面上,吸附了四分之一和二分之一O、S、Se和Te的单层具有 $p(2 \times 2)$ 和 $c(2 \times 2)$ 的周期性,发现在这些情况中,吸附位置与覆盖度无关(与具有最大吸附原子直径(2.7\AA)的Te相比,对上述两种覆盖度的最靠近的吸附原子-吸附原子间距分别为 4.90\AA 和 3.46\AA)。

也可以预料在不可约的晶格表层上吸附同时发生在很多不同吸附位置上。LEED对Xe在Ag(111)上不可约表层的情况所做的强度分析证明了这一点,在这种情况下,衬底和表面二者都是由平行于表面的六方密堆积层(具有相互无关的原胞)构成的。

关于吸附键长,首先必须排除测量波长的误差。与这种情况有关(如,除其它因素之外还包括键的取向),用LEED测定吸附原子键长的误差从大约 0.04 变化至 0.09\AA ,相当键长的相对误差为百分之二到百分之四,至今仅在少数的测量中,中能和高能离子散射和广延X射线吸收精细结构(SEXAFS)方法的误差大约可达 0.02\AA 或百分之一。

图5.13重新复制了表5.8中所包含的吸附键长数据。首先看到,在表面上得到的那些键长与在其它环境含有所研究的原子对的分子和固体化合物中所得到的结果很一致(有少数例外)。正如大家所熟知的^[17],因为配位数(最接近的相邻者数)不同,所以分子中的键长有小于体相化合物中键长的趋向。总之,表面上的键长与分子的键长相比,似乎更接近于体相的键长,这再一次表明以配位数为基础似乎是合理的。

表面键长的测量误差是相当小的,以至于有可能研究一些基

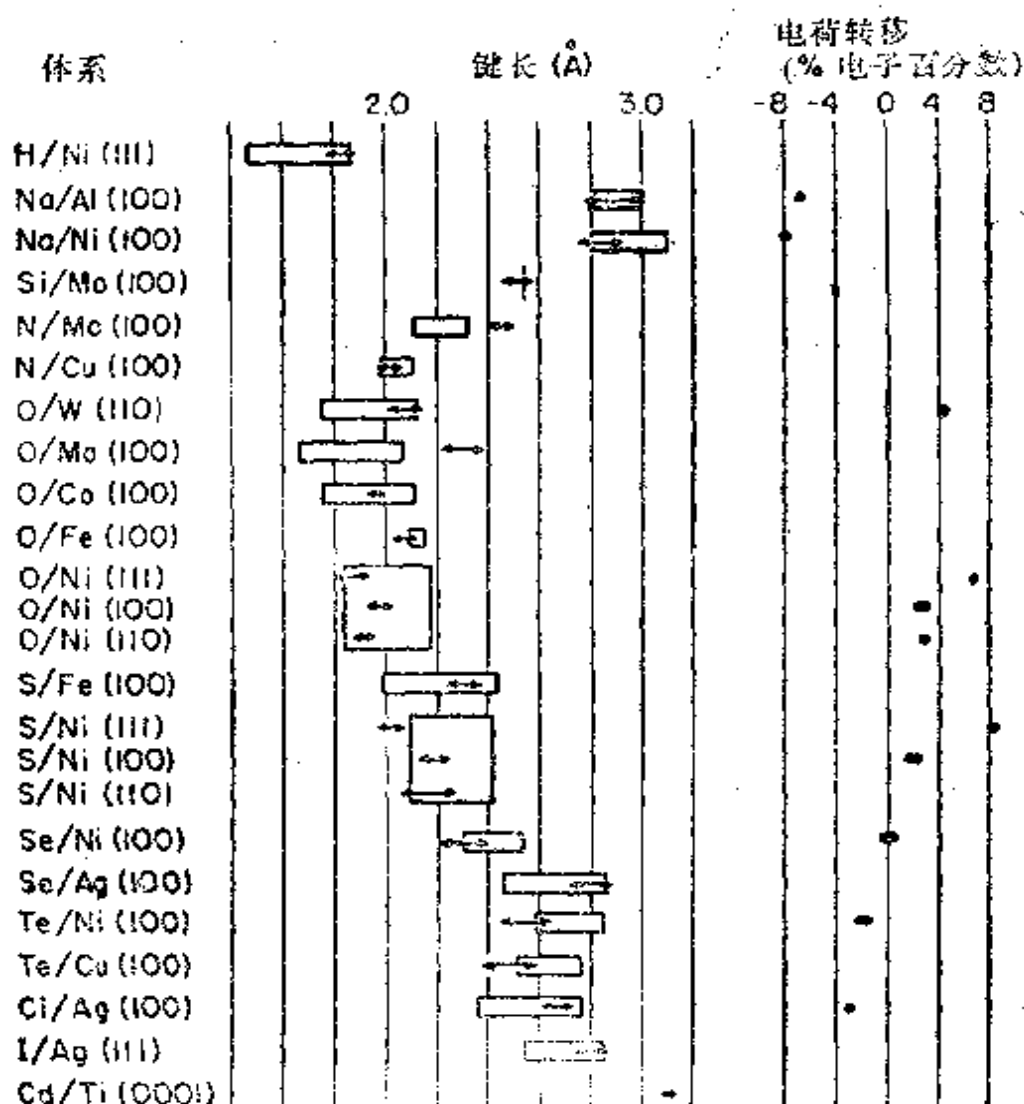


图 5.13 在表面的吸附键长(箭头表示误差)与在分子中和固体化合物中(方块表示在标准表中所得到的数值范围)相应键长的比较(左图)。吸附所导致的电荷转移(如文中所讨论那样得到的,右图)

本的成键机理。例如,根据文献 [17] 的观点对这些结果进行部分系统研究^[33],表明久已确立的键序、价态饱和度、共振键等概念都是可用的。模型计算也开始阐明化学吸附机理的一些细节^[34]。

在了解化学吸附时,有一个有用的非结构的量,就是吸附质和衬底间的电荷转移。这种电荷转移(它引起产生影响功函的偶极

矩)可粗略地从吸附过程中得到的功函变化 $\Delta\phi$ 和表面原子的相对位置,并应用一个偶极矩层的势能变化的关系式 $\Delta\phi=4\pi e\sigma d$ 来估算,式中 e 是电子的电荷, σ 是偶极电荷密度, d 表示偶极子长度,例如它可以被看成是吸附质-衬底键长垂直于表面的分量。现在人们要问,在该简单模型中,在每个吸附质的位置上,通过相当于这个键长分量的距离,电子转移分数 $\Delta e/e$ 为多少时才能得到实测的功函变化。对于那些已测得了功函变化的情况,其电荷转移分数($\Delta e/e$)划在图 5.13 中。首先观察到的是, $|\Delta e/e|$ 是相当小的,即使对碱性吸附质,顶多也不过约为百分之十一(碱性吸附质产生最大的功函变化;碱性吸附质的较大键长也许可以解释其较大的功函变化)。对简单吸附质的一系列模型计算(限于低覆盖度)也可预示如此小的电荷转移。此外,覆盖度较大时(那些可用于图 5.13 所示的结果),人们可以借助偶极-偶极相互作用的效应:这些相互作用倾向于降低偶极强度。最后这一点是由所得到的覆盖度与隐含的电荷转移的关系证明的,当吸附覆盖度增加时,每个吸附原子的电荷转移降低。然而,人们注意到,当覆盖度变化时,功函变化和电荷转移都会改变符号,正如 Se 在 Ni(100)上吸附那样^[35],尽管成键的几何构型没受明显影响,电荷转移行为却更加复杂。此外,尽管 Te、O 和 S 有相同的价态,Te 在 Ni(100)上可产生与 O 和 S 在 Ni(100)上符号相反的电荷转移^[36]。

§ 5.7 有序多原子和分子单层的表面结晶学

沉积在一些表面上的分子可以保持它们基本的分子特征而作为一个整体与衬底成键。它们也可能解离成它们的组成原子,再分别与衬底成键。而且,分子也可以断裂成一些更小的碎片,它们基本上成为独立的部分或者重新组合成其它构型。也可发生像分子产生强烈畸变相对地具有强键合的中间物情况。此外,不同的原子

或分子也能发生共吸附。已知上述这些多原子或分子确切的吸附形式强烈地依赖于温度,这将在下面讨论;这就提供了一种测定键强的方法。

多原子和分子吸附质结构的研究还处于初始阶段,但由于它在催化和表面科学的其它领域里有突出的重要性,使越来越多的人致力于这一方面。所用的研究技术主要是 LEED、光电发射、HREELS。至今,已对为数不多的原子共吸附和几个吸附分子的吸附几何学进行了详细的分析。对于许多小分子和一大类较大的有机分子的分子单层有序化特征也进行了研究。

§ 5.7.1 原子的共吸附

对于由两类不同原子的物种共吸附所产生的一小类表面结构已从结构上进行了研究。衬底是面心立方的 Ni(100) 面,它在结构上不受吸附影响。吸附原子是 S 和 Na, 按此顺序连续地沉积在表面上,每一种吸附原子不是以二分之一覆盖的 $c(2 \times 2)$ 结构形式就是以四分之一覆盖的 $p(2 \times 2)$ 结构形式生成有序表层。对于达二分之一单层的每一物种(见图 5.14a), 在空心位置的 S 原子的位置不受加入 Na 原子的影响; Na 原子选择其在衬底上未被占据的空心位置,在该处 Na 原子有四个最邻近的 S 原子,其 Na—S 键长为 $2.76 \pm 0.1 \text{ \AA}$ (与一些体相化合物中的 $2.735 - 3.38 \text{ \AA}$ 相比)。Na 原子比在没有 S 原子存在时离开衬底 0.2 \AA , Na—Na 键长增加了 0.15 \AA 。当 S 的覆盖度保持不变,使 Na 覆盖度减少一半时,不影响这些结果(见图 5.14b), 这表明在成键中电荷效应是微不足道的。后一结果是由功函测定证实的。对于这两类物种都为二分之一单层覆盖的情况,相对于净衬底的功函变化为 -2.65 eV (与无 S 时的 -2.55 eV 相比); 而当 Na 覆盖减半时则功函变化为 -2.85 eV ; 因此这种覆盖度减半便引起了两原子间百分之一

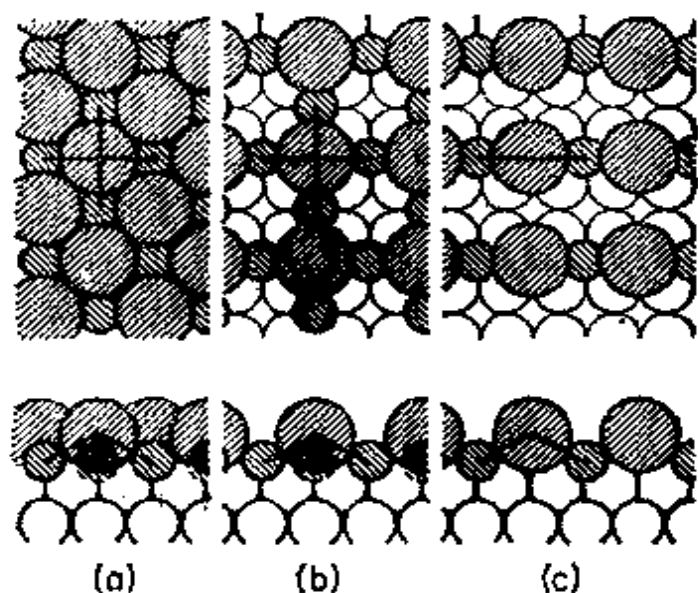


图 5.14 S(小阴影圆)和 Na(大阴影圆)在 Ni(100)(空圆)上共吸附几何构型的俯视图和侧视图

- (a) $\frac{1}{2}$ 单层 S 和 $\frac{1}{2}$ 单层 Na; (b) $\frac{1}{2}$ 单层 S 和 $\frac{1}{4}$ 单层 Na;
 (c) $\frac{1}{4}$ 单层 S 和 $\frac{1}{4}$ 单层 Na

电子的电荷转移。

对于 S 和 Na 这两种原子都为四分之一单层覆盖的情况, S 原子的位置对于 Na 的加入仍不敏感(见图 5.14 c), 并且 Na 原子还是选择衬底上没有被占据的空心位置, 但仅仅是这些能提供与 S 原子有最紧密接触的位置, 而不是那些允许与衬底有较紧密接触的位置。所以在共吸附物种间有一种吸引力在起作用。即使最邻近的 S 原子数由四降到二, Na—S 键长仍是 $2.76 \pm 0.1 \text{ \AA}$ 。在这里功函数的变化(相对于净的衬底)是 -3.10 eV , 所以, 尽管事实上可以预料 Na 和 S 有强的离子特征, 但在成键过程中, 仍看不到什么电荷效应。正如前面所讨论的所有高覆盖度的情况, 平行偶极相互低稍似乎起了重要作用。

§ 5.7.2 一氧化碳的解离吸附

在很多金属衬底上,CO解离成单个原子,在一些情况中,这些原子仍可形成有序单层。已研究了以钛和铁做衬底得到的几何构型。

对于Ti(0001)- $p(2 \times 2)$ -CO^[37]研究的初步结果认为,C和O原子占据三重空心位置,C原子形成一种 $p(2 \times 2)$ 排布,O原子则形成一种类似的、但是产生了位移的 $p(2 \times 2)$ 排布。C和O两者都可能选择同类型的空心位置,但这两种不等价的三重位置($bABC \dots$ 或 $cABC \dots$),究竟是那一种,目前还不清楚。

在Fe(100)- $c(2 \times 2)$ -CO的情况中,LEED分析发现^[38],C原子和O原子单独并无序地占据呈 $c(2 \times 2)$ 排布的四重空心位置,即存在一些呈 $c(2 \times 2)$ 排布的没占据的位置,而所有其它的位置不是由C原子就是由O原子无序地占据着。其Fe—C和Fe—O的平均键长为1.93Å(C和O通常具有很相似的半径),其值稍小于在Fe(100)- $p(2 \times 2)$ -O中的键长(其键长约为2.08Å);然而,在这种解离的情况中,没考虑顶部衬底层间距的扩大(考虑体相空间),以及由此引起的Fe-吸附质键长的某种测量误差。

§ 5.7.3 分子吸附的几何学

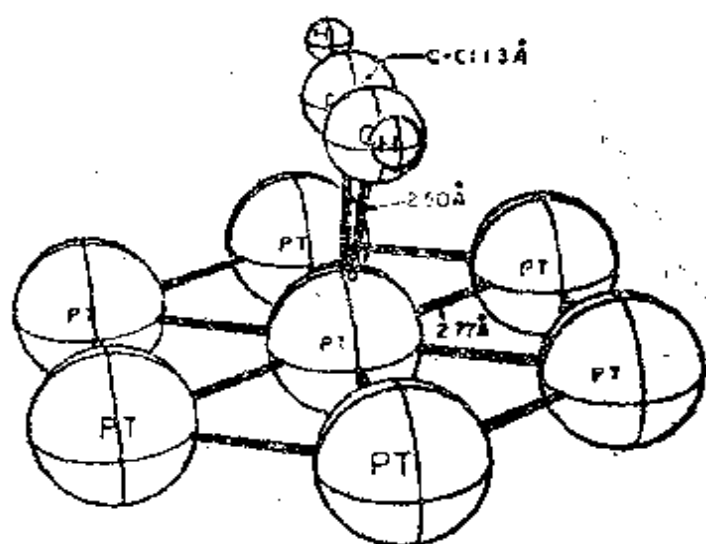
目前,由低能电子衍射计算衍射束强度来确定表面的研究集中在两个“前沿”领域。一个是确定规模不断扩大的吸附分子表面结构,另一个是确定原子在一些重构的洁净固体表面上的定位。

目前,仅对很少数的吸附分子结构做了表面结晶学分析。第一个详细研究过的体系是乙炔在铂(111)晶面上的吸附。我们将稍详细的讨论这种小的有机分子的复杂吸附和结构特征,因为它能揭示可能存在的独特的表面成键排布以及指出应用附加技术补

充衍射数据的重要性。

在超高真空的条件下,于 300 K 和很低的乙炔压力时,乙炔在 Pt(111)晶面上自发地形成有序的 (2×2) 表面结构。强度图形表明这种结构是亚稳定的,并在 350—400 K 加热一小时,它就转变成一种具有相同的 (2×2) 原胞的稳定结构。乙烯能吸附在 Pt(111)晶面上,并在 300K 时形成一种有序的 (2×2) 表面结构,如强度图所示它与稳定的乙炔结构一致。

已有的数据是在 10—200 eV 电子能量范围内得到的。但是发现在 ~ 100 eV 以上,对有机吸附质的灵敏度很低。所观测到的衍射图形是由三个等价的旋转 120° 的 (2×2) 原胞畴引起的。对亚稳态乙炔结构的计算和实验的强度数据的完全一致性是从位置的顶部配位得到的^[39]。该分子定位在 z 轴方向,离处在表面上铂原子的距离为 2.5\AA 。然而,这种最好的一致性,是假定该分子向三角形顶的位置移动 0.25\AA 得到的,在三角形顶位有一个存在于第二层中的铂原子,如图 5.15 所示。C—C 键距与用 HREE-



Pt(111) + 亚稳态的 C_2H_2

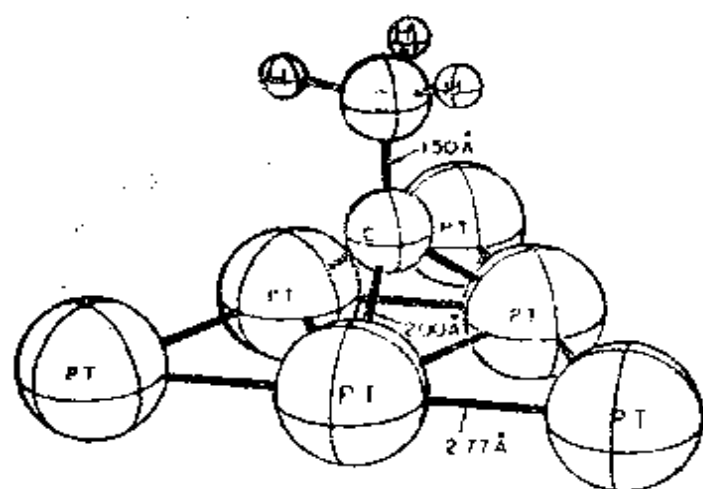
图 5.15 Pt(111)面上亚稳态 C_2H_2 的透视图 (氢原子的位置是易变的)

LS 研究得到的乙烯的 C—C 键距相似。

也曾用 UPS、HREELS 和 TDS 研究同样的体系，即乙炔在 Pt(111) 面上的吸附。这些作者都报道至少存在两种结合状态，并且从一种状态到另一种状态的转变是温度的函数。

为了解决稳定的乙炔表面结构问题，有必要把 LEED 和从 HREELS 得到的实验数据结合起来¹⁴⁰。振动光谱表明表面上存在一个甲基，并且分子必须与晶体表面成一定角度的排布。LEED 结构分析确定，这类吸附物种配位在一个三重位置上，在它下面的第二层中，没有金属原子。C—C 轴垂直于表面，误差在 15° 以内。C—C 键长为 $1.50 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 。该值与大多数饱和有机分子中的 C—C 单键键距几乎相等，还有三个等价的 Pt—C 键，键长为 $2.00 \pm 0.05 \text{ \AA}$ 。与所有研究最一致的表面物种是乙川(ethynylidyne,

—C—CH_3)；其结构示于图 5.16 中。在许多有机金属的乙炔原子簇中也发现有这种结构。乙烯 (C_2H_4) 暴露在 Pt(111) 晶面上容易形成乙川基。同时每个乙烯有一个氢原子转移到表面上。乙



Pt(111) + 乙川

图 5.16 在 Pt(111) 面上乙川的透视图，乙炔吸附与氢加成后形成此稳定结构

炔完全转变为乙炔要求有表面氢原子存在，并只要在 $\sim 350\text{K}$ 时，这种转变就能迅速进行。与已报道的有关过渡金属原子簇上一些反应机理比较，似乎乙烯叉(Vinylidene, >C=CH_2)是乙炔从亚稳态结构向稳定态结构转变过程中的一种中间物。一个重要的问题就是关于氢源问题，因为氢必须与其分子相接触才由乙炔生成乙炔。似乎在金属表面上有足够的、来自超高真空衍射室残余本底的氢，它可提供四分之一吸附质单层所需要的氢。 C_2H_2 歧化反应可以被排除，因为不管是 LEED，还是 HREELS 都没有给出证据说明有一个以上的表面物种存在。实际上，在吸附研究的过程中，增加氢的分压，有利于从乙炔的亚稳态结构形成乙炔稳定态表面结构。

长的 C—C 键距 (1.50\AA) 和很短的 Pt—C 键距 (2.0\AA) 两者表明，在吸附分子和三个表面铂原子之间有强烈的相互作用。共价的 Pt—C 间距应为 2.2\AA ，但这种较短的金属—碳的间距表明，有几个金属原子与一个碳原子成键，它们可能是卡宾(carbene)或类卡宾(carbenelike)。具有这类键的化合物在复分解作用和其它加成反应中显示出很高的反应活性^[41]。这种碳—碳单键键距表明，分子可作尽可能大的伸展，但不断裂该化学键。

看来，铂的独特表面及它的催化化学性质与由 C_2H_2 或 C_2H_4 吸附所产生的这种类型的烃分子中间物及其分解有关。在元素周期表中，铂左边的金属应产生比较强的金属—碳键。其结果，碳—碳键应断裂，并且甚至在 300K 时，可形成分子碎片以代替乙炔。关于用 LEED 和 HREELS 对 C_2H_2 、 C_2H_4 在 Ni 和 Pd 的 (111) 表面上结构和成键的研究正在发展。初步的电子能谱数据表明，这些分子仍保持平行于金属表面的取向。

最近，研究的第二个分子体系是 CO，在 Ni(100) 晶面上^[42] 它以 $c(2\times 2)$ 的方式排布。从 LEED 可以看到，这个分子以它的碳

端与一个镍原子结合，其 Ni—C 键长为 $1.8 \pm 0.1 \text{ \AA}$ (见图 5.17)。由 UPS 和 IR 的证据早已预测到这种碳端成键的构型，而由 HR-EELS 证明是与单一镍原子成键。光电发射的结果说明分子为垂直的状态。

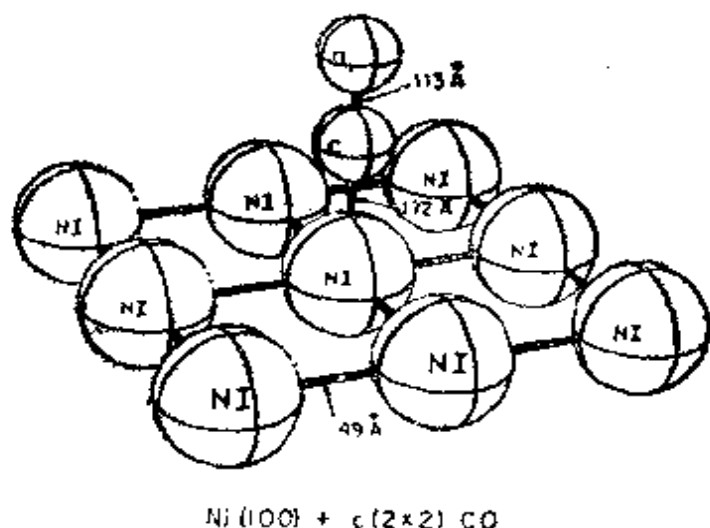


图 5.17 LEED 和电子能谱研究所提出的 CO 在 Ni(100) 晶面上的结构

LEED 分析表明 CO 以 $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ 排布在 Pd(100) 面上的吸附也是分子吸附，这与以前研究所预言的一样。然而，它是碳端和金属原子对以桥式成键，其 Pd—C 键长为 $1.90 \pm 0.06 \text{ \AA}$ ，CO 轴没有明显偏离垂直表面的轴，CO 的键长是 $1.15 \pm 0.1 \text{ \AA}$ (见图 5.18)。有些迹象表明氧原子具有相当大的振幅，这些振动的性质至今尚待解决。

将 CO 与 Ni(100) 和 Pd(100) 成键的结果与金属—羰基原子簇的结构进行比较就会发现，在钯上多重配位的 CO 具有比端基与镍成键相对要小的金属—碳键键长。这就证明它与钯形成一个较强的键。但是，吸附热却颇为相似。

高分辨电子能量损失谱的研究表明，在 Ni(111)、Pd(111)、Pt(111) 和 Rh(111) 晶面上，CO 优先处在较低对称性的顶部位

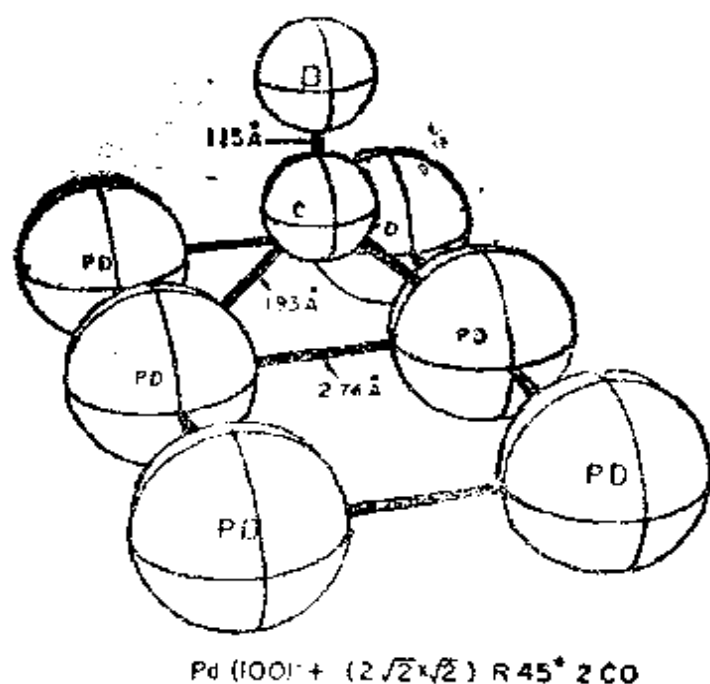


图 5 13 CO 在 Pd(100) 晶面上的覆盖度为二分之一单层时的吸附结构

置,在低的 CO 分压 ($\leq 10^{-4}$ torr) 下^[44,45],与二重桥式位置结合在一起。目前,还不清楚为什么分子选择这些成键位置,而不选择像在各种过渡金属上的三重空心位置。此外,至今还没有证据证明在金属表面上存在一些小的金属原子簇羰基络合物中经常可以观测到的偕一双羰基(gem-dicarbonyl)物种(每个金属原子有两个 CO 分子)。在不久的将来,将从实验和理论两个方面阐明这些区别的原因。

参考文献

1. See, for example, J. Bardeen, Phys. Rev. **58**, 727 (1940); J. E. Lennard-Jones, Trans. Faraday Soc. **28**, 28 (1932).
2. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).
3. E. W. Müller and T. T. Tsang, *Field Ion Microscopy*, Elsevier, New York, 1969; E. W. Müller, Science **149**, 591 (1965).
4. H. P. Bonzel and N. A. Gjostein, Appl. Phys. Lett. **10**, 258

- (1967).
5. G. A. Somorjai and H. H. Farrell, *Adv. Chem. Phys.* **20**, 215 (1971).
 6. C. C. Wang, T. M. Lu, and M. G. Lagally, *J. Chem. Phys.* **69**, 479 (1978).
 7. G. Ehrlich, *Surf. Sci.* **63**, 422 (1977).
 8. (a) D. G. Castner and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **83**, 60 (1979). (b) J. Perdureau and G. E. Rhead, *Surf. Sci.* **24**, 555 (1971); (c) R. H. Roberts and J. Pritchard, *Surf. Sci.* **54**, 687 (1976).
 9. J. L. Gland, *Surf. Sci.* **71**, 327 (1978).
 10. (a) B. Lang, R. W. Joyner, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **30**, 454 (1972); (b) W. Erley, H. Wagner, and H. Ibach, *Surf. Sci.* **80**, 612 (1979).
 11. F. J. Szalkowski and C. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **54**, 389 (1971).
 12. (a) L. E. Firment, Ph. D. dissertation, University of California, Berkeley, 1976; (b) L. E. Firment and C. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **66**, 2901 (1977).
 13. (a) J. L. Cland and G. A. Somorjai, *Adv. Colloid Interface Sci.* **5**, 203 (1976); (b) P. C. Stair and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **67**, 4361 (1977).
 14. L. E. Firment and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **69**, 573 (1978).
 15. J. C. Buchholz and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **66**, 573 (1977).
 16. L. L. Atanasoska, J. C. Buchholz, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **72**, 189 (1978).
 17. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed., Cornell University Press, Ithaca, N. Y. 1960.
 18. H. J. Wasserman and J. S. Vermaak, *Surf. Sci.* **32**, 168 (1972).

19. M. A. Van Hove and P. M. Echenique, *Surf. Sci.* **82**, L298 (1978).
20. See, for example, R. P. Messmer, and D. R. Salahub, *Phys. Rev.* **B16**, 3415 (1977), and references therein.
21. S. Hagstrom, H. B. Lyon, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **15**, 491 (1965).
22. (a) J. T. Crant, *Surf. Sci.* **18**, 228 (1969); (b) A. Ignatiev, A. V. Jones, and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **30**, 573 (1972).
23. (a) D. G. Fedak and N. A. Gjostein, *Surf. Sci.* **8**, 77 (1967); (b) P. W. Palmberg and T. N. Rhodin, *Phys. Rev.* **161**, 586 (1967).
24. W. W. H. Weinberg, private communication.
25. W. Moritz and D. Wolf, private communication.
26. (a) D. M. Zehner, B. R. Appleton, T. S. Noggle, J. W. Miller, J. H. Barrett, L. H. Jenkins, and O. E. Schorr III, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 454 (1975); (b) D. Wolf and A. Zimerm, private communication.
27. (a) J. E. Inglesfield, *J. Phys.* **C11**, L69 (1978); (b) E. Tosatti, *Solid State Commun.* **25**, 637 (1978).
28. T. E. Felter, R. A. Barker, and P. J. Eastrup, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1138 (1977).
29. M. K. Debe and D. A. King, *J. Phys.* **C10**, L303 (1977).
30. A. Ignatiev, B. W. Lee, and M. A. Van Hove, to be published.
31. W. E. Spicer, P. W. Chye, P. E. Gregory, T. Sukegawa, and I. A. Babaloba, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 233 (1976).
32. W. A. Goddard III, private communication.
33. A. Madhukar, *Solid State Commun.* **16**, 461 (1975).
34. (a) Overviews of theoretical methods in surface model calculations are given in chapters by T. B. Grimley and R. P. Messmer, in *The Nature of the Surface Chemical Bond*, ed. T. N. Rhodin and G. Ertl, North-Holland, Amsterdam, 1978;

- see also: (b) T. L. Einstein and J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **B7**, 3629 (1973); (c) T. B. Grimley and C. Pisani, *J. Phys.* **C7**, 2831 (1974); (d) N. D. Lang and A. R. Williams, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 531 (1975); (e) O. Gunnarson, H. Hjelmberg, and B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 292 (1976); (f) S. W. Wang and W. H. Weinberg, *Surf. Sci.*, **77**, 14 (1978); (g) D. J. M. Fassaert and A. van der Avoird, *Surf. Sci.* **55**, 291 and 313 (1976); (h) S. G. Louie, K. M. Ho, J. R. Chelikowsky, and M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 1289 (1976); (i) R. V. Kasowski, *Phys. Rev. Lett.* **37**, 219 (1976); (j) J. A. Appelbaum, G. A. Baraff, and D. R. Hamann, *Phys. Rev.* **B14**, 588 (1976); (k) W. A. Harrison, *Surf. Sci.* **55**, 1 (1976); (l) D. W. Bullett and M. L. Cohen, *J. Phys. Chem.* **10**, 2083 and 2101 (1977); (m) R. P. Messmer, S. K. Knudsen, K. H. Johnson, J. B. Diamond, and C. Y. Yang, *Phys. Rev.* **B13**, 1396 (1976); (n) I. P. Batra and O. Robaux, *Surf. Sci.* **49**, 653 (1975); (o) R. F. Marshall, R. J. Blint, and A. B. Kunz, *Phys. Rev.* **B13**, 3333 (1976); (p) S. P. Walch and W. A. Codard III, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 7908 (1976); (q) A. B. Anderson, *J. Chem. Phys.* **66**, 2173 (1977).
35. J. E. Demuth and T. N. Rhodin, *Surf. Sci.* **45**, 249 (1974).
 36. S. Andersson and J. B. Pendry, *J. Phys.* **C9**, 2721 (1976).
 37. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 596 (1978).
 38. F. Jona, K. O. Legg, H. D. Shih, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1466 (1978).
 39. L. L. Kesmodel, R. Baetzold, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **66**, 299 (1977).
 40. L. L. Kesmodel, L. H. Dubois, and G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* **56**, 267 (1978).
 41. E. O. Fischer and A. Massböl, *Angew. Chem.* **76**, 345 (1964).
R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5399 (1976).

42. S. Andersson and J. B. Pendry, Surf. Sci. 71, 75 (1978).
43. H. J. Behm, K. Christmann, G. Ertl, and M. A. Van Hove, Surf. Sci. 88, L59 (1979).
44. W. Erley, H. Wagner, and H. Ibach, Surf. Sci. 80, 612 (1979).
45. L. H. Dubois and G. A. Somorjai, Surf. Sci. 91, 514 (1980).

(王国甲 译)

第六章 表面化学键

§6.1 引言

这一章,我们复习一下从固体表面和吸附质的综合研究中,已获得的关于吸附原子和分子的表面化学键的性质。我们的参考状态是洁净的固体表面,它和气相原子或分子一起反映在表面键形成^[1]之前体系的状态。理想地看,我们希望在形成化学键时,除了那些参与成键的电子轨道之外,表面和气体的原子和电子结构保持不变。然而实际上,固体表面的原子在表面键形成时很可能重新定域,而且电荷密度发生重新分布。一氧化碳存在下重构的Pt^[2]和Ir^[2](100)晶面的行为生动地证明了这一点。当分子吸附时,其表面原子急速返回到非重构的四重对称位置,这种变化容易由LEED检测。另一例是氧化学吸附在Fe(100)晶面时^[4]表面铁原子的重新定域。当(2×2)表面结构形成时,金属原子和氧原子移向同一表平面。

同样,在表面偶极产生的强电场中吸附的原子和分子产生变形,而且分子中原子发生重排,这种重排影响的电子轨道比影响直接参与形成表面键的电子轨道更多。读者可以回忆在Pt(111)晶面上乙炔的重新杂化,它包括氢从一个碳原子迁移到另一个碳原子,以及气相分子的C≡C三重键1.2Å伸展到吸附态^[5]C—C单键的1.5Å。尤其是在强化学吸附的情况下,正像第五章中的许多实例所证明的那样,很可能发生较重要的表面重构和分子重排。除了成键的几何构型和成键轨道的电子结构之外,对所有的作用都

必须进行细致的研究,才能保持到一个完整的吸附质-表面体系的物理图象。

尽管表面的特征复杂,但是近代实验研究已指示出一些重要特征:

1. 可以根据结合位置的结构和与不同吸附质的结合强度,对甚至在原子水平上更均匀的低密勒指数表面上的几种结合位置加以区别。结果,常常可以观测到结合位置是连续填充的。

2. 结合位置的结构和结合强度随晶面不同而变化。

3. 表面键的特征随温度显著变化,这一点同其它类型化学键相比较或许是表面化学键最新颖的特点。

4. 表面的不规则性(台阶或组结)和其它吸附质的存在显著影响表面化学键。

5. 对多组份体系,表面独特的电子和结构环境,可能引起特殊表面相的形成,这些表面相有不同于本体的相图^[6]。

6. 采用定域和类似于多核原子簇化合物的表面键模型,可以较好地描述很多表面键。

下面,我们讨论已获得的实验数据,它有助于得到一些有关表面化学键性质的各种结论。首先,我们复习一下已知的关于在洁净和相当光滑的低密勒指数表面的成键。其次,讨论表面的不规则性和其它吸附质对表面成键的影响,以及讨论多组份体系的“表面化合物”和特殊的表面相行为。最后,利用现有证据阐明表面成键和多核原子簇之间的关系。

§ 6.2 固体表面上小分子的吸附热

吸附物种的键能是表征固体表面和气体相互作用的重要的物理-化学性质之一。键能通常是用测定气体的吸附热(或者脱附热)的办法间接得到的。吸附热的各种测定方法在第二章已简要

地评述过。这些技术分为两类：平行法和动力学法。通常，吸附等温线（覆盖度 θ 作为平衡压力 p 的函数）是在不同的温度下测得的，而吸附热 ΔH_{a} 是通过 clausius-clapeyron 方程来确定：

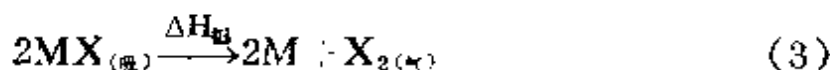
$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{p=\text{const}} = -\frac{\Delta H_{\text{a}}}{RT^2} \quad (1)$$

动力学的测定涉及 Ehrlich 和 Hudda 首次发展的程序升温脱附装置^[7]，通过脱附峰出现的温度和脱附过程动力学级数的知识得到脱附热，若脱附无需活化能，则它就等于吸附热 ΔH_{a} 。

为了定义吸附热，先考虑双原子分子 X_2 在一均匀固体表面上的一个结合位置 M 的化学吸附。这个分子可以不经解离而吸附形成 MX_2 。 M 代表吸附结合位置，在该位置成键可以是原子簇或单个原子。在这种情况下，定义吸附热 ΔH_{a} 为破坏 MX_2 键所需要的能量。



如果双原子分子是解离吸附，则可定义吸附热为



从气相分子的结合能和 ΔH_{a} （它总是正的）知识出发，则对分子吸附和原子吸附情况下其表面化学键的键能分别为：

$$\Delta H_{\text{a}}(MX_2) = \Delta H_{\text{a}} \quad (4a)$$

或

$$\Delta H_{\text{a}}(MX) = \frac{\Delta H_{\text{a}} + D_{X_2}}{2} \quad (4b)$$

式中 D 为气体分子 X_2 的解离能。

准确测定 ΔH_{a} 确实有一些困难：

1. 化学吸附热随吸附气体的覆盖度 θ 而显著改变。图 6.1 所示的 Pd(111) 晶面上 CO 的吸附就是一例。通常所观测到的 ΔH_{a} 随吸附质浓度增加而减小，是因为在较高覆盖度时，吸附质之间存

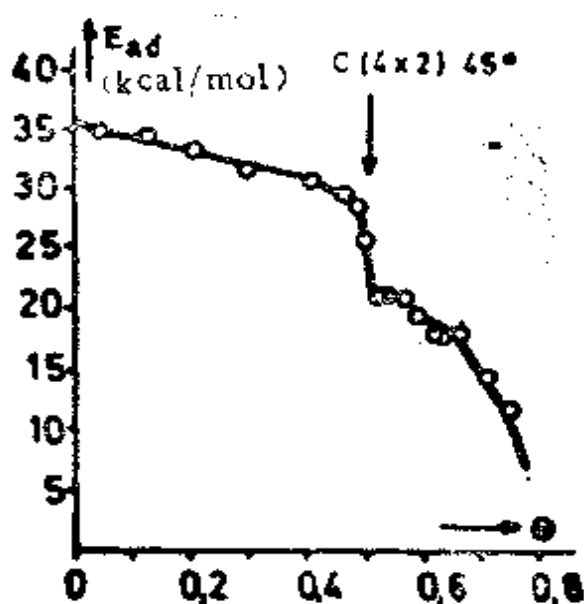


图 6.1 在 Pd(111) 晶面上 CO 的等容吸附热与覆盖度的关系
(根据 H. Conrad, G. Ertl, J. Koch and E. E. Latta.,
Surf. Sci. 43, 462[1974])

在排斥的相互作用。在某些情况下, ΔH_{a} 的变化幅度可能导致化学吸附特性的较大变化。例如, 在洁净 Rh(111) 晶面上, CO_2 解离成化学吸附的 CO_{a} 和 O_{a} , 这是由于形成了强的金属-氧、金属-CO 键^[8]。但当氧的表面覆盖度增加时, CO_2 已不再解离。因为随着氧的覆盖度增加, 氧的化学吸附热反而降低, 所以 CO_2 的解离化学吸附从热力学看来不再是有利的了。吸附量通常是未知的(例如, 因为在脱附实验中, 准确测定压力或覆盖度是困难的)。

2. 表面的不均匀性。表面上存在很多种结合位置, 在这些位置上, 吸附的物种具有不同的结合能^[9]。如果利用多晶表面代替结构上完整的单晶表面来研究化学吸附, 那么在这种情况下, 测得的 ΔH_{a} 便是在不同结合位置吸附热的平均值。

3. 吸附质成键的能力随温度以及吸附质的浓度而变化^[10]。例如, 氧在低温下以分子状态吸附, 而在较高的表面温度下则解离成原子态吸附。常常可以观测到吸附质的成键能力随温度和覆盖

度的变化。

因此， ΔH_{a} 随实验条件的改变而变化。由于这些以及其它一些实验的困难，所以应该采用几种测量技术测量吸附热以证明其重复性。为了理解固体表面与气体相互作用的原子水平的详细情况，尽可能采用有确定表面结构和原子组成的单晶表面。

虽然对 H_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 和 N_2 等小的双原子分子的化学吸附热的讨论，提供了吸附分子成键是定域的强有力证据，但是许多强烈的成键相互作用是发生在吸附质和最邻近的金属原子之间。这就好像那些吸附的分子在同一表面上可以占据具有不同配位数和轴对称的不同结合位置。例如，在六角表面结构如面心立方金属的(111)晶面上，吸附质可以占据一个三重位，一个二重桥位和一个顶位，而在每个结合位置上的分子具有不同的结合能，于是具有不同的化学吸附热。因此，每一个“均匀”的晶面表现出不同的成键相互作用和几种不同的吸附结合位置。当衬底金属的表面结构改变时，例如，面心立方金属的(100)面或是台阶或是组结表面，随着原子表面结构的变化都会出现新的结合位置。因此，从一晶面变到另一晶面引起的化学键的变化，比在一给定晶面上不同吸附位的化学键的变化更大。在过渡金属不同晶面上所得到的这些小分子吸附热数据清楚地表明这一点。

多晶金属表面表现出构成它本身的那些(单)晶面的所有吸附位置。因为这些结合位置是同时存在的，所以若按照这些结合位置的相对浓度衡量这些表面的化学吸附热，则得到不同表面的结合位置上结合能的平均结果。于是，测得的分子吸附热并不表现出像单晶表面所易于检测出来的那种因结构而引起的很大的变化。本章附录中的表 6. A1 到 6. E2 列出了 H_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 和 N_2 在不同过渡金属表面上的化学吸附热。表 6. A1、6. B1、6. C1 和 6. E1 中给出了单晶表面上已得到的 ΔH_{a} 值。表 6. A2、6. B2、

6. C2、6. D2 和 6. E2 中列出了多晶金属表面上所得到的平均吸附热。测定方法(技术、温度范围、覆盖度和样品种类)同参考文献一起列于表中。

单晶平面上的化学吸附热证明在其表面上存在各种结合状态;在一给定表面上被吸附的小分子的吸附热(ΔH_{ad})可相差 20kcal/mol 之多。因此,除非对特定的结合状态,或肯定只存在一种结合状态,否则,在一给定的过渡金属表面上的某种吸附质的化学吸附热不可能是一个数值。对那些具有很大表面不规则性的浓度,台阶和组结的高密勒指数晶面, ΔH_{ad} 的变化特别明显。在有些研究报告中, H_2 和 CO 在这些低配位数结合位置上有较高的结合能。图 6.2 表示氧在 Pt(111) 平坦晶面、有台阶的以及有组结的 Pt 面上热脱附谱图。这种较高温度的热脱附峰在高密勒指数的晶面上清晰可见。在台阶的 Pt 表面上有两个脱附峰,而在组结表

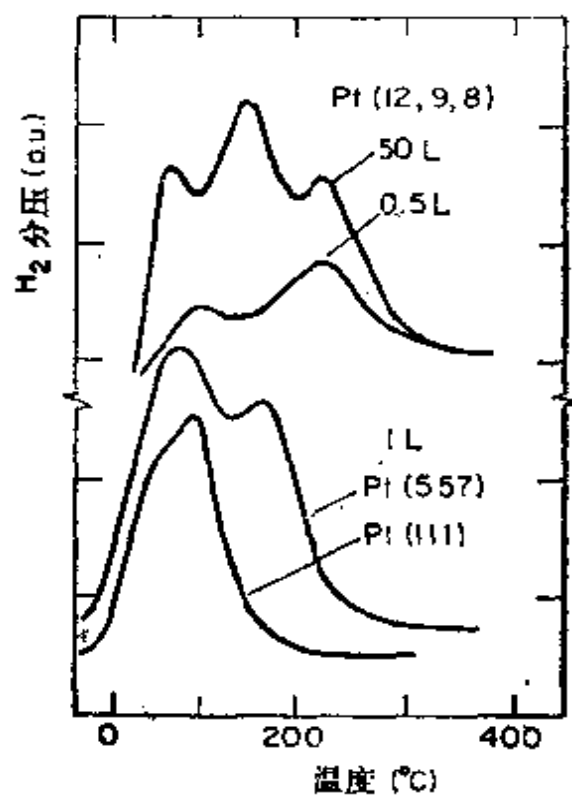


图 6.2 在平坦 Pt(111), 台阶 Pt(557) 和组结 Pt(12,98) 晶面上化学吸附之氢的热脱附谱

面上有三个峰，这与在此表面上的三种不同类型的结合位置（平台、台阶、纽结结合位置）有关。

对各种过渡金属表面上小分子化学吸附热和周期律的相关性作过一些尝试。我们也用这种方式处理了一些数据。图 6.3a、

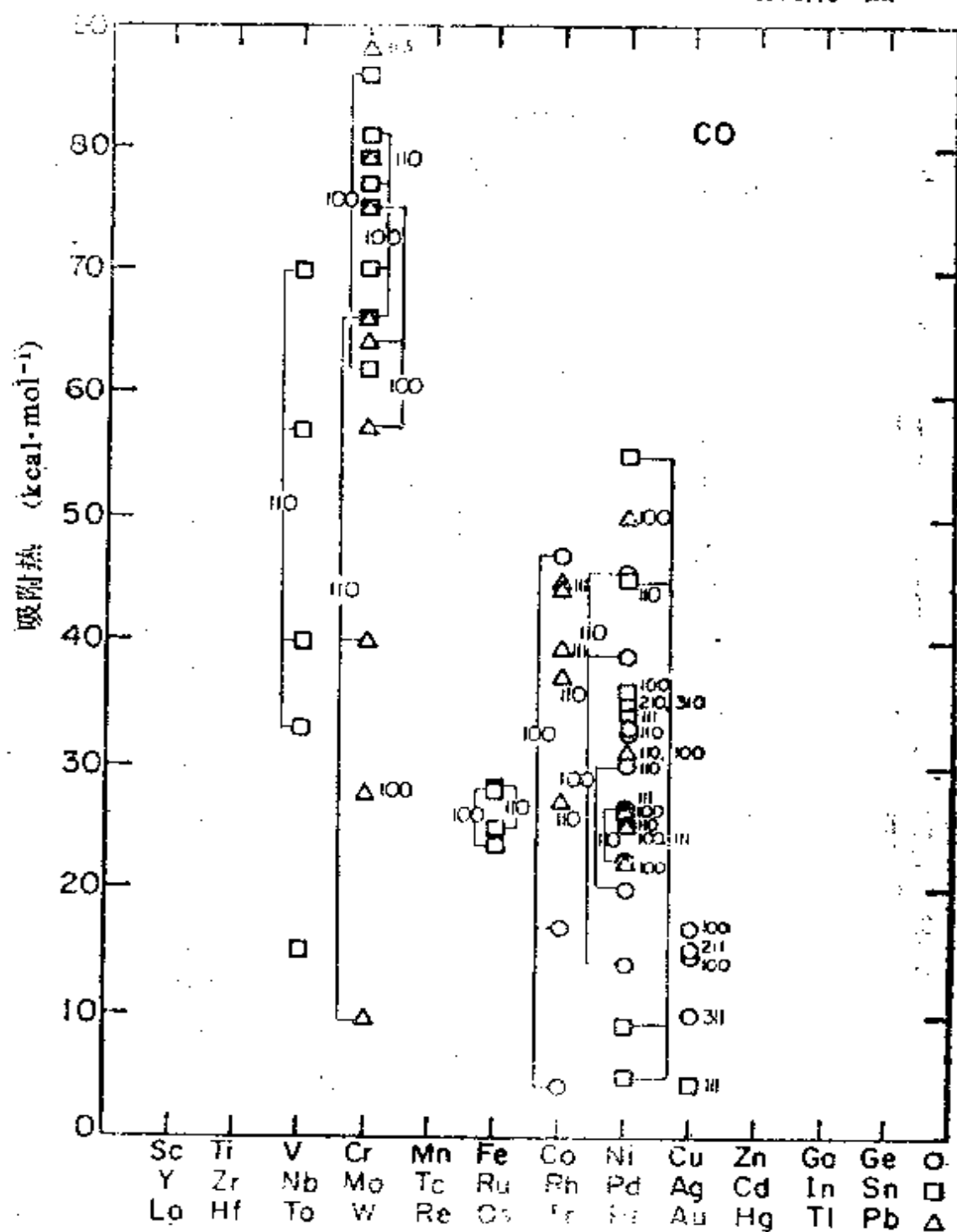


图 6.3a CO 在过渡金属单晶表面上的吸附热

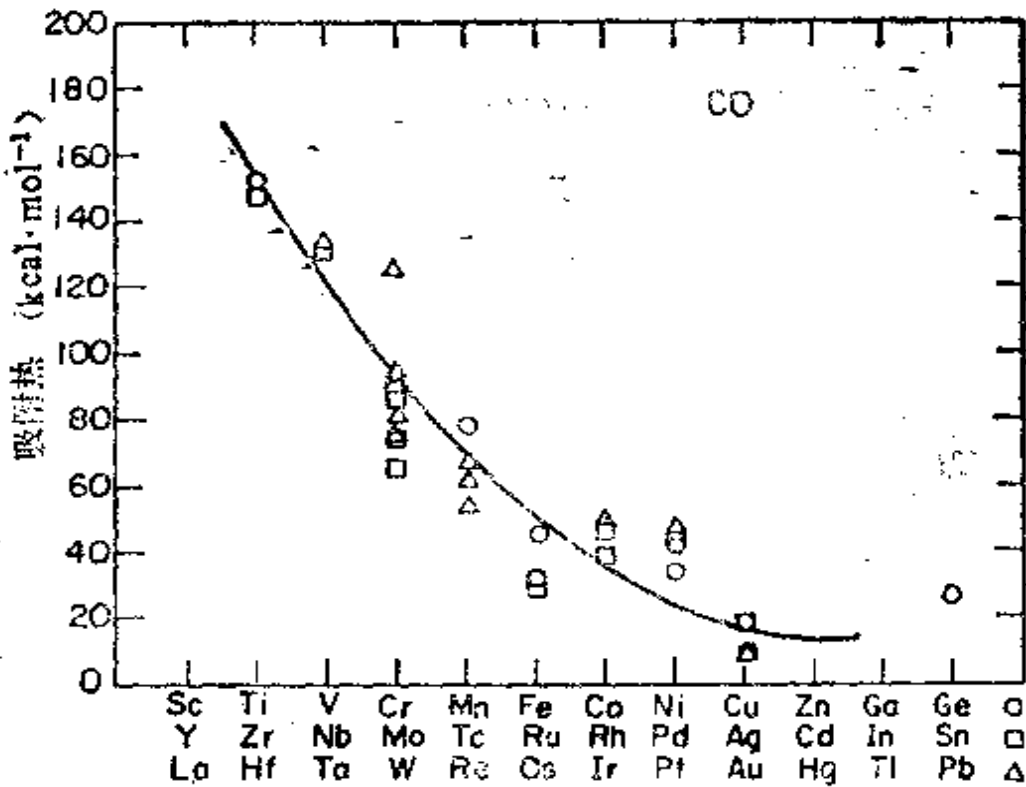


图 6.3b CO 在过渡金属多晶表面上的吸附热

6.4a、6.5a 和 6.6a 是已获得的单晶表面化学吸附热对按周期表过渡元素族的顺序作的图。将那些具有类似 d 电子占据的，但分别属于 $3d$ 、 $4d$ 和 $5d$ 的过渡金属分在一组。由于在给定平面上多种结合位置所导致的 ΔH_{a} 的变化很大以及不同晶面间 ΔH_{a} 的改变，使得这些数据很分散。一般，对一给定的金属-吸附质体系，不存在单值吸附热。不同强度的结合位置可随覆盖度增加或其它实验变数(温度、表面结构)改变被吸附质填充。下一节将详细证明不同吸附质连续填充成键结合位置的情况。

测定周期表中同一族金属某一给定的表面结构-吸附质体系的 ΔH_{a} 变化趋势是有意义的。图 6.7 给出氢在 Ni、Pd 和 Pt 上的 ΔH_{a} 值。可惜，从实验准确度范围所得的有用数据，看不出明显的特殊倾向。

图 6.3b、6.6b 和 6.8 是多晶表面上所获得的这些小分子化

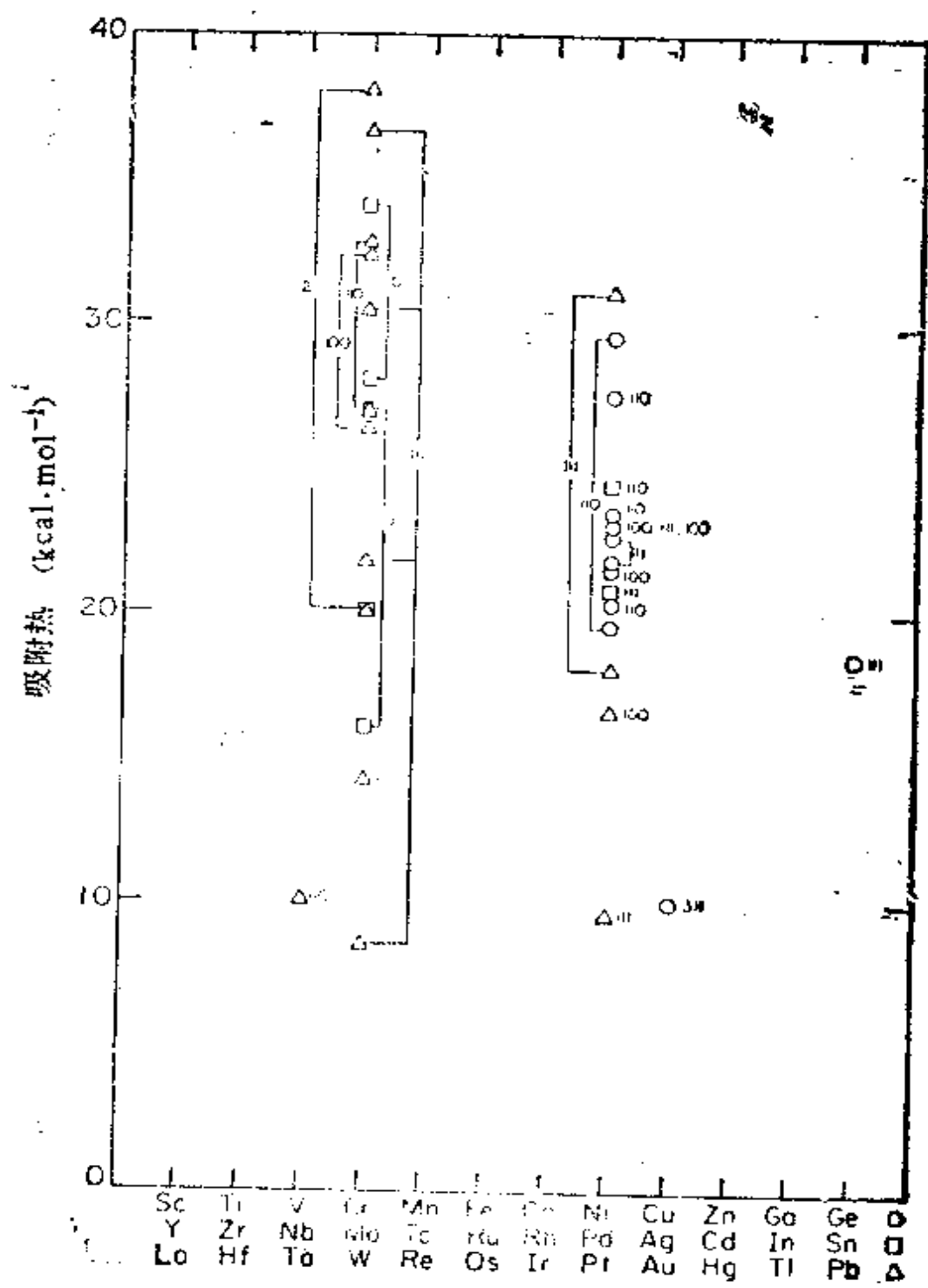


图 6.4a 氢在过渡金属单晶表面上的吸附热

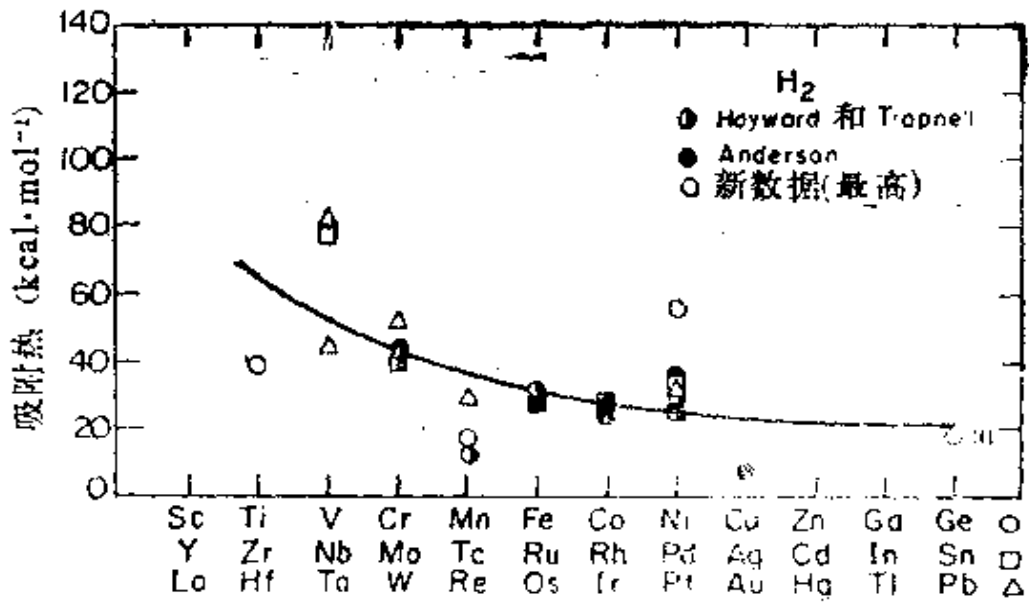


图 6.4b 氢在过渡金属多晶表面上的吸附热

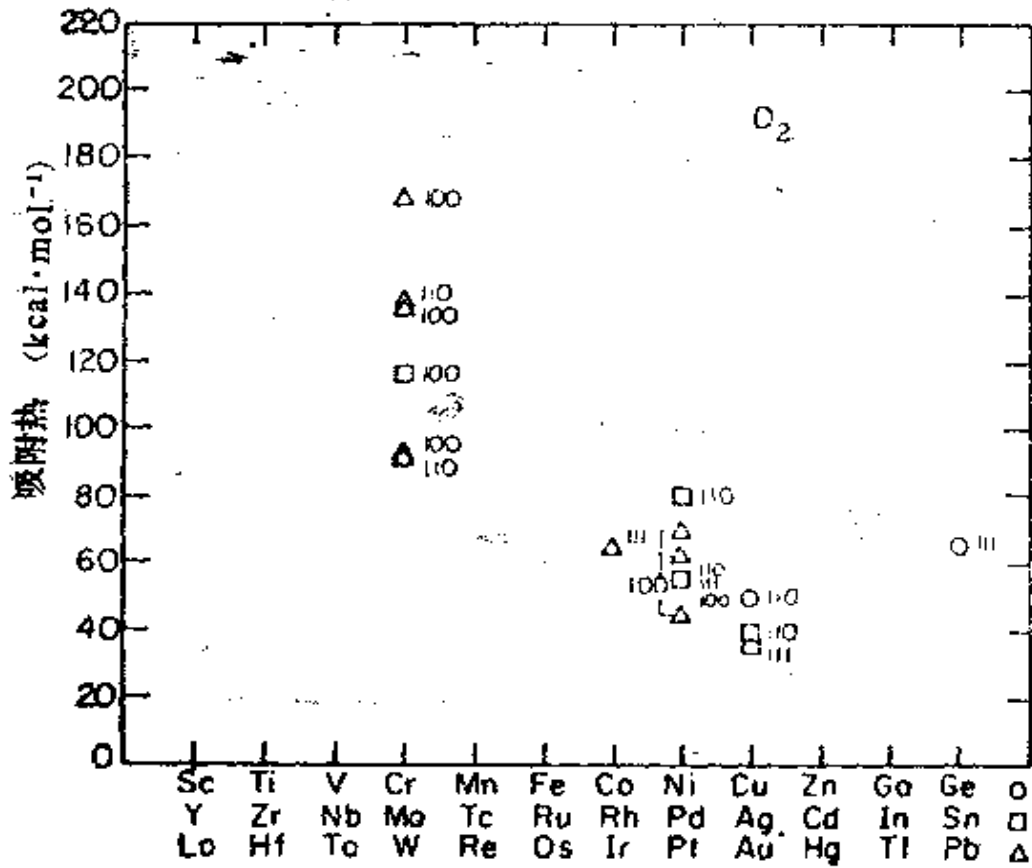


图 6.5a 过渡金属单晶表面上氧的吸附热

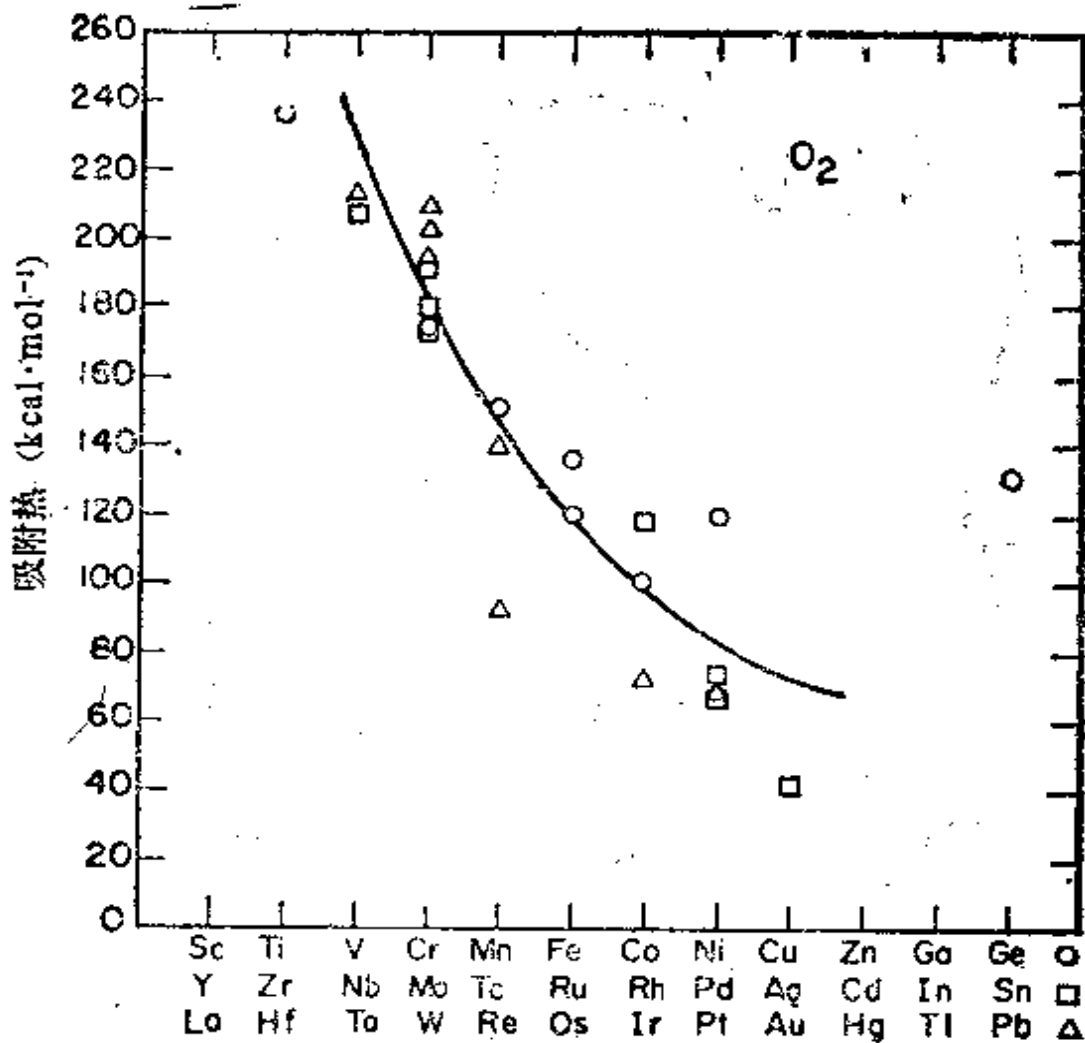


图 6.5b 过渡金属多晶表面上氧的吸附热

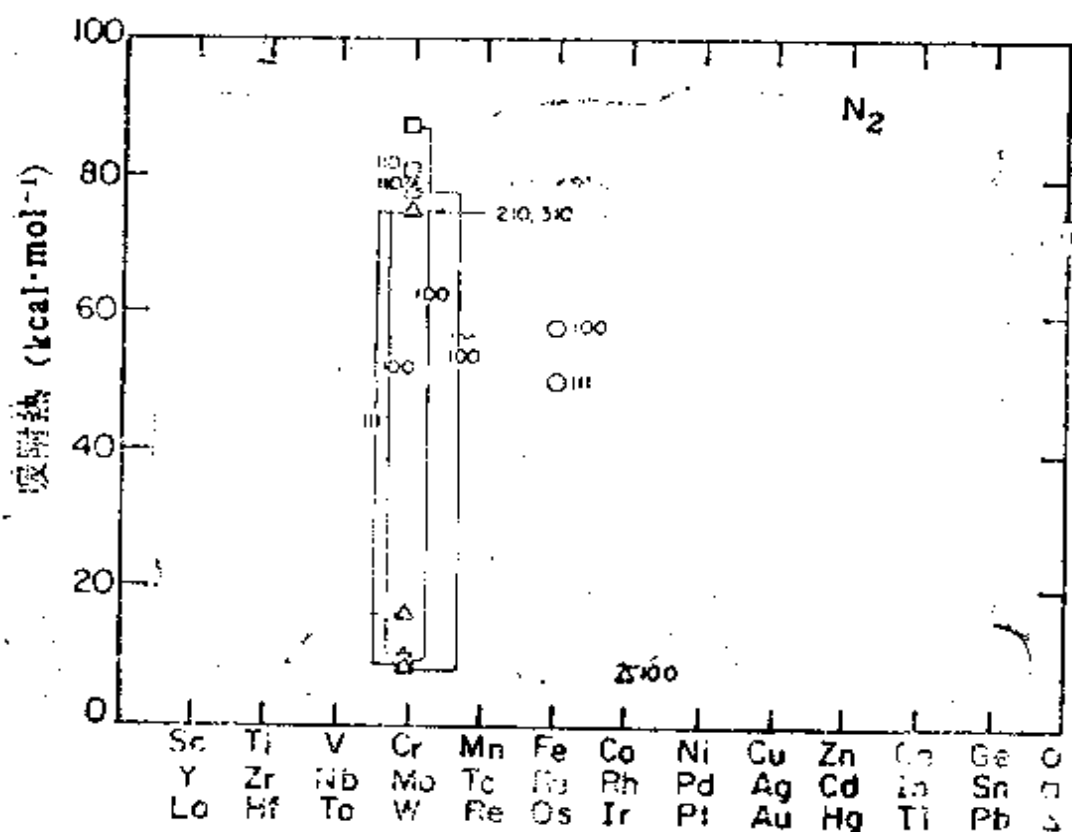


图 6.6a 过渡金属单晶表面上 N_2 的吸附热

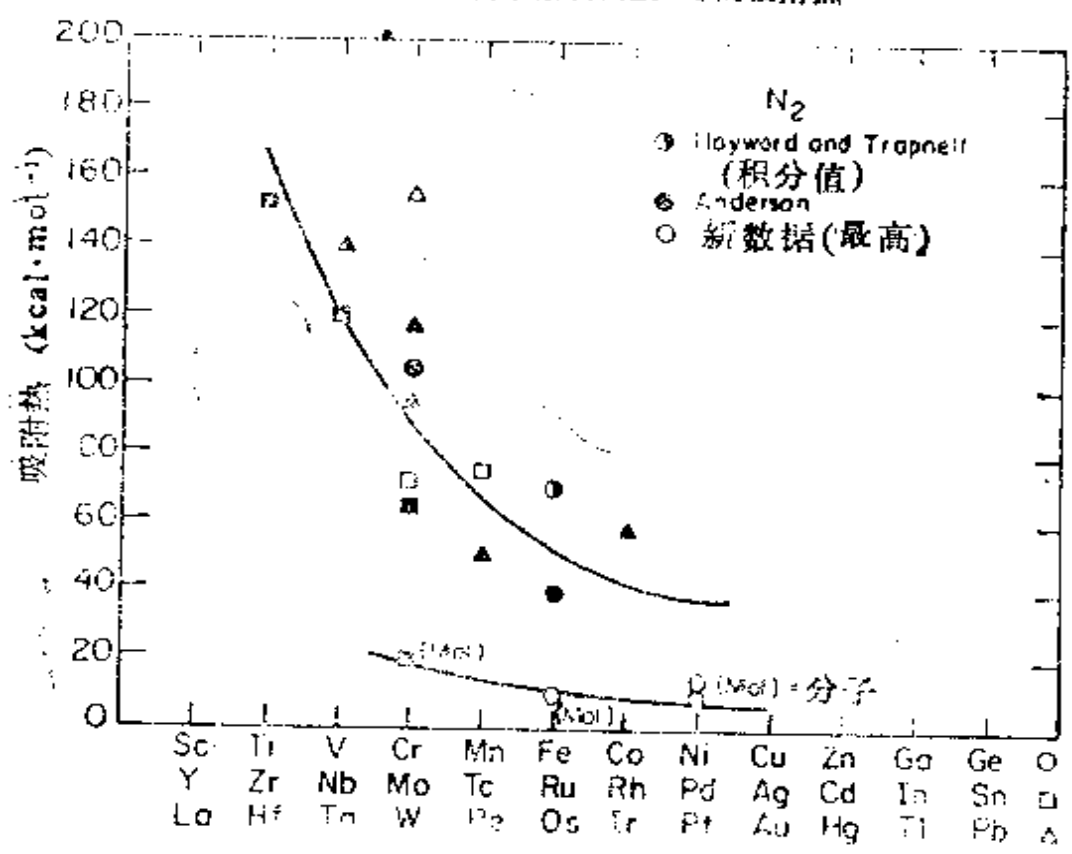


图 6.6b 过渡金属多晶表面上 N_2 的吸附热

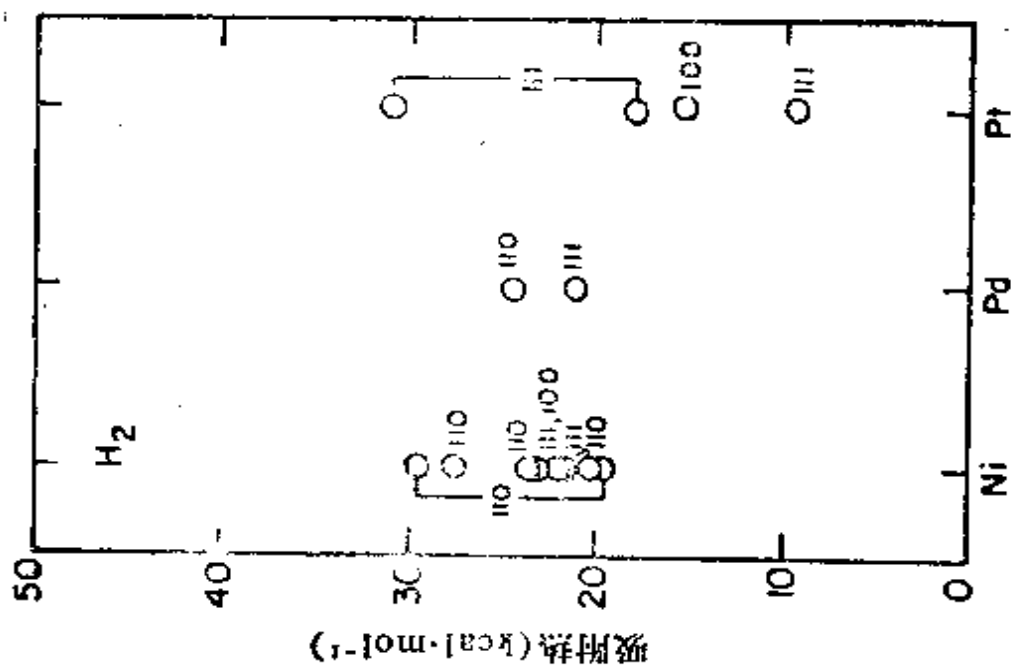


图 6.7 在周期表同一族的镍、钯、铂金属单晶平面上H₂的吸附热

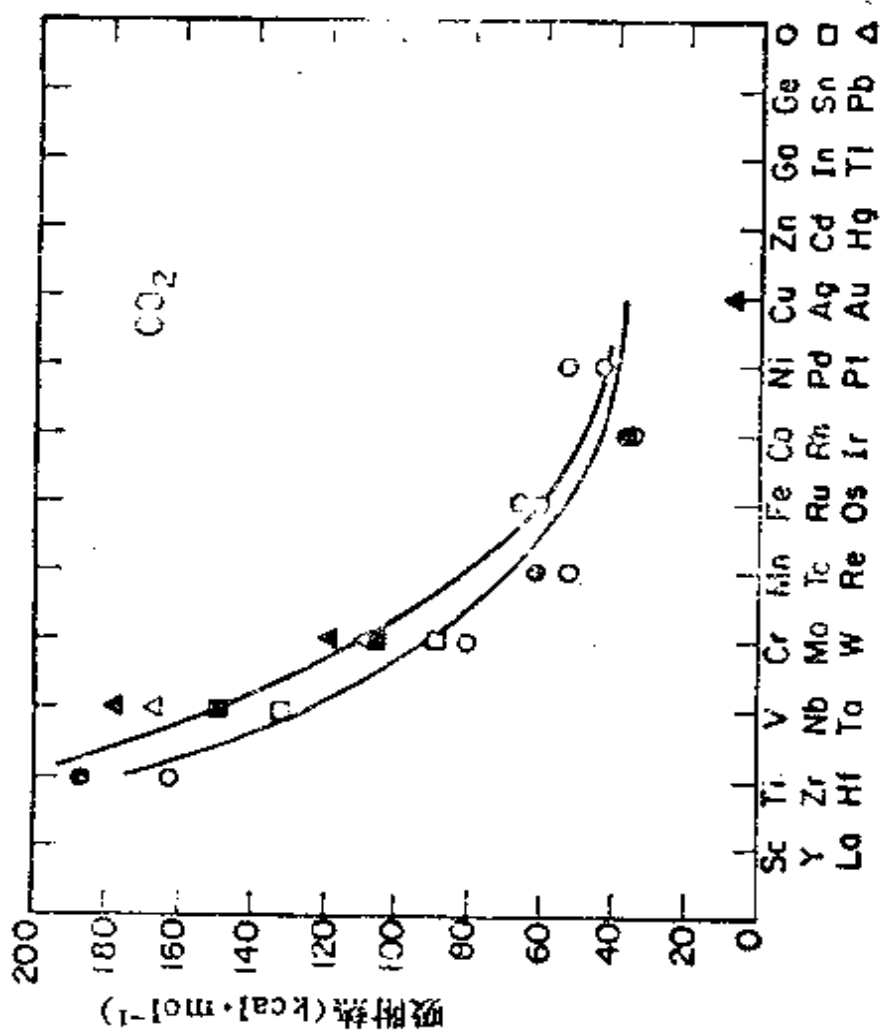


图 6.8 过渡金属多晶表面上CO₂的吸附热 (实心符为微分吸附热)

学吸附热对按周期表过渡金属元素族的顺序作的图。在多晶表面上可测得平均化学吸附热，该平均值从周期表的左边到右边似乎是减小的。以前也有一些研究者提出过类似的相关性。

曾作过一些去关联平均化学热与不同热力学参数的尝试，如氧化物、碳化物和氢化物的生成热以及气体羰基物的键能之间的相关性。除了氧的 ΔH_{ox} 与最高价氧化物结合能的相关性之外，其它的相关性颇差，似乎对预示什么没有太大用处^[11]。

过渡金属表面上小分子化学吸附热的结构敏感性表明，局部表面环境对形成表面化学键过程有控制作用。

§ 6.3 表面结合位置被吸附质的连续填充

通过电子能谱[特别是 HREELS 和 LEED]的研究，揭示了随吸附质覆盖度增加，表面各种结合位置上原子之间存在着相互交换。下面，举例说明这些效应。

已研究过氢在 W(100) 晶面上的吸附作用随覆盖度变化的函数关系^[12]。在低覆盖度 ($\theta \sim 0.1$ 到 0.2) 形成的 $c(2 \times 2)$ 表面结构，会随覆盖度的增加而呈现出更复杂的结果^[13]。表面上氢量增加时所得到的振动谱示于图 2.23。在低覆盖度 ($\theta = 0.4$) 时，在 155 meV 处观察到一个电子能量损失峰，在较高的覆盖度时，在 130 meV 处出现另一个损失峰。而 155 meV 处的峰与氢原子的单配位的顶部结合位置有关；130 meV 处的峰则与双重桥式结合位置有关。在这些表面结合位置之间似乎存在氢的可逆交换。在 W 的其它两个密勒指数晶面 [W(111) 和 W(100)] 上，首先填充顶部结合位置，接着填充双重桥式结合位置^[14]。这些结论都与激励电子 (electro-stimulated) 的脱附^[15] 和光电发射的研究^[16] 结果很一致。

当氧吸附在 W(100) 晶面时，随着覆盖度的增加可以观察到

一系列不同的 LEED 图型^[17]。HREELS 研究揭示出在覆盖度很小的情况下,于 75 meV 处有一个电子损失峰,表示在四重配位结合位置的吸附作用^[18],其结果示于图 6.9。在覆盖度为 0.25 到 0.5 的范围内,在 50 meV 处出现了第二个损失峰,而 LEED 图型呈现出 (4×1) 表面结构的两个区域。结构分析指出:在这种情况下存在氧原子的有序排列,而这些氧原子是以相当于 WO_2 金红石型化合物^[18]方式排布的。在较高覆盖度时,形成有序的多重排列,最后氧甚至也占据那种单配位的顶部结合位置。

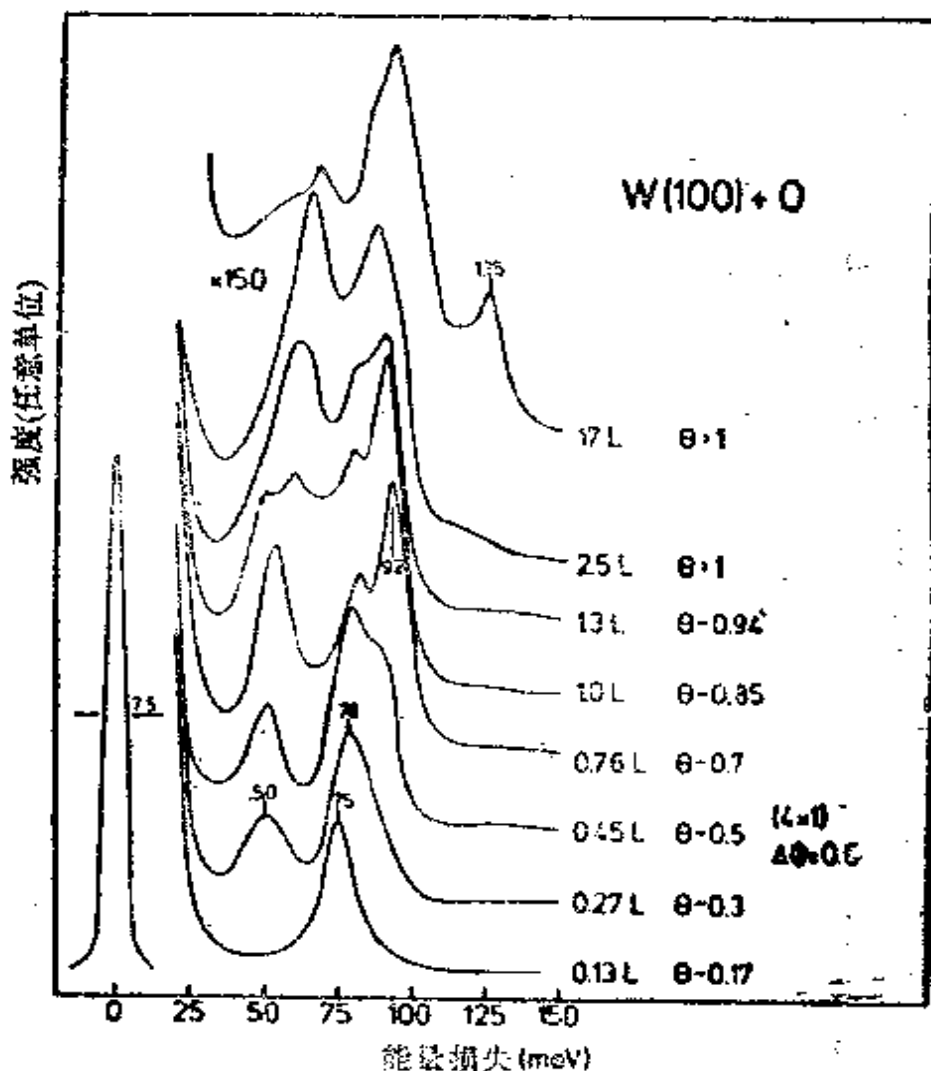


图 6.9 不同覆盖度下吸附于 W(100) 晶面的氧的高分辨电子能量损失谱(H. Froitzheim 等,文献[18])

监测一氧化碳在不同晶面上的吸附获得类似结果。在Rh(111)晶面上，覆盖度为0.5左右时，CO形成了 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ 的表面结构^[19]。覆盖度稍高时，可见到 (2×2) 劈裂图型，而在 $\theta = 1.0$ 附近时，则形成 (2×2) 表面结构^[19]。

图6.10中，吸附在Rh(111)晶面上的CO振动光谱表现为覆盖度的函数关系^[20]。首先， 1980cm^{-1} 峰的出现与吸附的CO分

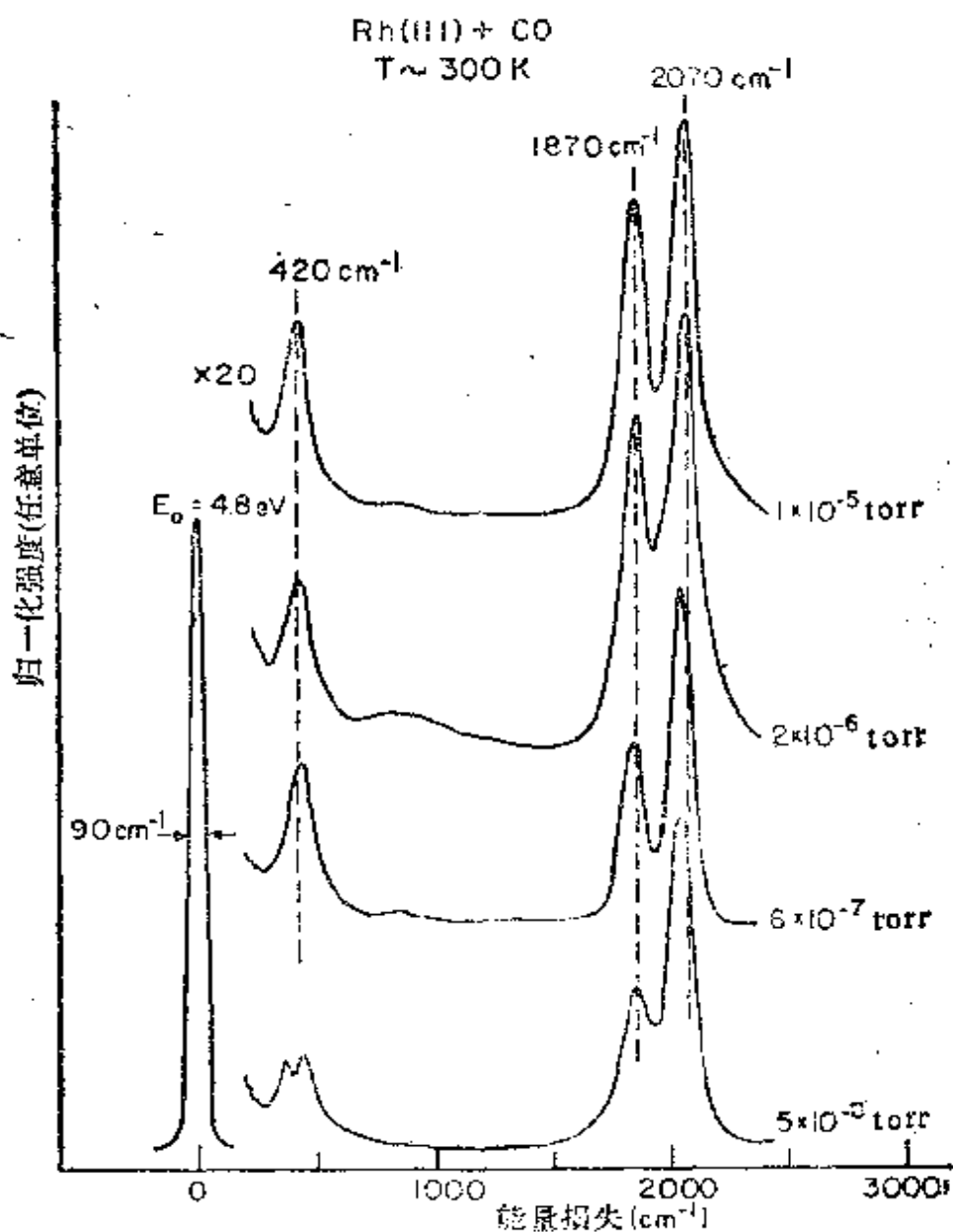
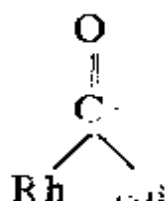


图 6.10 在 300K 不同压力下化学吸附于 Rh(111) 晶面上的 CO 的高分辨电子能量损失谱

子中占据顶部结合位置的 C—O 伸展振动频率有关, CO 主要是与一个金属表面原子线型地结合 (Rh—C=O)。当覆盖度增加时, 在 1840 cm^{-1} 处出现一个新的能量损失峰, 这是由占据了桥式表面结合位置 CO 的另一种类型伸展振动所得到的。CO 多半是与两个表面原子相结合:



随着 CO 覆盖度的增加, 这些能量损失峰分别移到 2070 cm^{-1} 和 1870 cm^{-1} 处。热脱附研究表明, 在桥式结合位置的 CO 分子, 其结合能要比在顶部结合位置上的结合能低 $4\text{ kcal}^{[20]}$, 当表面覆盖度减少时, 桥式键合的物种首先从 Rh(111) 晶面上移去。

值得指出的是, CO 在很多面心立方金属的 (111) 和 (100) 晶面上, 占据桥式和顶部结合位置, 而不占据高对称的三重或四重表面结合位置。然而, 正如低能电子衍射所测定的那样, 化学吸附的氧或硫原子在这些晶面上, 几乎总是占据最高对称性的结合位置。对不同吸附质占据键合位置的这些显著差别的原因, 在不久的将来会进行认真的理论上和实验上的研究。

还应注意, 当 CO 强烈地吸附在 Rh^[20] 和 Pt^[21] 晶面的顶部结合位置上和不太强地吸附在桥式位置上时, 其行为正好与在 Ni^[22] 和 Pd^[23] 晶面上进行化学吸附时的情形相反。在这些表面上, CO 首先占据桥式结合位置。于是, 电子和原子表面结构的细微差别能够改变相同表面结合位置的相对成键强度。

HREELS 的研究确定, CO 分子是处在钨的三种晶面 (111)、(100) 和 (110)^[24] 上的单配位的顶部。而由 CO 解离的碳和氧原子是定域在 W(100) 晶面上四重结合位置上。

Pirug 等人也报导了用 HREELS 研究 NO 分子在 Pt (100) 晶面上的吸附, 结合位置是相继被填充的^[24b]。

§ 6.4 表面化学键的特性随温度的变化

长期以来, 人们熟悉温度对决定吸附物种性质的重要性。Langmuir^[25]指出要注意明显存在着两种吸附类型的事实。第一种类型的吸附是发生在接近吸附质原子或分子沸点的低温下。这种类型的吸附, 在给定压力下随温度的升高而降低。然而, 对一些分子如一氧化碳在金属上吸附时, 当温度进一步升高, 吸附量又开始增加。Taylor^[26]称此第二类型的吸附为“活化”吸附。第一种类型的吸附逐渐成为熟知的“物理吸附”, 其特征为吸附热小(比液化潜热小两倍)并无化学特征。第二种吸附已成为熟悉的“化学的吸附”或“化学吸附”, 因为如同在多数化学反应中所观察到的, 化学吸附通常涉及到活化能, 而且与物理吸附不同, 活化吸附的特征是高度的化学特征, 并仅仅发生在某些衬底-吸附质的体系。

用热活化过程的方法从物理吸附态转化到化学吸附态, 通常是用如图 6.11a 所示的一维势能图来表示。参考状态分别为气相分子, 吸附分子和解离的原子, 而曲线交点视为活化能垒, 是分子原子化和占据原子间距较小但较强的结合态必须克服的能垒。如果分子解离所必须克服的活化能垒小于脱附热, 则温度升高时就会解离为原子(图 6.11a)。然而, 如果解离的活化能大于脱附热, 则分子在解离之前就已离开了表面, 如图 6.11b 所示。实质上, 可通过调节实验因素(包括表面覆盖度)^[28]来改变活化能垒。有很多例子都存在几个活化能垒而使分子分别处于不同的结合状态, 并且存在着使键断裂形成化学吸附态的几种反应途径。

因为在表面化学的历史上, 活化吸附的物理图象发展很早, 那时, 实验技术还不能从原子水平去详细研究活化吸附过程。目前,

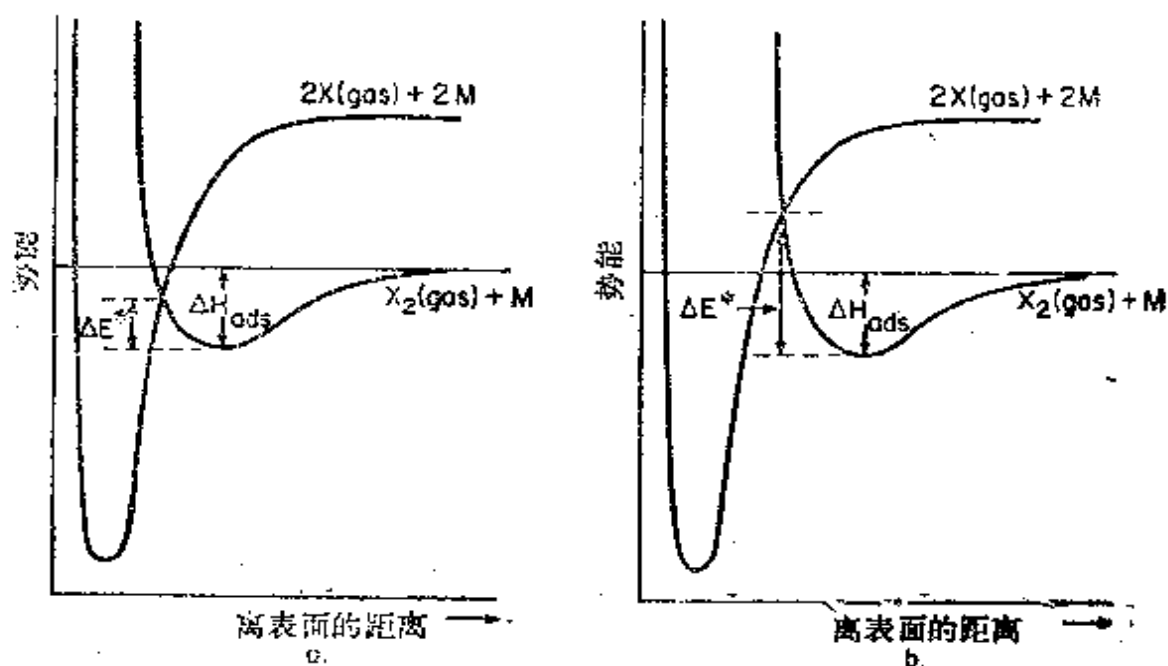


图 6.11 通过原始化合物的状态或物理吸附状态的一维势能曲线，
 (a) 表示吸附处于具有比 ΔH_{ads} 低活化能的稳定状态；
 (b) 表示吸附处于比 ΔH_{ads} 有高活化能的稳定状态

可望用各种电子能谱和 LEED 阐明这些现象。

对烃类吸附作为温度的函数关系进行了较详细的研究突出的现象是当温度升高时这些分子发生依次断键^[29]。例如，乙烯分子在 200 K 的 W(110) 晶面上以乙烯分子吸附。然而，加热到 300 K 时，电子能谱研究表明，吸附的乙烯断裂了两个 C—H 键而转化成乙炔(C₂H₂)。其后加热到 500 K，经 UPS 研究证明，在钨表面上存在 C₂，进而说明进一步加热又引起了两个 C—H 键的断裂。当温度更进一步升高到 1100 K，碳的二聚物分解，表面上只留下碳原子^[29]。在 Fe(110) 晶面上也进行了类似的研究^[30]。又如 C₂H₄ 在 142 K 以分子吸附在金属表面上，温度升高到 200 K 时脱氢生成 C₂H₂，而当进一步加热到 400 K，分子的 C≡C 键断裂，而且 UPS 的结果表明，在金属表面上有 CH 和 CH₂ 分子碎片。在 800 K 时，可检测出的只有碳原子。同 Fe(100) 晶面上的行为^[31] 相比，乙烯分子

在 Fe(110) 晶面上, 在 300 K 时也不断成碎片。这再一次有力地证明: 衬底的局部原子表面结构对控制吸附质的化学成键的重要性。

吸附质的表面化学键随温度的变化, 除了 LEED 和 HREELS 之外, 也可用光电发射来研究。Eastman 和 DEmuth^[32] 研究了 C₂H₄ 在 Ni(111) 晶面上的成键。加热到 230 K 时, 分子脱氢生成 C₂H₂。不饱和烃和过渡金属表面之间的主要结合, 类似于有机金属化合物中所发生的情况, 是通过 π - d 成键的相互作用, 成键涉及到占据的金属 d 态电子与未占据的分子 π^* 态混合, 以及占据的分子 π 态与未占据的金属 d^* 态混合而分别产生的成键和反键的两种成分。

用更精细的高分辨率的电子能量损失能谱研究 C₂H₄ 在 Ni 表面的吸附, 揭示了^[33] 乙烯分子的类似行为。这种分子在 150 K 吸附时不分解, 但是它重新杂化接近 C—C 单键的 sp^3 型组态, 以双 σ 键与 Ni(111) 面结合。在较高的覆盖度时也存在附加的氢键。在 230 K, 乙烯脱氢成 C₂H₂ 和氢。乙炔不分解吸附在同一个 Ni(111) 晶面上的温度可达 400 K^[33] 然而它又重新杂化, 其键序为 1.5 (sp^2 和 sp^3 之间)。在 400 K 以上分子的 C—C 键断裂并在金属表面上可检测出 CH, 似乎是这两个碳原子与三个 Ni 原子相结合。这些分子碎片不能看作自由基, 因为它们呈现出很高的热稳定性。由于能量损失谱研究表明 CH 碎片占据的是 Ni(111) 晶面上的三重结合位置^[33], 所以应把它们看成是具有 Ni₃CH 分子式的表面化合物。

C₂H₄ 分子在铂和铑(111) 晶面上, 随着温度的升高连续地发生吸附和重排, 在 450 K 以前分子并不破坏。300 K 时, 吸附在铂原子顶部的 C₂H₄, 形成一种很有序的 (2×2) 表面结构^[34]。当温度升高到 375 K 时, 分子转到三重结合位置, 并重排成 C—CH₃ 乙川物种, 而维持同样的 (2×2) 晶胞^[5]。当分子中碳原子与三个金属

原子相互作用而不是与一个金属原子作用时，所发生的较强的化学相互作用可产生一种很强而短的金属碳键（ 2.0 \AA 而不是 2.2 \AA 的 Pt—C 共价键），而且 C—C 键伸展成单键（ 1.57 \AA ）。由于乙川分子有一个垂直于表面的 C—C 核间轴，因此，分子中的两个碳原子处于不同的化学环境中。对在 Pt(111)^[35] 和 Rh(111)^[36] 晶面上重排的 C_2H_4 分子所具有的这种类型的稳定的分子结构，应与相同实验条件下^[33] Ni(111) 晶面上分子碎片 CH 加以比较。当温度进一步升高时，这些表面分子物种都分解成 CH 碎片，而接近 800 K 时，则形成石墨表层。所产生的这种石墨平面平行于表面，且容易用 LEED 辨认。在乙川分子或稳定的 C_2 或 CH 碎片存在时仍保持催化活性的表面，在较高温度由于形成厚层石墨碳，则变得没有催化活性了。

反应 $C_2H_4 + 6M \longrightarrow 2M-C + 4M-H$ 的自由能有很大的负值。然而，此反应连续发生。似乎每一步断键都需一定的活化能，而在有限的温度范围内所形成的表面中间化合物会被这些势垒保护的很好。由迄今为止进行的这些实验证明，当键断裂生成碎片时会发生分子重新定域到不同的结合位置和分子重排的过程。对双原子和多原子分子的成键温度的变化，进行了类似的实验和探索性的研究。这些研究将有助于阐明表面化学键的性质和活化断键的过程。

最近报导了用 HREELS 研究 NO 在 Ni(111)^[36b] 晶面上和 CO 在 Ni 台阶面^[36c] 上的解离作用与温度的依赖性。NO 分子在 Ni(111) 晶面加热至 250—350 K 范围就分解，而 CO 分子在台阶面上则要加热至 430 K 才分解。

§ 6.5 表面化学键断裂与压力的关系

当 CO 吸附在 Ni(111) 或 Rh(111) 晶面上，吸附分子成键的

几何构型可通过各种实验技术如 LEED 和 HREELS 容易地测定。当固体在真空度为 $P_{CO} < 10 \text{ torr}$ 或低压加热到 450—500K, 吸附分子则脱附到气相, 并在脱附之前没有任何解离迹象^[37]。虽然如此, 但在镍和铑催化表面却表现出 CO 分子在 500k 和 500k 以上具有产生解离的催化反应的化学性质。在上述两个实验条件下, 当表面在低压、真空或反应物的高压加热时, 则表现不同的化学行为是由于不同的表面覆盖引起的。在低压下, 分子从其结合状态脱附, 没能克服在解离状态重新定域所需的势能垒(图 6.11b)。在较高温度下 ($> 500 \text{ K}$ 的情况), 当脱附热小于解离化学吸附的活化能时, 则那些能够解离的分子就不再停留在表面环境中。然而, 在较高的反应物压力下, CO 表面覆盖度很重要, 以致使那些被迫留在表面上的分子得以解离。

因此, 利用压力, 对各种吸附质可开辟新的反应途径, 以导致与完整分子脱附相竞争的重排和其它化学变化。而在低覆盖度进行减压研究, 这些分子可进行的许多化学途径经常是无法检测的。在高反应物压力下存在着高表面吸附质浓度时, 这些反应途径是容易发现的。

在银-氧体系的研究中^[38] 进行过类似的观测。当金属在较高的氧压 ($> 1 \text{ torr}$) 加热时, 在表面上能够检测出几种氧的表面结构和新的氧物种, 而那些结构和物种在其它类似的条件下, 在低氧压时并不生成。在乙烯环氧化生成环氧乙烷时, 只在较高氧压下热处理之后才出现的氧物种, 似乎是属于活性表面物种。

§ 6.6 表面不规则性对成键的影响

迄今所报导的关于镍^[39] 和铂^[39] 表面上原子的台阶和纽结对成键的影响也许是最突出的。在这些金属上, 在表面有不规则处

些分子离解，而在光滑的低密勒指数表面上，则分子保持不变。就像许多发表的资料很好地证明的那样^[38]，大多数烃类在铂上表现了这种行为。乙烯在低至 150 K^[33]时于台阶 6(111) × (100) 镍表面上容易发生解离，而在 200 K 时于 Ni(111) 面上则保持分子态吸附。当温度低至 150 K 时，乙炔在相同的台阶镍表面上完全脱氢而生成 C₂。正如 HREELS 研究所表明的那样，C₂ 在低于 180 K 时分解成碳原子。相反，乙炔在高达 400 K 的 Ni(111) 表面上仍保持不变。但是，在此温度下的平坦表面上，C—C 键先于 C—H 键断裂^[33]。因此，台阶表面在此(111)表面低得多的温度下，不仅有助于 C₂H₂ 的分解，而且表现出不同的断键活性（即以脱氢代替氢解）。热脱附和 HREELS 研究表明，在同样实验条件下，在 Ni(111) 上只有 CO 分子，而在台阶镍表面上既存在解离的 CO，也存在分子的 CO。电子能谱研究表明，CO 分子完整地吸附在 Pt(111) 或 Pt(100) 表面上，而在组结位置上分子发生解离^[41]。当在铂表面上的组结被已解离的碳所覆盖则只能检测出脱附的分子。还发现 Pt 的台阶对 NO 解离吸附也起作用。

虽然报导过在铱^[43]和铑^[44]的研究中有关台阶对烃类成键的影响，但它们不太明显。其原因似乎在于这些金属的平坦光滑的低密勒指数表面上，进行解离吸附烃和其它分子。因此，在周期表中铂和镍左侧的金属，其表面不规则性可能影响解离的程度，而且也许会影响各种断键过程的动力学，但不会影响在光滑表面上原子所不能呈现的那种断键活性的某种独特断键类型。

解离能比烃类大的分子，如 CO 和 N₂，在这些金属上可能呈现显著的结构敏感性。实验证明 N₂ 在空缺的台阶活性位置上发生解离。在低压 (<10⁻⁴ torr) 下，CO 分子在可以发生解离之前先从洁净的 Rh(111) 表面脱附，而在同样条件下的台阶 Rh(775) 晶面上则进行解离^[37, 45]。

有证据说明,在台阶上存在不同的成键方式。例如,氢在铂台阶上的吸附引起功函增加,而在铂平台上的吸附则使功函降低^[46]。新报导了氢在台阶 Pt 表面上的吸附热要比在 Pt(111)上约大三千卡,而在纽结 Pt 表面上甚至更大^[47]。也曾报导过关于氧在台阶铍^[48]上和 C 在台阶的镍表面上有较高的吸附热。

有几篇文章报导了台阶的存在在很大程度上增加气体吸附的几率。N₂^[50]和O₂在W上,H₂S和O₂在Cu^[51]上,以及H₂和O₂在Pt^[52]上的解离吸附就是如此。这些作用很可能是由于台阶活性位置上强化学结合降低热活化能垒,以及台阶活性位置或其它不规则表面上的原子与吸附物之间成键相互作用会增强。氧化镁^[53]和硅^[54]晶体表面的不规则性,对氧和一氧化碳也呈现出较强的成键能力而且增加吸附几率。

§ 6.7 其它吸附质对被吸附气体成键的影响

一氧化碳主要以分子形式吸附在洁净的 Rb(111)^[44], Rb(100)^[44]和 Ir(110)^[48]晶面上。但是,如这些晶面已被部分的单层碳所覆盖,则如热脱附^[53,55]研究所表明的那样,大部分分子解离。近来,HREELS 研究表明,当部分单层碳存在于金属表面时,CO 和几种烃类在 Ni(111)晶面上的伸展振动移向较低频率。频率的这种位移表明 C=O 和 C-H 键被削弱了。因此,这似乎表明吸附的碳与其它吸附的分子有强烈的相互作用。表面晶体学和电子能谱研究证明,在铂^[10]和镍表面上^[32e],表面碳表现出碳烯(Carbene)或类似碳炔(Carbynelike)的特征。这些活泼碳物种形成了多种重金属键,其化学特征与在烃类存在下加热金属至 700—800K 时生成石墨的碳相比,有明显的差别。这些活泼的碳质碎片容易再加氢生成甲烷和其它烃类化合物,而且也能

同其它各种吸附分子进行强烈的相互作用。

LEED 研究表明, N_2 和 H_2 在 $W^{[58]}(110)$ 以及 H_2 在 $Pt(111)^{[59]}$ 上都存在共吸附的表面结构。在这两种气体同时存在时, 所形成的有序表面结构不同于只有其中的一种气体存在时所形成的表面结构。由此可见, 这两个物种参与了表面晶胞的形成。这就表明两个不同的分子之间相互的强吸引作用能够产生混合吸附的单层。

与能同其它吸附质发生那些强吸引相互作用相反, 被吸附的原子也可以堵塞重要的成键位置, 因此阻止键的形成或键的断裂。铜在多晶铂表面上能够阻止烃的氢解^[60]。而在镍表面上铜的存在会降低氧的吸附速率^[61], 而且硫能阻止 CO 的化学吸附^[62]。

当 $Fe(100)$ 晶面上有钾存在时, 会降低^[63] N_2 的解离化学吸附的活化能。结果, 与 N_2 在相同实验条件下的洁净铁表面上的解离速率相比提高 300 倍。以此类推, 碱金属在铁表面上能增加 CO 的解离化学吸附速率^[64]。在这些情况下, 碱金属起着明显影响吸附物同衬底之间成键性的电子给体作用。实际上, 经常在催化剂表面上加入电子受体如卤素或氧, 或电子给体(碱金属), 以获得最佳的反应速率和选择性, 因而这些被称作“助剂”。

加入其它的会影响表面化学键性质的吸附质可能产生几种效应。(1) 这些添加物能够堵塞重要的结合位置(例如台阶和组结); (2) 它们不是电子给体就是电子受体, 而它们都会影响衬底和吸附质之间电荷转移的程度和性质; (3) 在某些情况下, 表面也能发生重构从而改变结合位置的几何构型(如硫在 Ni 或 Pt 上)。

§ 6.8 表面化合物

从碳向镍表面和硫向镍表面偏析的研究确定了这些过程分别放热 4—12kcal^[65]。硫在过渡金属上的吸附热与过渡金属硫化物

生成热之间的相互关系清楚表明,金属-硫表面键明显地比体内硫化物的硫键强^[656]。由于它们与表面原子所成的键比体内原子化学键较强,使碳和硫将优先占据镍和很多其它过渡金属表面的表面位置。表面偏析仅仅是很多实验特征之一,产生偏析的那些表面能够提供独特的化学成键环境,这种环境也可能是由于表面化合物形成的结果,而所偏析的物质在体相相图中是没有的。

要讨论的一个例证是过渡金属表面上存在强束缚氧的问题。当铂^[66]或铑^[67]在低的氧压时($\leq 10^{-5}$ torr),慢慢加热(450K),则会形成化学吸附的氧层,而这层氧很容易用氢或一氧化碳除掉,因为氧和一氧化碳同这种化学吸附的物种反应分别生成 H_2O 和 CO_2 。在氧中加热到较高温度或/和升到较高压力时,氧部分扩散到近表面区的体相内同时形成强束缚的表面氧化物^[68]。这种氧化物不易与氢或一氧化碳反应,而且在烃类和其它还原性气体存在时不受触动。在真空中加热时氧化物分解,其分解温度超过 1200K,这就表明表面结合能很高($\Delta H_{\text{a}} \geq 60 \text{ kcal/mol}$)。对 Pt-O 体系,则不存在已知的,具有同热稳定性高的强结合表面氧化物相似性质的体相氧化物。对铑的催化体系,进一步加热强结合的表面氧化物会导致在 Rh(111)晶面上形成一外延层的 Rh_2O_3 。因此,对 Rh-O 体系,表面氧化物出现在体相氧化物形成之前,并且这种强结合的表面氧化物的相图不同于体相 Rh-O 的相图^[69]。

对 Cu(110)-S 和 Cu(111)-S 体系,曾用较完整的表面相图^[60]报导其形成表面化合物的问题。而在 Ag-S^[60] 和 Ni-C 体系中也证明存在二维表面相。

因为同固体体相中成键活性位置相比,表面最邻近的配位数,活性位置的对称性以及成键的有向性,都有很大的变化,所以表面便提供了独特的原子和电子环境。因此,在固体体相内不能形成而只能在表面形成表面化合物完全不足为奇。

双金属合金的行为随表面对体积之比的增加而显著改变。对很小的颗粒，其分散度接近于1，则大多数的原子会定域在表面上，那些部位最邻近配位数减少了并有不同的旋转对称性。在这些条件下，影响体相构型的电子的相互作用会改变。因而也许会生成新相或新的化合物，或在类体相环境下稳定的化合物变得不稳定了。这点由所谓的“双金属原子簇”的形成所得予以证明。这种“双金属原子簇”表现出来的相行为与小颗粒^[71]的很不相同。例如，Rh和Cu或Ir和Au在相之间相互的溶解度很小。Rh-Cu和Ir-Au这些金属就象他们的体相相图所显示的那样，在很大程度上是不互溶的。当以大表面积分散的颗粒形成共沉积则呈现完全的互溶性^[72]，这一点同它们所显示的独特化学行为和化学吸附行为是一样的。Sinfelt演证了这些双金属原子簇在高分散度时如何形成以及它们所具有的独特化学活性。

Moran-Lopez和Falicov^[73]所发展的理论模型解释了当表面对体积之比改变时，在多组分体系中相行为的变化。

具有高表面对体积比的，由两个或多组分组成的颗粒，对仔细研究表面化合物或表面相的存在，是一个内容丰富的领域。这类体系在粉末冶金中具有特殊的重要性。用这种方法可能生产一些具有新的和特殊机械性能的材料，而这些材料是不可能从同样组份的体相得到。

§ 6.9 表面化学键的原子簇模型

吸附热的结构敏感性，分子在结合位置上的取向和键裂，以及在吸附和键裂过程中的表面不规则性，台阶、组结的重要性，都清楚表明在形成表面化学键过程中定域相互作用的重要性。这种键的形成经常是每一个吸附质需要一个以上的金属原子。吸附质倾向于占据可能同几个衬底原子等价成键的高对称性活性位置。

最近的研究表明，有几个金属原子的原子簇化合物与某些衬底-吸附质体系之间存在一些重要的相似性^[74]。

表 6.1 中列出含三至十五个金属原子的典型金属原子簇，他们全都能形成金属-金属键。这些原子簇大量存在于溶液中，因此对它们的化学性质的探测通常都在溶液中进行^[75]。这就使轻易把它们性质与沉积在相同金属表面的吸附性质互相关联是困难的。因为 CO 是最常用的配位体之一，选择它作为探测表面和原子簇化学性质之间的相关性是很自然的。

表 6.1 金属原子簇: 含三至十五个金属原子的稳定原子簇

三角形 (3)	四面体 (4)	五原子
$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ni}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{H}_3$	$\text{Pt}_3\text{Sn}_2(1,5-\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Cl}_2$
$\text{Pd}_3(\text{CNR})_6$	$\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	Bi_5^{3+}
$\text{Re}_3\text{Cl}_3^{3-}$	$\text{Li}_4(\text{CH}_3)_4$	$\text{Fe}_5\text{C}(\text{CO})_{16}$
$\text{Fe}_3(\text{CO})_9(\text{RC}\equiv\text{CR})$	$\text{Ni}_4(\text{CNR})_7$	$\text{Ni}(\text{CO})_5^{2-}$
四面体 (6)	七原子	八原子
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}^{2-}$	$\text{Rh}_7(\text{CO})_{15}^{6-}$	$\text{Os}_8(\text{CO})_{28}$
Mo_4C^{4-}	$\text{Rh}_7(\text{CO})_{16}\text{I}^{2-}$	$\text{Au}_3\text{Au}[\text{PR}_3]_6^{3+}$
$\text{Ru}_4\text{C}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_{16}$		Bi_8^{3+}
$\text{Au}_4[\text{PF}_6]_4^{4-}$		$\text{Co}_4\text{B}_4\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_5)_4$
九原子	十原子	十二原子
Bi_9^{3-}	$\text{Au}_{10}\text{Au}[\text{SCN}]_3[\text{PR}_3]_7$	$\text{Pt}_{12}(\text{CO})_{24}^{4-}$
Sn_9^{4-}		$\text{Rh}_{12}\text{Rh}(\text{CO})_{24}\text{H}_8^{7-}$
$\text{Pt}_9(\text{CO})_{18}$		
	十五原子	
	$\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}^{6-}$	
	$\text{Rh}_{15}\text{C}_2(\text{CO})_{36}$	

a: 金属笼, 下面划线的原子位于多面体中心。

图 6.12 表示 CO 在过渡金属表面上的化学吸附热和金属羰基物 M-CO 结合能之间的相关性^[11]。这种相关性无疑是合理的。更重要的是，电子能谱的研究揭示出含三个和四个金属羰基物原

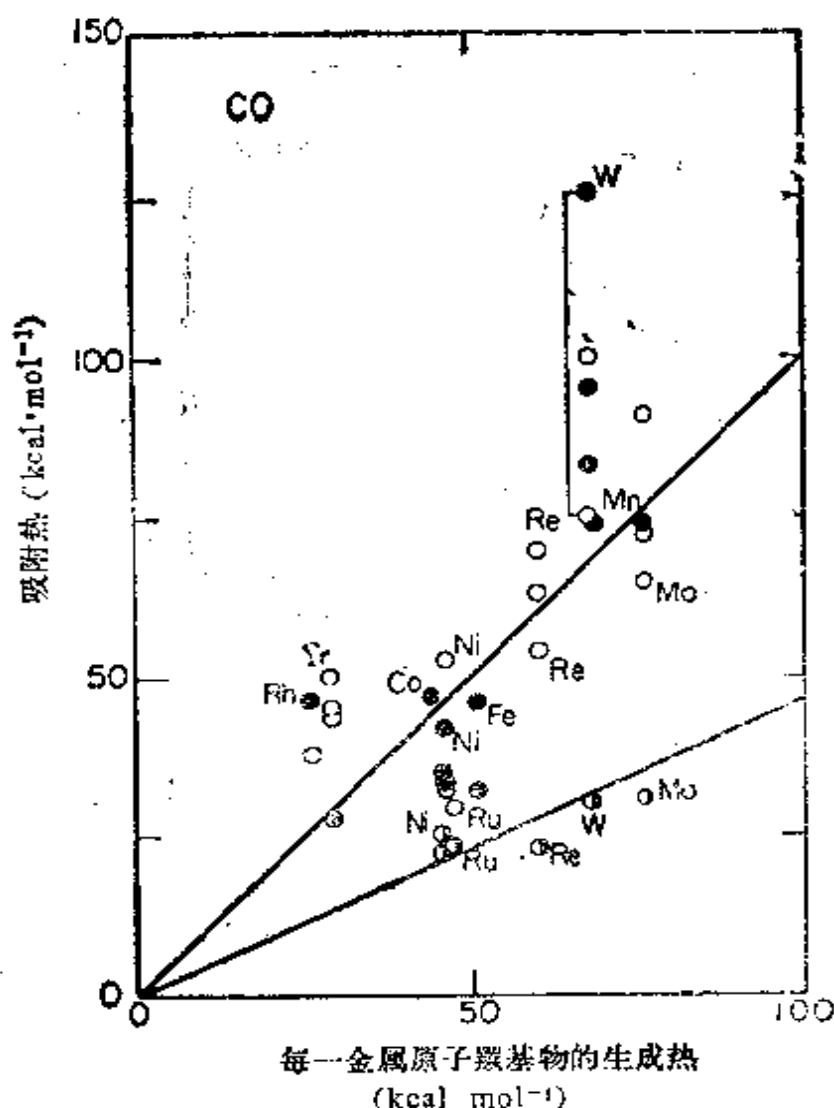


图 6.12 在过渡金属表面上 CO 的吸附热和气体羰基物生成热的关系。黑点表示计算结果, 空白圈为热脱附; 半黑点表示显示最低能量束缚态的热脱附研究

子簇的光电子能谱与吸附在相同过渡金属表面上的 CO 能谱几乎相同^[76]。([$\text{Ir}_3(\text{CO})_4$ 和 $\text{Ru}_4(\text{CO})_4$ 与 CO 在 Ir(100) 和 Ru(100) 比较], 这种原子簇必定含三个以上的金属原子才能使原子簇和吸附质体系之间电子结构有良好的一致性。

由于吸附的乙炔进行重排而形成的乙川(ethylidene)或乙义(ethylenene)分子被定域在 Pt(111) 和 Rh(111) 表面上的三角活性位置上, 这些分子相当于有机金属原子簇化合物。通过 X 射线

晶体分析确定, 钨和钴形成了几乎相同的三核乙川^[6]原子簇。这些金属有机体系的振动光谱, 与用 HREELS 测定的在 Pt(111) 和 Rh(111) 晶面上吸附的 C₂H₂ 分子的振动光谱非常类似。因此, 它表明表面化学键的原子簇模型至少对有限数目的体系是适用的。对其它吸附质-衬底体系其原子簇模型是否可靠, 还需要做更多的研究加以探索。

即使确定分子(配位体)的定域、活性位置的对称性、键距和键角以及电子和振动的结构方面的研究, 在很大程度上有助于建立表面和原子簇之间的化学相关性, 也还应进行其它方面的研究。例如可用核磁共振(NMR)测定羰基配位体在原子簇中的顶位(一配位), 桥式位(双重位)和三角位(三重位)的交换速率。从 NMR 谱的温度依赖关系可得到交换所需的活化能^[76]。关于 CO 在这些活性位置之间的大量信息已经可以从溶液中原子簇的 NMR 研究获得。在许多固体表面上也能得到同样的成键活性位置。然而, 对表面吸附质则没有或很难提供相似类型的信息。因此, 希望在不久的将来应用 HREELS 或其它对表面活性位置灵敏的技术提供这些数据, 以便使表面-吸附质体系和原子簇体系能够更好的加以比较。

当然, 在很多情况下, 为什么简单的原子簇模型不能描述表面键是有其道理的。表面环境是不均匀的并存在表面偶极, 这也许可以改善成键。在表面成键活性位置附近个别的不同活性位置可以促进一种成键组态跃迁到另一成键组态。这些活性位置, 对一个高对称结构的四原子簇化合物不会全都有效。金属体内的高电荷密度会改变表面金属原子的电荷密度, 并阻止表面较高氧化态的稳定化。尽管如此, 对于表面上吸附质的成键和反应性能以及多核原子簇配位体的类同和差异的研究, 是探索表面化学键很有前途的领域。

参考文献

1. G. A. Somorjai, *Angew. Chem.* **16**, 92 (1977).
2. A. Morgan and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **51**, 3309 (1969).
3. J. T. Grant, *Surf. Sci.* **18**, 228 (1969).
4. K. Legg, F. Jona, D. Jepsen, and P. Marcus, *J. Phys. C*, **8**, 492 (1975).
5. (a) P. Stair and G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* **41**, 391 (1976); (b) L. L. Kesmodel, L. H. Dubois, and G. A. Somorjai, *Chem. Phys.* **70**, 2180 (1979).
6. J. Oudar, *Int. Met. Rev.*, **57**, 1978 (2).
7. G. Ehrlich and F. Hudda, *J. Chem. Phys.* **35**, 1421 (1962).
8. L. H. Dubois and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **88**, L13 (1979).
9. G. A. Somorjai and J. Buckholz, *Acc. Chem. Res.* **9**, 3331 (1976).
10. G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **89**, 496 (1979).
11. I. Toyoshima and G. A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **19**, 105 (1979).
12. H. Froitzheim, H. Ibach, and S. Lehwald, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 1549 (1976).
13. R. Earker and P. Estrup, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1307 (1978).
14. C. Backx, R. Wills, B. Feuerbacher, and B. Fitton, *Surf. Sci.* **68**, 516 (1977); **153**, 193 (1977).
15. D. Menzel, in *Topics and Applied Physics*, vol. 4, ed. R. Gomer, Springer-Verlag, New York, 1975, pp. 12, 101.
16. J. Anderson and G. Lapayre, *Phys. Rev. Lett.* **36**, 376 (1976).
17. G. Ertl and J. Küppers, *Low Energy Electrons and Surface Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, 1974.
18. H. Froitzheim, H. Ibach, and S. Lehwald, *Phys. Rev. B*, **14**, 1362 (1976).

19. D.G. Castner, B. Sexton, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **71**, 519 (1978).
20. L.H. Dubois and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **91**, 514 (1980).
21. (a) H. Froitzheim, H. Ibach, and S. Lehwald, *App. Phys.* **13**, 147, 1977; (b) A. M. Baro and H. Ibach, *J. Chem. Phys.* **71**, 4812 (1979).
22. (a) S. Andersson, *Solid State Commun.* **20**, 229 (1976); (b) W. Erley, H. Wanger, and H. Ibach, *Surf. Sci.* **80**, 612 (1970).
23. A. Bradshaw and F. Hoffman, *Surf. Sci.* **72**, 513 (1978).
24. (a) H. Froitzheim, H. Ibach, and S. Lehwald, *Surf. Sci.* **63**, 56 (1977); (b) G. Pirug, H.P. Bonzel, H. Hopster, and H. Ibach, *J. Chem. Phys.* **71**, 593 (1979).
25. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918).
26. H. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 578 (1931).
27. P. Emmett, in *Critical Reviews in Solid State Science*, vol. 4, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1974, pp. 127-150.
28. (a) H. Bonzel, *Surf. Sci.* **58**, 236 (1977); (b) T. Engel and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **69**, 1267 (1978).
29. See G. A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.* **9**, 248 (1976), and references.
30. T. Khodin, C. Bruskner, and A. Anderson, *J. Phys. Chem.*, to be published.
31. G. Broden, G. Gafner, and H. Bonzel, *J. Appl. Phys.* **13**, 333 (1977).
32. D. Eastman and J. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **32**, 1123 (1974).
33. (a) H. Ibach, H. Hopster, and B. Sexton, *Appl. Surf. Sci.* **1**, 1 (1977); (b) S. Lehwald, W. Erley, H. Ibach, and H. Wagner, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 360 (1979); (c) S. Lehwald and H. Ibach, *Surf. Sci.* **89**, 425 (1979); (d) J. E. Demuth and H. Ibach, *Surf. Sci.* **85**, 265 (1979); (e) J. E. Demuth and H. Ibach, *Surf. Sci.* **78**, L238 (1978).
34. P. Stair and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **66**, 2036 (1977).

35. (a) H. Ibach and S. Lehwald, *J. Vac. Sci. Technol.* **15**, 107 (1978); (b) L. H. Dubois, L. Kesmodel, and G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* **55**, 267 (1978).
33. (a) L. H. Dubois, D. G. Castner, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, **72**, 5234 (1980); (b) S. Lehwald, J. T. Yates, and H. Ibach, *ECOSS3 Proceedings*, to be published, 1980; (c) W. Erley, H. Ibach, S. Lehwald, and H. Wagner, *Surf. Sci.* **83**, 585 (1979).
37. L. H. Dubois and G. A. Somorjai, *Adv. Chem. series*, to be published, 1980.
38. (a) K. Müller, *Z. Naturforsch* **20A**, 153 (1965); (b) H. Albers, W. Van der Wal, and G. Bootsma, *Surf. Sci.* **68**, 47 (1977); (c) G. Rovida, F. Fratesi, M. Maglietta, and E. Ferroni, *Surf. Sci.* **43**, 230 (1974).
39. (a) B. Lohg, B. Joyner, and G. A. Somorjai, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A331**, 335 (1972); (b) S. Bernasek, W. Siekhaus, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1202 (1973); (c) S. Ceyer, R. Gale, S. Bernasek, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **64**, 1934 (1976); (d) D. Blakely and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **42**, 141 (1976).
40. W. Erley, H. Wagner, and H. Ibach, *Surf. Sci.* **80**, 612 (1979).
41. R. Mason and G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* **44**, 168 (1976).
42. H. Bonzel, G. Broden, and G. Pirug, *J. Catal.* **53**, 96 (1978).
43. B. Niewenhuys and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **72**, 8 (1978).
44. D. G. Castner, B. Sexton, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **71**, 519 (1978).
45. K. Besocke and H. Wagner, *Surf. Sci.* **87**, 457 (1979).
46. K. Christman and G. Ertl, *Surf. Sci.* **60**, 365 (1976).
47. S. M. Davis and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **91**, 73 (1980).
48. D. Hagen, B. Niewenhuys, G. Rovida, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **57**, 632 (1976).

49. L. Isett and J. Blakely, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 237 (1976).
50. (a) K. Besocke and S. Berger, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, **2**, 893 (1977); (b) D. King, *ibid.*, **1**, 769, and references therein.
51. J. Perdureau and G. Rhead, *Surf. Sci.* **24**, 555 (1971).
52. (a) K. Christman and G. Ertl, *Surf. Sci.* **60**, 365 (1976); (b) G. Pirug, G. Broden, and H. Bonzel, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and 3rd Int. Conf. Solid Surf.*, Vienna, **2**, 907 (1977).
53. C. Harkins, W. Shang, and T. Leland, *J. Phys. Chem.* **73**, 130 (1969).
54. H. Ibach, *Surf. Sci.* **53**, 441 (1975).
55. B. Sexton and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **71**, 519 (1973).
56. B. Nieuwenhuys and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **72**, 8 (1978).
57. H. Ibach and G. A. Somorjai, *App. Surf. Sci.* **3**, 293 (1979).
58. J. May, L. Germer, and C. Chang, *J. Chem. Phys.* **45**, 2333 (1966).
59. (a) A. Morgan and G. A. Somorjai, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **4**, 59 (1958); (b) A. Morgan and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **12**, 405 (1968).
60. D. Hagen and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **41**, 466 (1976).
61. J. B. Sinfelt, *Science* **195**, 641 (1977).
62. J. Blakely, to be Published
62. G. Ertl, M. Weiss, and S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 391 (1979).
63. G. Broden, G. Gafner, and H. Bonzel, *Surf. Sci.* **84**, 295 (1979).
65. (a) L. Isett and J. Blakely, *Surf. Sci.* **58**, 397 (1976); (b) J. Oudar.
66. C. Smith, J. P. Biberian, and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **57**, 426 (1979).
67. D. G. Castner and G. A. Somorjai, *App. Surf. Sci.*, to be published (1980).
68. (a) J. Domange, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 682 (1972); (b) J.

- M. Moison and J. Domange, *Surf. Sci.* **67**, 336 (1977).
69. M. Lagues and J. Domange, *Surf. Sci.* **47**, 77 (1975).
70. J. Blakely and J. Shelton, *Surface Physics of Materials*, vol. 1, New York, Academic Press, 1975, p. 189.
71. J. Sinfelt, *Science* **195**, 641 (1977).
72. J. Clarke, *Chem. Rev.* **75**, 291 (1975).
73. (a) J. Moran-Lopez and L. Falicov, *Surf. Sci.* **79**, 109 (1979);
(b) J. Moran-Lopez and L. Falicov, *Phys. Rev. B* **18**, 2542 (1978).
74. T. Rhodin, E. Band, C. Brucker, and W. Pretzer, *Chem. Rev.*, April 1979.
75. E. W. Plummer, in *Photoemission and the Electronic Properties of Surfaces*, eds. B. Feuerbacher, B. Fitton, and R. Willis, Wiley, London, 1979.
76. E. Muettterties, *Science* **196**, 839 (1977).

附 录*

表 6. A1 O₂在单晶表面上的吸附热^a

金 属	$\Delta H_{\text{吸}}$ (kcal·mol ⁻¹)	技 术	参考文献
Ag (110)	~40	TD等温	27
(111)	35--45	TD	28—30
Cu (110)	50	TD	31
Ge (111)	64.6 ± 11.5	massdesorbed GeO	32
Ir (111)	65	TD	33
Mo(100)	118	TD	34
Pd (110)	80~48	等温	35
(100)	55	LEED	36
(111)	50--60	TD	36
Pt (100)	44.7(β_1)	TD	37
	62.1(β_2)		
	69.3(β_3)		
W (100)	120—173	等容TD	38
(100)	136	TD	34
(100)	93.2	TD原子	39
(110)	139	TD	34
(110)	92.0	FEM, TD	40
(111)	23.1	TD	41

^a: RT(室温); cal(量热法); TD(热脱附); FEM(场发射显微镜)。

*在这附录中各表的参考文献放在表6. E2 后面。

表 6. A2 O₂在多晶表面上的吸附热^a

金属	形态	温 度	$\Delta H_{\text{吸}}$ (kcal·mol ⁻¹)	技 术	参考 文献
Ag	片	216~226K	8.3	cal	1
	粉末	383K	130→10 ($\theta_0 \rightarrow 1$)	cal	2
	粉末	773K	41.8±3.5	等温线	3
Al	膜	RT	211—159	cal	4
Au	粉末	140K	103→	cal (宽范围的 θ)	5
Co	膜	RT	100→	cal	4
	膜	RT	98→	cal	6
	膜	77 K	84→	cal	6
Cr	膜	RT	174	cal	4
Cu	片	207~223K	5.2	cal	1
	膜	273K	109.8—20	cal (2-型吸附态)	7
Fe	膜	RT	136→	cal	4
	膜	RT	71→	cal	8
	膜	273K	99—120→	cal	9
Ge	膜	RT	131	cal	10
Ir	带	RT	38.1±3	TD(二级)	11
			71.5±2		
Mn	膜	RT	152→	cal	4
Mo	膜	RT	172→	cal	4
	膜	RT	192→	cal	6
	膜	77K	170→	cal	6
	丝带	1800~2200K	132	TD	12
	带	RT	60	TD(二个状态)	13
Ni	膜	RT	120~130	cal.	14
		RT	115→	cal.	4
		RT	107→	cal.	6
		RT	140~150→	cal.	15
		273K	76~89→	cal.	16
		90K	71→	cal.	6
		77K	70→	cal. (平均值)	6
Pd	膜	RT	67→	cal.	4

续表

Pt	膜	RT	67~72	TD原子化	4
	丝	298K	58	TD(一级)	17
	丝	RT	54(β_1)	TD(一级)	18
			39(β_2)	cal.	18
Re	膜	RT	175	TD	10
	丝	RT	≤ 92	TD	19
	丝	1600~2200K	127	TD	12
	丝	RT	127	cal.	20
Rh	膜	RT	120	cal.	4
Si	膜	RT	218	cal.	10
Ta	膜	RT	212→	cal.	4
Ti	膜	RT	236→	cal.	4
W	膜	RT	183	cal.	6
	膜	RT	194	cal.	4
	丝	303K	139	cal.	21
	膜	77K	184	cal.	6
	膜	90K	184	cal.	6
	带	RT	58	TD	22
			106	TD	
	尖	RT	92~115	FEM	23
	带	RT	139	TD(原子脱附)	24
			97	氧化物蒸发	
	丝	RT	76.1	二个状态	19
		110.7			
丝	2000~2156K	135	TD, FEM	25	
丝	RT	161	TD	12	
带	200~2700K	145	$\theta=0$ TD		
		83	$\theta=1$ TD	26	

α : 参看表 6. A1. 的缩写说明。

表 6. B1 H₂在单晶表面上的吸附热^a

金 属	温 度	$\Delta H_{\text{吸}}$ (kcal·mol ⁻¹)	技 术	参 考 文 献
Cu(311)	251—297K	9.3→9.2→9.9	IR 等容	86
Ge(111)	?	18.5±2.3	TD	32
Mo(100)	78K	16(β_1)		
		20(β_2)	TD	87
		27(β_3)		
(110)	78K	28±(β_1)	TD	88
		34±(β_2)		
Ni(100)	RT	23.1	TD	89
(110)	298—315K	19.5(α)	等容TD	90
	299—345K	29.5(β)	等温TD	
(110)	282K	20.3(low θ)	等温TD	91
(110)	333—400K	27.7	等容TD	92
(111)	RT	21.4±1	等温	93, 47
		22.7±1	TD	
(100)	RT	23.0(β_1, β_2)	等容	94
(110)		21.5(β_1, β_2)		
(111)		23.0(β_1, β_2)		
(110)	RT	23.5	TD(二个状态)	95
Pd(110)	RT	24.4	等容($\theta=0$)	96
(110)		22.8		
(111)		20.8		
(111)	[Pb(S)] ⁹			
	(111)×(111)]	23.8		
Pt(100)	RT	15~16	TD	97
(111)	RT	18	分子的	98
		31	离解的TD	
(111)	150K	9.5(β_1)	等温	99
(111)	RT	15~20		
		30~32	TD	100
Ta(110)	RT	10	est	101
W(100)	78K	26.3(β_1)	H ₂ , TD	102
		26.6(β_1)	D ₂ , TD	
		32.3(β_2)	H ₂ , TD	

续表

			32.6(β_2)	D ₂ , TD	
(110)	78K		27.0±1(β_1)	TD	103
			32.7(β_2)		
(111)			14.1(β_1)		
			21.7(β_2)		
			30.4(β_3)		
			36.6(β_4)		
			6~11(γ)		
(211)	110K		16(β_1)	TD	104
			35(β_2)		
(211)	78, 300K		43	FEM	72
(100)	78K		28(β_1)	TD	87
			32(β_2)		
(110)	180—220K		65—82(无限制)	FEM	60
			60(限制)		

a: 参看表 6. A1 的缩写说明。

表 6. B2 H₂ 在多晶表面上的吸附热^a

金属	形态	温 度	ΔH_{ad} (kcal·mol ⁻¹)	技 术	参 考 文 献
Co		RT	24.1($\theta \rightarrow 0$)	cal.	42
Cr	膜	RT	45.0	cal.	43
Cu	丝	250—400K	43.5(计算值)	TD	44
	膜	242—337K	9.6—11.9	功函	45
	膜		8~12	功函	46
Fe	膜	RT	32	cal.	43
	膜	90K	32	cal.	113
	膜	77或90K	27.5→	cal.	48, 14
	膜	306—583K	~16(9.3~21.7)	等容 ($\theta=0.8$)	49
	丝	RT	20	TD	50
Ir	丝	100, 300K	24	TD	51
	丝	RT	26.1($\theta \rightarrow 0$)		42
Mn	膜	78, 193, 295K	12.0	TD	52
	膜	298K	17.1	等温	53

续表

Mo	膜	293K	40	cal. ($\theta=0$)	54
	膜	77—373	34	等容($\theta=0.45$)	55
	丝	300—1000K	~ 7 (估计 $\theta=0.6$)	TD	81
Ni	膜	RT	25.5	cal.	56
	膜	294K	28	cal.	54, 57
	膜	RT	11—38.4	cal.	15
	膜	RT	30.0	cal.	14
	膜	RT	31.0	cal.	43
	盘	$\sim 273K$	30	cal. 等容	134
	膜	77, 273K	18.0 \rightarrow	cal($\theta=0\rightarrow\sim 0.8$)	58, 59
		77K	18		
		273K	18 \rightarrow		
	尖	4.2K	68—72	FEM	60
	尖	345—357K	46 ± 4	FEM(低 θ)	61
	膜	RT	31.5(外推)	等容($\theta=0$)	62
	膜	273K	20	等容($\theta=0.9$)	63
	膜	RT	23—10	等容($\theta=0.8$)	64
	膜	RT	16.0($\theta=0.1, 0.75$) 15.0($\theta=0.5$)	2 states 二个态态	65
丝	86K	38.2		66	
	279K	52.6	cal.		
膜	90K	30	cal.	113	
	296K	31			
Pd	丝	200K	22(β_1) 25(β_2) 35(β_3) 13~14(α)	TD	67
	膜	RT	28	cal.	43
	膜	278—295K	8(γ) 12(β_1) 21(β_2)	TD	68
	尖	4.2—320K	16	FEM	69
Pt	膜	278—295K	8(γ) 12(β_1) 21(β_2)	TD	68
	尖	4.2—320K	16	FEM	69
	管	140—600K	16 $\sim < 5$	TD等容	70
	丝	300K	26.0(β)	TD	71
	尖	83—293K	15	功函	194

续表

Re	带	RT	27.5(一级) 67(二级)	TD	73
Rh	膜	RT	28	cal.	43
	丝	100,300K	18	TD	51
Ta	膜	300K	30	cal.	113
	膜	RT	45	cal.	43
	丝	RT	82	TD	74
Ti	膜	273K	39 (39~22)	cal.	75
	膜	77K	27.5(27.5~<10)	cal.	76
W	膜	RT	45	cal.	43, 14
	膜	RT	46.5	cal.	56
	膜	294K	52	cal.	57
	丝	79K	45	cal.	77
	丝	RT	28	cal.	78
	膜	90K	35→	cal.	56
	膜	195	42	cal.	56
	丝	77K	31	TD等温	79
	丝		36	TD	80
	丝	300—1000K	~7(估计 $\theta=0.6$)	TD	81
	丝		35	TD	82
	丝	RT	25.5, 29.0	TD	83
	尖	78, 300K	20—46, 15—20 8—14 6—10	FEM 4个状态	72
	丝	100, 300K	35	TD	51
	尖	4.2K	64	FEM(低 θ)	60, 84
	尖	4.2K	6	TD(110边界)	84
	膜	90—273K	42	等容	85
	丝	300K	15	TD等容($\theta=0.7$)	79
	丝	77K	31	等容($\theta=0\uparrow$)	79
		RT	45.9(cal.) } $\theta\rightarrow 0$ 44.0(ob.) }	—	42

a: 参看表 6. A1 的缩写说明。

表 6. C1 CO在单晶表面上的吸附热^a

金 属	温 度	$\Delta H_{\text{吸}}$ (kcal·mol ⁻¹)	技 术	参 考 文 献
Ag(111)	66—123K	6.5, 4.3	等温、等容	132
Co(0001)	300K	4.2	TD	133
		16.8		
		47.0		
Cu (100)	77K	14.5	等容	135
(100)	77—300K	16.6, $\theta=0$	等容	136
		11.5, $\theta=0.5$	等容	136
(311)	77—300K	14.6 -10.8	等压	137
Ir (110)	RT	37(平均值)	TD	138
(111)	RT 和低于RT	35±1	等温 $\theta=0.33$	139
(111)	RT	45	$\theta<0.33$ TD	140
(111)	RT	39±3	$\theta=0.33$ TD	140
(111)	RT	43.9	$\theta<0.3$ TD	141
Ni (100)	350K	30.0	等温	136
(110)	300K	3.9, 13.8, 45.7	TD	133
(100)	200, 298K	26.1	痕迹等温	142
(110)	RT	3.9, $E_1(\alpha)$, 45.7, $E_1(\beta)$ 13.8 E_2 (中间的)	TD	125
(110)	182, 298, 287K	25.3	痕迹等温	142
(110)	RT	25	$\theta>0.7$ 等温	143
		~30	$\theta<0.7$ 等温	
(110)	128—300K	25.4	TD等容	144
		30.0		
(110)	RT	22.5	TD	145
		26.4		
		33±1	弛豫	146
		32.7	TD	147
(111)	RT	23.5	$\theta=0.33$ 等温TD	148
		26.5	$\theta=0$	
Mo(100)	RT	62±4	TD	149
		79±4		
		86±5		

续表

(100)	RT	65.7	TD	150
		70.3		
		74.7		
		77.3		
		81.6		
Nb(110)	300K	69		
		15		
		33.7	TD	133
		39.9		
		57.0		
		6.9		
Pd(100)	77K	35.7($\theta=0$)	等温, 等容	151
		27.7($\theta=0.5$)		
(100)	RT	36	LEED	152, 154
(110)	300K	4.8		
		9.0	TD	133
		45.2		
		55.3		
(100)		30	等温	36
(111)	RT	34→32	等温	153
(110)		30	等温	36
(110)	RT	41(5×2)	等温	155
		27(2×1)		
(111)		30	等温	36
Pt(100)	RT	32		156
(110)	RT	2.5(α)(饱和)	TD	157
		30.8(β)(饱和)	TD	
		31.8±0.9(→饱和)	等容	
(110)	333K	25.1	TD	158
		28.7	TD	158
		31.4		
Ru(100)	RT	29.6	$\theta \leq 0.6$	160
		22.2	$\theta > 0.6$	
		23.5	TD	
		28		

续表

(101)	353K	25.1, 28.2	TD	161
W (100)	300K	93±5(β_2)	TD	162
		74±4(β_2)		
		62±4(β_1)		
		57±4(β_1)		
		21±2(α)		
(100)	RT	27±4	TD	149
		57±4		
		64±4		
		82±5		
(110)	320K	6.8, 10, 10—25	等温 D	163
	1000—1100K	55(β_1) Arrhenius		
	—	69.5±3(β_1)		
	320K	9.5	逐步 D	163
	>1000K	40(β_1)		
	20—400K	66.0(β_2)		
(110)	300—1100K	30.7—23.1	TD($\theta \uparrow$)	164
(113)	300—1100K	37.6—27.7	TD($\theta \uparrow$)	164
(110)	4.2K	52(有边界)	FEM	60
		—90(无边界)		

α : 参看表 6. A1 的缩写说明。

表 6. C2 CO在多晶表面上的吸附热^c

金属	形态	温度	ΔH_{ads} (kcal·mol ⁻¹)	技术	参考文献
Ag	附载于 Al ₂ O ₃	303K	18~20	IR	105
	附载于 Al ₂ O ₃ 的膜	194.5, 209.5K	8.7	等温	106
		303K	18—20	IR	105
Co	膜	273K	47→	cal	107
		303K	18—20	IR	105
Cu	附载于 Al ₂ O ₃ 的膜	144.5, 209.5K	9.3	等温	106
		303K	18—20	IR	105
Fe	膜	273K	46	cal	107
	膜	RT	32	cal 等温	108

续表

	膜	77K	10	cal 等温	14	
	膜	90—306K	4—20	$\theta=0.8$	49	
Ge		RT	>26	TD	109	
Ir	附载于Al ₂ O ₃	303K	>50	IR	105	
Mn	膜	273K	78→	cal	107	
Mo	膜	273K	74→	cal	107	
	丝	RT	4.6	TD	110	
			20.3	物理的		
			65.7			
			30.4			
		1073K	74.7		痕量 TD	112
		1123K	78.6			
		1073, 1123K	83.2	痕量 TD	112	
		1073, 1123, 1173K	86.9			
		1123, 1173K	91.1			
		RT	35(α)			TD, ESD
	带	300K	20.3, 30.4,	TD	133	
	丝		65.7			
Nb	膜	273K	125	cal	107	
Ni	膜	273K	42→	cal	107	
	膜	RT	35→	cal	14	
	膜	RT	33	cal	15	
	膜	273K	25.0—30.1	cal	114	
			8.4—25	(diff)二个状态		
	膜	90K	35($\theta=0.74$)		115	
			→4.5($\theta-1$)			
	膜	RT	4.4(α)	TD	116	
			32(β)			
	片	RT	25	TD 痕量	117	
	丝	300K	6.5, 52.6	TD	138	
	膜	RT	24—17	等容	118	
Pd	附于Al ₂ O ₃ 膜上	273K	43→	cal	107	
		303K	≥38	IR	105	
Pt	附于Al ₂ O ₃	303K	≥44	IR	105	

续表

	尖	RT	32(低 θ)	FEM	72
	膜	273K	48 \rightarrow	cal	107
	箔	RT	$\theta=0-0.8$	TD(一级)	119
			$34\pm 2(28\pm 3)$		
			$\theta=0.8\sim 6$		
			$28\pm 2(19\pm 3)$		
			$\theta=6\sim 9$		
			$22\pm 2(9\pm 4)$		
	带	300K	32.27	TD	159
Re	丝	RT	36(α)	TD	120
			54(β)		
	丝	RT	50(α)	TD	121
			69.6(β)	四个状态	
	丝	RT	23.1(α_1)		
			27.7(α_2)		
			46.2(β_1)	TD交换	122
			55.3(β_2)		
			62.3(β_3)		
Rh	附于 Al_2O_3 上	273K	46 \rightarrow	cal	107
		303K	≥ 44	IR	105
Ta	膜	273K	134 \rightarrow	cal	107
Ti	膜	273K	153 \rightarrow	cal	107
W	丝	RT	53	TD	123
			75		
			100		
	丝	RT	20	TD	124
			75		
			100		
	丝	RT	18.7	TD	125
			51.7		
			67.6		
	丝	RT	77.5	TD	126
			29		
			59		

续表

		69.5		
丝	RT	75.5	TD	127
		23		
		63		
		77		
丝	300K	90	TD	133
		18.7, 51.7		
尖	20K	67.6, 77.5	FEM	128
		16	吸附热	
		44		
尖	78K	76	FEM	72
		29		
		52		
		70		
尖	4.2K	100	FEM	129
		36		
膜	RT	52		130
		14.8	cal ($\theta=0.72$)	
膜	RT		等温	130
丝	RT	8.0 ($\theta=0.34$)	cal等温	131
		3.6 ($\theta=1.02$)		
		13	TD	131
		30		
		89		
Zr 膜	273K	150→	cal	107

a: 参看表 6. A1 的缩写说明。

表6.D CO₂在多晶表面上的吸附热(形态,膜,室温)^[166]

金属	$\Delta H_{\text{吸}}$ (kcal·mol ⁻¹)	积分值	计算值
Co	37↓	35	29
Cr	115↓	81	—
Fe	67↓	61.5	46.5
Mn	63↓	53	85
Mo	107↓	89	92
Nb	162↓	132	168
Ni	54↓	44	28
Ta	182→	168	172
Ti	187↓	163	203
W	126→	109	155

表6.E1 N₂在多晶表面上的吸附热^a

金属	温度	$\Delta H_{\text{吸}}$ (kcal·mol ⁻¹)	技术	参考文献
Fe (100)	RT 以上	50—60(53)	等温TD	189
(111)	RT	50	等温TD	190
Ir (100)	80K	13—14(γ_2), 7—8(γ_1), 10~11(γ_2)	FEM	191
Mo(100)	78	9.7±1(γ) 87±3(β)	TD	87
(110)	78	81±3(β)	TD	93
W (100)	78	10.5(γ^-), 9.2(γ^+)	TD	192
	~1200—~1500K	78.0(β_2)		
(110)	100K	<9(γ)	TD	179
(100)	110K	~10, ~11(γ^+ , γ^-)	TD	
	300K	75(β)		
(111)	110K	~9(γ)	TD	179
	220K	16(α)		
	300K	~75(β)		
(110)	195, 300K	79(β)	TD	193
(110)	77, 300K	117.6	FEM	178

续表

(100)	78	9.2(γ) 10.5(γ) 80(β_2)	TD	87
(100)	78—300K	9—75	TD	179

a: 参看表6. A1的缩写说明.

表 6. E2 N_2 在多晶表面上的吸附热^a

金属	形态	温 度	$\Delta H_{\text{吸}}$ (kcal·mol ⁻¹)	技 术	参 考 文 献
Fe	膜	77K	10	cal	113
	膜	RT	70	cal	108
	膜	90K	5	cal	166
Ni	膜	78K	<7 6~10 9—14	TD	167
		77K	10	cal	113
		RT	>120	TD	168
Ir	丝	RT	58	TD	169
Mo	丝	RT	62.3(ξ), 71.5(ϵ)	TD	170
	丝	RT	69.2(ξ), 83.0(ϵ)	TD	195
	丝	RT	60.5±2	TD	171
	丝	RT	~80		168
	膜	78—300K	6—20	TD	172
Pd	膜	78K	<7 6~10 } 二个状态	TD	167
		RT	67.9—74.9(β)	TD	122
Re	丝	RT	66.9—73.8(β)	TD交换	122
	丝	300K	140→	cal	113
Ta	膜	RT	>120	TD	168
	丝	RT	92.2→80.7→115	cal	173
W	膜	RT	95→	cal	14
	带	196, 300, 473K	116	($\theta \rightarrow 0$)等容	174
	膜	195, 290K	14—24	(分子的)	176
	丝	RT	~80	TD	168
	尖	20, 77, 290K	153(Edes)	FEM	177

续表

	243K	81	TD	180	
	77,300K	154.5	FEM	178	
丝	~115K	~9	} (?)	TD	175
	<400K	~20			
	~100K	58—81	TD	181	
带/丝	RT	110/75	TD	182	
丝	<373K	diff95,150	TD	183	
带		92(des)	TD	23	
带		5.0($\theta=2.0$)			
	>RT	0.1($\theta=0\text{---}1.0$),	TD	184	
丝	RT	1.84(ϵ), 1.61(ζ), 18(α)	TD	185	
		93	TD	186	
丝	RT	80	} TD	187	
		82			
		89			
丝	RT	~45—60	TD	188	

α : 参看表6.A1的缩写说明。

1. F. Kelemen and A. Neda, Stud. Univ. Babes-Bolyai, Ser. Math, -Phys. 17, 11 (1972).
2. V.E. Ostrovskii and M.F. Temkin, Kinet. Katal. 7, 529 (1966).
3. W. Kollen and A.W. Czanderna, J. Colloid Interface Sci. 38, 152 (1972).
4. D. Brennan, D.O. Hayward, and B.M.W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A256, 81 (1960).
5. N.N. Dobrovolskii and V.E. Ostrovskii, Kinet. Catal. 12, 1324 (1972).
6. D. Brennan and M.J. Graham, Disc. Faraday Soc. 41, 95 (1966).
7. G.I. Murgulescu, G. Ilie, and M.I. Vass, Rev. Roum. Chem. 14, 1201 (1969).
8. J. Bagg and F.C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 51, 1071 (1955).

9. G. Wedler, *Z. Phys. Chem. (N.F.)* **27**, 388 (1961).
10. D. Brennan, D. O. Hayward, and B. M. W. Trapnell, *J. Phys. Chem. Solids* **14**, 117 (1960).
11. V. N. Ageev and N. I. Ionov, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **16** (10), 1742 (1972).
12. W. Greaves and R. E. Stickney, *Surf. Sci.* **11**, 395 (1968).
13. P. A. Redhead, *Can. J. Phys.* **42**, 886 (1964).
14. O. Beeck, *Adv. Catal.* **2**, 151 (1951).
15. D. F. Klemperer and F. S. Stone, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A243**, 375 (1957).
16. C. Wedler, *Z. Phys. Chem. (N.F.)* **24**, 73 (1960).
17. B. Weber, J. Fusy, and A. Cassuto, *J. Chim. Phys.* **66**, 708 (1969).
18. Y. K. Peng and P. T. Dawson, *Can. J. Chem.* **52**, 3507 (1974).
19. W. Weiershausen, *Ann. Phys. (Folge 7)* **15**, 150 (1965).
20. B. Weber, J. Fusy, and A. Cassuto, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **73**, 455 (1976).
21. J. K. Roberts, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A152**, 464 (1935).
22. J. A. Becker, E. J. Becker, and R. G. Brandes, *J. Appl. Phys.* **32**, 411 (1961).
23. J. A. Becker, *Adv. Catal.* **7**, 135 (1955).
24. Yu. G. Ptushinskii and B. A. Chuikhov, *Surf. Sci.* **6**, 42 (1967).
25. W. Engelmaier and R. E. Stickney, *Surf. Sci.* **11**, 370 (1968).
26. H.-W. Wassmuth, H. Werner, and A. K. Mazumdar, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 835 (1972).
27. H. A. Engelhardt and D. Menzel, *Surf. Sci.* **57**, 591 (1976).
28. G. Rovida, F. Ferroni, F. Maglietta, and F. Pratesi, in *Adsorption-Desorption Phenomena* (Proc. 2nd Int. Conf., April 1971), ed. F. Ricca, Academic Press, New York, 1972, p. 417.
29. G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta, and E. Ferroni, *J.*

- Vac. Sci. Technol. 9,796 (1972).
30. G. Rovida, F. Pratesi, M. Maglietta, and E. Ferroni, Surf. Sci. 43, 230 (1972).
 31. G. Ertl, Surf. Sci. 7, 309 (1967).
 32. Yu. I. Belyakov and T. N. Kompaniets, Sov. Phys. Tech. Phys. 17, 674 (1972).
 33. V. P. Ivanov et al. Surf. Sci. 61, 207 (1976).
 34. N. P. Vas'ko, Yu. G. Ptushinskii, and B. A. Chuikhov, Surf. Sci. 14, 448 (1968).
 35. G. Ertl and P. Rau, Surf. Sci. 15, 443 (1969).
 36. G. Ertl and J. Koch, in Proc. 5th Int. Congr. Catal. 1972 (publ. 1973). ed. J. W. Hightower, p. 968.
 37. G. Kneringer and F. P. Netzer, Surf. Sci. 49, 125 (1975).
 38. M. Bacal, J. L. Desplat, and T. Alleau, J. Vac. Sci. Technol. 9, 851 (1972).
 39. M. G. Wells and D. A. King, J. Phys. C7, 4053 (1974).
 40. C. Kohrt and R. Gomer, J. Chem. Phys. 52, 3283 (1970).
 41. Yu. P. Zingerman and V. A. Ishchuk, Sov. Phys. -Solid State 9, 623 (1967).
 42. J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, New York, 1975.
 43. O. Beeck, Rev. Mod. Phys. 17, 61 (1945).
 44. M. D. Malev, Sov. Phys. -Tech. Phys. 17, 2009 (1973).
 45. C. S. Alexander and J. Pritchard, J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 68, 202 (1972).
 46. J. Pritchard and F. C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 56, 540 (1960).
 47. J. Lapujoulade and K. S. Neil, J. Chem. Phys. 57, 3535 (1962).
 48. O. Beeck, W. A. Cole, and A. Wheeler, Disc. Faraday Soc. 8, 314 (1950).
 49. A. S. Porter and F. C. Tompkins, Proc. Roy. Soc. (Lond.)

- A217**, 544 (1953).
50. E. Chornet and R. W. Coughlin, *J. Catal.* **27**, 246 (1972); **28**, 414 (1973).
 51. V. J. Mimeault and R. S. Hansen, *J. Chem. Phys.* **45**, 2240 (1965).
 52. R. I. Bickley, M. W. Roberts, and W. C. Storey, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 2774 (1971).
 53. O. Beeck, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 118 (1950).
 54. S. Cerny, V. Ponec, and I. Hládek, *J. Catal.* **5**, 27 (1966).
 55. R. A. Pasicrnak and N. Endow, *J. Phys. Chem.* **70**, 4044 (1966).
 56. D. Brennan and F. H. Hayes, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 589 (1964).
 57. M. Wahba and C. Kemball, *Trans. Faraday Soc.* **49**, 1351 (1953).
 58. F. M. Brocker and G. Wedler, *Disc. Faraday Soc.* **41**, 87 (1966).
 59. G. Wedler and F. M. Brocker, *Surf. Sci.* **26**, 454 (1971).
California, Berkeley, 1971.
 60. R. Gomer, *Disc. J. Chem. Phys.* **27**, 1099 (1957).
 61. R. Wortman, R. Gomer, and R. Lundy, *J. Chem. Phys.* **27**, 1099 (1957).
 62. F. Sweet and E. Rideal, 2nd Proc. Int. Congr. Catal., Paris, 1960 (publ. 1961).
 63. P. M. Grundy and F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 218 (1957).
 64. C. M. Quinn and M. W. Roberts, *Trans. Faraday Soc.* **58**, 569 (1962).
 65. G. Wedler and G. Fisch, *Ber. Kernforschungsanlage Juehch* **1**, 215 (1972).
 66. D. D. Eley and P. R. Norton, *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* **314**, 319 (1969).

67. A. W. Aldag and I. D. Schmidt, *J. Catal.* **22**, 260 (1971).
68. J. J. Stephan, V. Ponce, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **37**, 81 (1975).
69. R. Lewis and R. Gomer, *Surf. Sci.* **17**, 333 (1969).
70. M. Procop and J. Völter, *Surf. Sci.* **33**, 69 (1972).
71. H. U. D. Wiesendanger, *J. Catal.* **2**, 538 (1963).
72. W. J. M. Rootsaert, L. L. va Reijen, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1**, 416 (1962).
73. R. Ducros, J. J. Ehrhardt, M. Alnot, and A. Cassuto, *Surf. Sci.* **55**, 509 (1976).
74. S. M. Ko and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **42**, 508 (1974).
75. G. Wedler and H. Strothenk, *Z. Phys. Chem. (N.F.)* **48**, 86 (1966).
76. G. Wedler and H. Strothenk, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **70**, 214 (1966).
77. J. K. Roberts, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A152**, 445 (1935).
78. J. K. Roberts and B. Whipp, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **30**, 376 (1936).
79. T. W. Hickmott, *J. Chem. Phys.* **32**, 810 (1960).
80. Yu. G. Ptushinskii and B. A. Chuikhov, *Kinet, Catal.* **5**, 444 (1964).
81. G. E. Moore and F. C. Unterwald, *J. Chem. Phys.* **40**(9), 2626 (1964).
82. R. Hansen, *Exptl. Method of Cat. React.*, ed. R. B. Anderson. Academic Press, New York, 1968.
83. L. J. Rigby, *Can. J. Phys.* **43**, 1020 (1965).
84. R. Gomer, R. Wortman, and R. Lundy, *J. Chem. Phys.* **26**, 1147 (1957).
85. E. K. Rideal and B. M. W. Trapnell, *J. Chem. Phys.* **47**, 126 (1950).
86. J. Pritchard, T. Catterick, and R. K. Gupta, *Surf. Sci.* **53**, 1 (1975).

67. H. R. Han and L. D. Schmidt, *J. Phys. Chem.* **75**, 227 (1971).
68. M. Mahning and L. D. Schmidt, *Z Phys. Chem. (N. F.)* **80**, 71 (1971).
69. J. Lapujoulade and K. S. Neil, *Surf. Sci.* **35**, 288 (1973).
90. G. Ertl and D. Köppers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **75**, 1017 (1971).
91. J. Lapujoulade and K. S. Neil, *J. Chim Phys. Phys.-Chim. Biol.* **70**, 798 (1973); *C.R. Acad. Sci. Paris*, **C274**, 2125 (1972).
92. L. H. Germer and A. U. MacRae, *J. Chem. Phys.* **37**, 1382 (1962).
93. J. Lapujoulade and K. S. Neil, *C.R. Acad. Sci. Paris* **C274**, 2125 (1972).
94. K. Christmann, O. Schober, G. Ertl, and M. Neumann, *J. Chem. Phys.* **60**, 4528 (1974).
95. J. McCarty, J. Falcona, and R. J. Madix, *J. Catal.* **30**, 235 (1973).
96. H. Conrad, G. Ertl, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **41**, 435 (1974).
97. F. P. Netzer and G. Kneringer, *Surf. Sci.* **51**, 526 (1975).
98. W. H. Weinberg, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 89 (1973); V. A. Lampton, Ph.D. thesis, University of California, Berkeley, 1971.
99. K. Christmann, G. Ertl, and T. Pignet, *Surf. Sci.* **54**, 365 (1976).
100. W. H. Weinberg, D. R. Monroe, V. Lampton, and R. P. Merrill, *J. Vac. Sci. Technol.* **14**, 444 (1977).
101. D. L. Fehrs and R. E. Stickney, *Surf. Sci.* **8**, 267 (1967).
102. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **51**, 5352 (1969); P. J. Estrup and J. Anderson, *J. Chem. Phys.* **45**, 2254 (1966).
103. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **54**, 4775

- (1971); K. J. Matysik, *Surf. Sci.* **29**, 324 (1972).
104. R. R. Rye, B. D. Barford, and P. G. Cartier, *J. Chem. Phys.* **59**, 1693 (1973).
 105. N. N. Kartaradage and N. P. Sokolova, *Dokl. Phys. Chem. (Proc. Acad. Sci. USSR, Phys, Chem. Sect.)* **172**, 39 (1967).
 106. B. M. W. Trapnell, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A218**, 566 (1953).
 107. D. Brennan and F. M. Hayes, *Phil. Trans. Roy. Soc. (Lond.)* **A258**, 347 (1965).
 108. J. Bagg and F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 107 (1955).
 109. Ch, Kleint and W. Moldenhauer, *Trans. 3rd Int. Vac. Congr., Stuttgart, 1965 (publ. 1966)*.
 110. D. A. Degras and J. Lecante, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **64**, 405 (1967).
 111. P. A. Redhead, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 166 (1964).
 112. A. D. Crowell and L. D. Matthews, *Surf. Sci.* **7**, 79 (1967).
 113. O. Beeck, W. A. Cole, and W. Wheeler, *Disc. Faraday Soc.* **8**, 314 (1950).
 114. G. Wedler and G. Schroll, *Z. Phys. Chem. (N.F.)* **85**, 216 (1973).
 115. M. McD. Baker and E. K. Rideal, *Trans. Faraday Soc.* **51**, 1597 (1955).
 116. N. Nayasaki, J. Watanabe, and K. Kawasaki, *Denki. Gijutsu Sogo. Kenkyujo, Ih.* **36**, 1576 (1960).
 117. A. D. Crowell, *J. Chem. Phys.* **32**, 1576 (1960).
 118. A. M. Hogan and D. A. King, in *The Structure and Chemistry of Solids*, ed. G. A. Somorjai, 57-1, Wiley, New York, 1969.
 119. Y. Nishiyama and H. Wise, *J. Catal.* **32**, 50 (1974); P. A. Redhead, *Vacuum* **12**, 203 (1962).
 120. R. P. H. Casser, R. Thwaites, and J. Wilkinson, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 195 (1967).
 121. M. Alnot, J. J. Ehrhardt, J. Fusy, and A. Cassuto, *Surf.*

- Sci. 46, 81 (1974).
122. J. T. Yates, Jr., and T. E. Maddy, J. Chem. Phys. 51, 334 (1969).
 123. G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 36, 1171 (1962).
 124. G. Ehrlich, J. Chem. Phys. 34, 39 (1961).
 125. D. A. Degras, Nuovo Cimento, Suppl. 5, 408 (1967).
 126. P. A. Redhead, Trans. Faraday Soc. 57, 641 (1961).
 127. L. J. Rigby, Can. J. Phys. 42, 1256 (1964); 43, 532 (1964).
 128. L. W. Swanson and R. Comer, J. Chem. Phys. 39, 2813 (1963).
 129. R. Klein, J. Chem. Phys. 31, 1306 (1959).
 130. E. K. Rideal and B. M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A205, 409 (1951).
 131. Yu. K. Ustinov, V. N. Ageev, and N. I. Ionov, Sov. Phys. -Tech. Phys. 10, 851 (1965).
 132. G. McElhiney, H. Papp, and J. Pritchard, Surf. Sci. 54, 617 (1976).
 133. D. A. Degras, Nuovo Cimento. Suppl. 5, 420 (1967).
 134. J. Lapujoulade, Nuovo Cimento, Suppl. 5, 433 (1967).
 135. M. A. Chesters, J. Pritchard, and M. L. Sims, in *Adsorption-Desorption Phenomena* (Proc. 2nd Int. Conf., April 1971), ed. F. Ricca, Academic Press, New York, 1972.
 136. J. C. Tracy, J. Chem. Phys. 56, 2736, 2748 (1972).
 137. H. Papp and J. Pritchard, Surf. Sci. 53, 371 (1975).
 138. J. E. Demuth and T. N. Rhodin, Surf. Sci. 45, 249 (1974); K. Christmann and G. Ertl, Z. Naturforsch. 28A, 1144 (1973).
 139. C. M. Comrie and W. H. Weinberg, J. Chem. Phys. 64, 250 (1976).
 140. D. I. Hagen, B. E. Nieuwenhuys, G. Rovida, and G. A. Somorjai, Surf. Sci. 57, 632 (1976); 59, 177 (1976).
 141. V. N. Ageev and N. I. Ionov, Kinet. Catal. 14, 592 (1973).

142. K. Kleier, A. C. Zettlemoyer, and H. Leidheiser, Jr., *J. Chem. Phys.* **52**, 589 (1970).
143. H. H. Madden, J. Koppers, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **58**, 3401 (1973).
144. T. N. Taylor and P. J. Estrup, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 26 (1973).
145. J. M. McCarty and R. J. Madix, *Surf. Sci.* **54**, 121 (1976).
146. C. R. Helms and R. J. Madix, *Surf. Sci.* **52**, 677 (1975).
147. J. L. Falconer and R. J. Madix, *Surf. Sci.* **48**, 393 (1975).
148. K. Christmann, O. Schober, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **60**, 4719 (1974).
149. K. Christmann, O. Schober, and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **60**, 184 (1974).
150. L. D. Mattew, *Surf. Sci.* **24**, 248 (1971).
151. J. C. Tracy and P. W. Palmberg, *J. Chem. Phys.* **51**, 4852 (1969).
152. H. Conrad, G. Ertl, and E. E. Latta, *Surf. Sci.* **43**, 462 (1974).
153. G. Ertl and J. Koch, *Z. Naturforsch.* **25A**, 1906 (1970); G. Ertl and J. Koch, in *Adsorption and Desorption Phenomena* (Proc. 2nd Int. Coni., April 1971), ed. F. Ricca, Academic Press, New York, 1972, p. 345.
154. G. Ertl and J. Koch, *Z. Phys. Chem. (N.F.)* **69**, 323 (1970).
155. G. Ertl and P. Rau, *Surf. Sci.* **15**, 443 (1969).
156. R. Lewis and R. Gomer, *Nuovo Cimento* **5**, 506 (1967).
157. C. M. Comrie and R. M. Lambert, *J. Chem. Soc. Faraday* **172**, 1659 (1976).
158. H. P. Bonzel and R. Ku, *J. Chem. Phys.* **58**, 4617 (1973).
159. R. A. Shigeishi and D. A. King, *Surf. Sci.* **58**, 379 (1976).
160. I. E. Madey and D. Menzel, 2nd Int. Conf. Solid Surf., 1974 (publ. 1974), eds. H. Kumagai and T. Toya, pp. 229,

161. P. D. Reed C. M. Comrie, and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **59**, 33 (1976).
162. L. R. Clavenna and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **33**, 11(1972).
163. C. Kohrt and R. Gomer, *Surf. Sci.* **24**, 77 (1971); **40**, 71 (1973).
164. V. S. Ageikin and Yu. G. Ptushinskii, *Sov. Phys. -Solid State* **10**, 1698 (1969).
165. D. Brennan and D. O. Hayward, *Phil. Trans. Roy. Soc. (Lond.)* **A258**, 375 (1965).
166. G. Wedler, D. Borgmann, and K.-P. Ceuss. *Surf. Sci.* **47**, 592 (1975).
167. D. A. King, *Surf. Sci.* **9**, 375 (1968).
168. S. M. Ko and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **42**, 508 (1974).
169. V. J. Mimeault and R. S. Hanson, *J. Phys. Chem.* **70**, 3001 (1966).
170. T. Oguri, *J. Phys. Soc. Jap.* **19**, 77 (1964).
171. A. A. Parry and J. A. Pryde, *Br. J. Appl. Phys.* **18**, 329 (1967).
172. D. A. King and F. C. Tompkins, *Trans. Faraday Soc.* **64**, 496 (1968).
173. P. Kisliuk, *J. Chem. Phys.* **31**, 1605 (1959).
174. P. Kisliuk, *J. Chem. Phys.* **30**, 174 (1959).
175. G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **34**, 29 (1961).
176. D. O. Hayward, D. A. King, and F. C. Tompkins, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A297**, 305 (1967).
177. G. Ehrlich and F. G. Hudda, *J. Chem. Phys.* **32**, 942 (1960).
178. G. Ehrlich and F. G. Hudda. *J. Chem. Phys.* **36**, 3233 (1962).
179. T. A. Delchar and G. Ehrlich, *J. Chem, Phys.* **42**, 2686 (1968).

180. G. Ehrlich. *Adv. Catal.* **14**, 255 (1963); *J. Chem. Phys.* **36**, 1171 (1962).
181. T. W. Hickmott and G. Ehrlich, *J. Phys. Chem. Solids* **5**, 47 (1958).
182. G. Ehrlich and T. W. Hickmott, *J. Chem. Phys.* **26**, 219 (1957).
183. G. Ehrlich, *J. Phys. Chem.* **60**, 1388 (1956); O. Beeck, *Adv. Catal.* **2**, 151 (1950).
184. J. A. Becker and C. D. Hartman, *J. Phys. Chem.* **153**, 159 (1953).
185. T. Oguri, *J. Phys. Soc. Jap.* **18**, 1280 (1963).
186. M. P. Hill, S. M. A. Lecchini, and B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 229 (1966).
187. T. E. Madey and J. T. Yates, Jr., *J. Chem. Phys.* **44**, 1675 (1966).
188. H. F. Winters and D. E. Horne, *Surf. Sci.* **24**, 587 (1971).
189. G. Ertl, M. Grunze, and M. Weiss, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 314 (1976).
190. G. Ertl, M. Grunze, and M. Weiss, private communication.
191. B. E. Nieuwenhuys, D. Th. Meijer, and W. M. H. Sachtler, *Surf. Sci.* **40**, 125 (1973).
192. L. R. Clavenna and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **22**, 365 (1970).
193. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **26**, 286 (1971).
194. J. C. P. Mignolet, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* **54**, 19 (1957).
195. T. Oguri, *J. Phys. Soc. Jap.* **18**, 1280 (1963).

(崔湘浩 译)

第七章 气体-表面相互作用过程的 能量转移

§ 7.1 引言

即使最简单的气体-表面相互作用过程也是由有关的原子或分子同表面碰撞所开始的几个步骤组成。当气体物种接近表面时,就产生一种吸引势能,其范围依赖于碰撞粒子的电子和原子结构。相互作用的强度变化与碰撞粒子间距的倒数成正比^[1](例如,具有相反电荷的有关气体离子和表面离子之间的相互作用),因此这是长程作用。也可以是较更短程的相互作用,它同距离的三次方或六次方成反比。一部分入射的气体原子被捕获在这一吸引势阱中,一旦它们被捕获就能依靠扩散作用沿表面运动。在一给定的表面位置上如果有足够的能量给予吸附物种去克服这种表面吸引力,则此吸附物种就能从表面脱附。

在吸附的气体原子与表面碰撞过程中,它同表面原子的振动模式(V_s)交换动能或平动能(T)。发生于这种情况的能量转移类型称之为 $T-V_s$ 能量交换。在气体分子与表面碰撞的过程中,它们可能和正在振动的表面原子交换(包括转动能(R),或者振动能(V)的内部能量。在这种情况下,也存在 $R-V_s$ 和 $V-V_s$ 能量转移过程。图 7.1 用图解方式描述了各种能量转移过程。

为了解气体-表面相互作用的动态学,其基本任务是确定在气体和表面原子之间通过不同的能量转移途径交换了多少能量。用测定吸附原子或分子在表面上那些能够成键的各种表面位置上

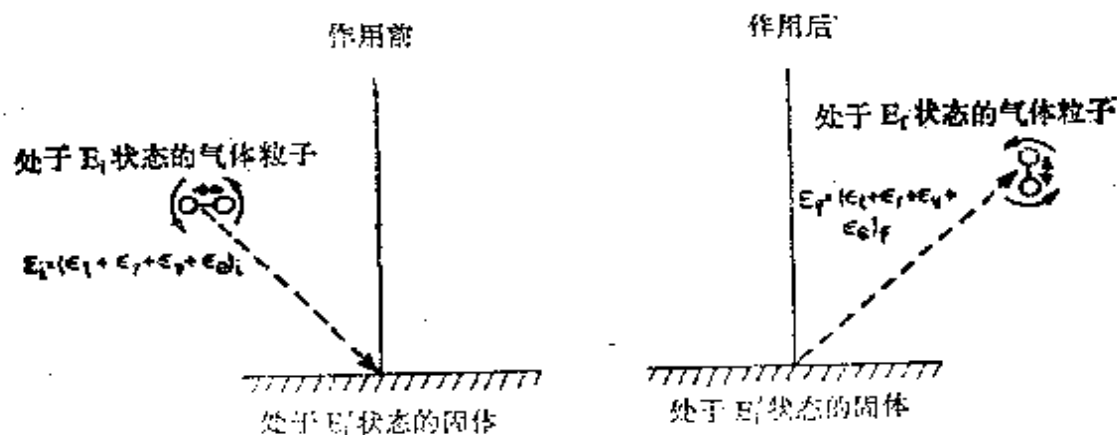


图 7.1 气体-表面相互作用能量转移图

E_i 和 E_f 表示初始和最终能态。对气体分子它们是平动能 (E_t), 转动能 (E_r), 振动能 (E_v) 和电子能 (E_e) 之和

的保留时间, 就能确定能量转移与保留时间的依赖关系和表面结构。最后, 为了完整描述气体-表面能量转移过程, 我们希望了解吸附、表面迁移和脱附的每个基元表面步骤的动力学参数, 速率常数、活化能和指前因子。

分子束的表面散射, 或许是研究气体-表面碰撞动力学最有力的方法。该法示于图 2.26。用一束精确调准的分子束撞击表面, 用质谱仪检测脱附的物种。用具有隙缝的圆盘遮截入射束, 使入射束以 ω 的频率遮截。由于这些分子长的飞行时间和在固体表面上有限的保留时间, 所以到达检测器的分子落后于一个以相同频率 ω 遮截的参考光信号。从相位移 (ϕ) 可以计算出分子的飞行时间。例如, 假定 $\phi = 36^\circ$, $\omega = 10^3 \text{ Hz}$, 则飞行时间 $\tau = \phi / 360\omega = 10^{-4}$ 秒。如果有理由确信表面保留时间短得多 (例如, 表面原子的振动时间约为 10^{-12} 秒), 则也可以由行程 (d) 的数据得到分子束的平均速度。对于 $d = 10 \text{ cm}$, $\bar{u} = (d/\tau) = 10^5 \text{ cm/s}$, 用质谱仪绕样品旋转的办法可以测得散射分子的角分布^[2]。我们也常常希望知道与碰撞前性质无关的散射后的分子速率。在这种情况下, 用另外一个旋转的圆盘截束器间歇遮截散射的分子, 用检测器可测

量^[3]散射分子的飞行时间。因此被检测过速率的那些分子在遮蔽之前离开了表面。它们的飞行时间反映了它们在表面上能量转移过程中所获得的速度。利用适当的相关截束器(Correlation chopper)，不仅可以检测平均飞行时间(或平均速度)，而且也能够检测分子束的速度分布。利用测量入射以及散射分子的速度分布和散射分子的角分布，便可以完整地描述气体-表面散射过程的动态学。

散射分子的角分布通常用到达每个检测器立体角的分子强度(通量或数值密度)对散射角(θ)作图来表示,而散射角通常是相对表面法线方向测量的。这种作图称之为直线作图^[4]。在某一给定散射角的速度分布可用达到给定速度的分子强度 $I(u)$ 作为速度的函数作图来表示。角分布和速度测量两者都能提供关于气体和表面原子之间能量交换的重要信息。图 7.2 表示气体和表面相互作用两种极限情况下的角分布: 镜面散射和余弦散射。横坐标上的箭头表示入射角。当大多数分子的人射角和散射角相同时, 就

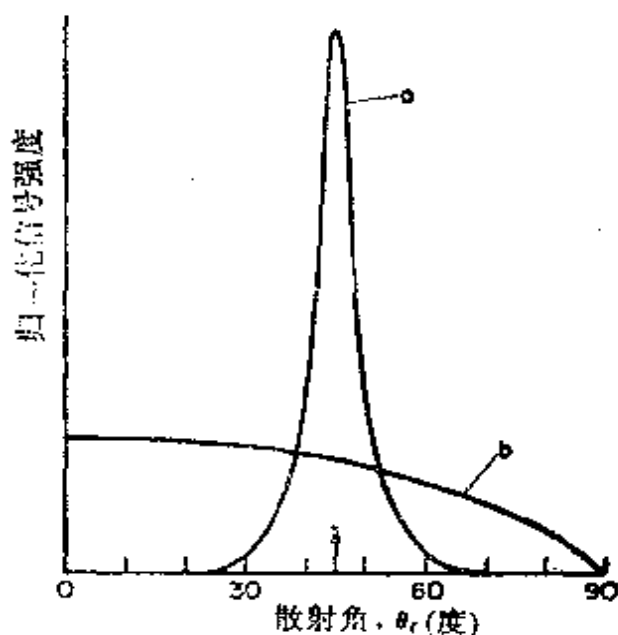


图 7.2 直线作图表示 (a) 镜面散射; (b) 散射束的余弦角分布。箭头表示入射角。

是镜面散射的情况。在这种情况下，入射分子和表面之间通常几乎或者根本不发生能量转移。当散射强度随表面法线的 $\cos\theta$ 减小时，就是余弦散射分布的情况^[5]。这种类型的角分布预期是完全热适应的(即分子以同固体温度相同的动力学“温度”或速度分布进行脱附)，并认为可以反映完全能量适应。当然，直接测量散射分子速度分布可以帮助我们证实动能转移的程度。例如，图7.3示出从热氧化的钨表面上散射氧分子的速度分布。由速度分布数据清楚地看出，散射分子的动能比相应的固体表面温度下的分子动能低的多，这就表明 $T-V$ 能量转移相当差。

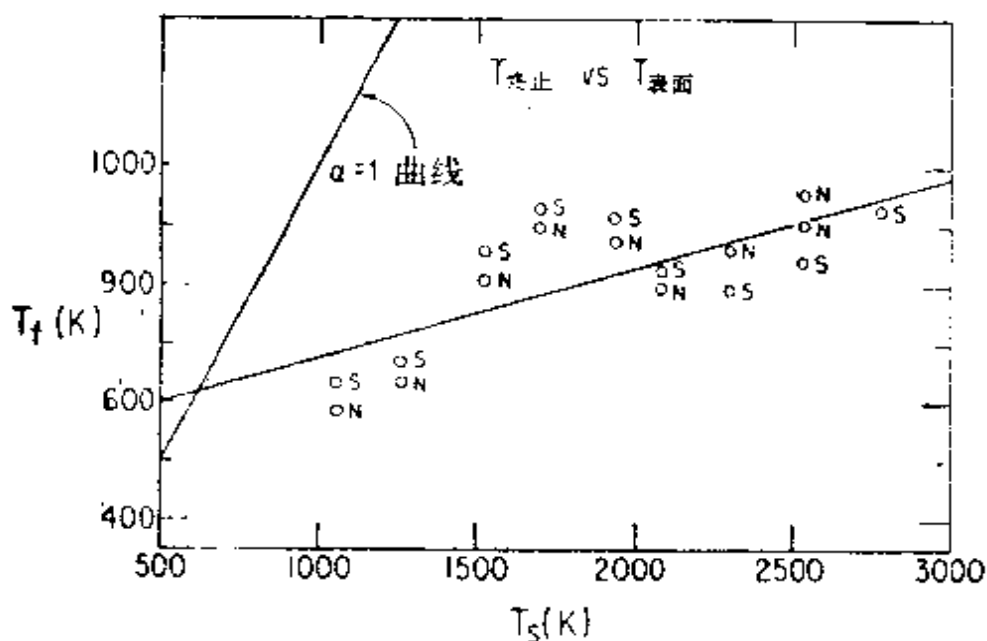


图 7.3 适应于 O_2 速度分布的散射 O_2 分子束的平均温度 T_f ，作为在镜面角 $[S \approx (45^\circ)]$ 和表面法线 (N) 方向上检测的钨表面温度 (T_s) 的函数。对预期完全热适应 ($\alpha=1$) 的曲线也绘在图中。(引自 D. Auerbach 等人的工作, 文献[9a])

Comasa^[5]曾指出，在分子束表面散射实验中脱附分子通常只是所有吸附表面的分子中的一部分。某些分子进行镜面衍射或散射时并无能量适应关系。而有些分子则发生部分能量转移，这是由于存在着导致低“粘着几率”的吸附势垒。利用细致平衡(deta-

iled balancing),即在这个平衡条件下,吸附部分分子的角分布与脱附部分分子的角分布相同。这表明,脱附分子一般不服从余弦定律或者是呈现相应于表面温度的 Maxwell 分布。应该注意,仅仅在平衡时,离开表面的分子集合才必定服从余弦角分布和 Maxwell 速度分布。

目前,关于在气体-表面相互作用中能量转移的本质,大部分信息都是由测量角分布得来的。这是由于与测量速度分布的实验是相当困难的(信噪比差)。我们将主要借助研究角分布来讨论我们目前所了解的气体-表面的能量转移。然而,在一些实验室中测量散射分子速度分布的工作正获得某些进展。无疑,在不久的将来,速度分布的测量工作将会大大地增加。在这些实验中,通常改变的某些实验参数为:表面温度(T_s);入射气体的动力学温度(T_g) (其中 T_g 定义为^[5] $T_g = mu^2/4R$, m 为该分子束中分子的分子量);入射分子束的角度(θ)和强度(I)以及原子的表面结构和表面组成。所获得的数据包括作为角度函数的散射分子强度(I) [分子束强度通常归一化到入射分子束强度(I_0)]和散射分子的相位移(Φ)。通常把 I/I_0 和 Φ 这两者都作为表面温度和各种遮截频率($\omega=1$ 到 10^8 Hz)的函数进行测量。遮截频率越高,作为 T_s 和 θ 的函数而被分析的分子保留时间就越短。大多数快脱附或慢脱附的分子在很低的遮截频率($\omega=1$ Hz)时可被检测到,而且这些实验结果反映了接近定态的条件。

在分子束表面散射技术的应用出现之前,人们习惯于从热适应系数 α_T 的测量得到气体-表面碰撞过程中有关能量转移效应的信息。 α_T 的定义为: $\alpha_T = (T_g - T_{g'}) / (T_g - T_s)$, 其中 T_g 和 $T_{g'}$ 分别为入射和脱附原子的动力学温度,而 T_s 是表面温度^[7]。 T_g 是在热平衡时测量的气源温度;这个温度可以直接测定气体平均速度(u)。当导入气体时,可用精确地测定表面温度变化来测量能量

转移的程度。如果 $T_s = T_g$, 热适应系数为 1; 如果 T_g 接近 T_s , 则热适应系数很小。

在我们评述已知关于气体-表面相互作用势和吸附, 表面扩散以及脱附的一些基元表面步骤的动力学参数之前, 先分别讨论对各种能量转移过程 $T-V_s$, $R-V_s$ 和 $V-V_s$ 的性质有用的信息。

§ 7.2 $T-V_s$ 能量转移

现有的实验数据表明当原子在洁净有序晶面近于 300 K 散射时, 能量转移是不好的^[6]。Siekhaus 等人^[8]监测了从石墨表面散射的惰性气体原子的平均速度与样品(即石墨表面)温度的函数关系。其结果表示在图 7.4。当表面温度增加时, 可以预料如果 $T-V_s$,

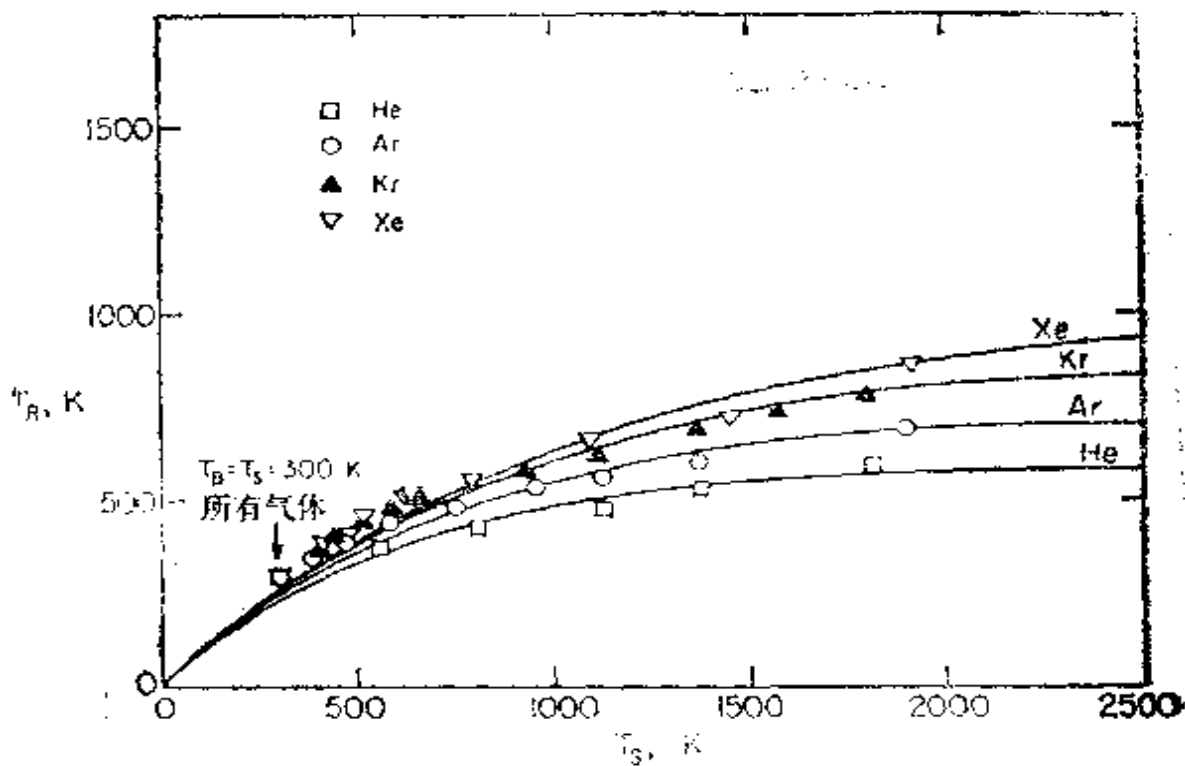


图 7.4 He, Ar, Kr 和 Xe 散射分子束的平均温度 (T_R) 作为石墨表面温度 (T_s) 的函数 (引自 W. Seikhaus 等人工作, 文献[8])

能量适应良好,其反射束的动力学温度应有相应的增加。然而,并没有发现这种情况。表面温度变化很大而反射气体的速度几乎不变,这就表明 $T-V$ 能量转移的确很不好。在氧分子从氧化的钨表面散射过程中,得到了类似的结果^[9a]。从表面散射回来的没有解离的分子,没有从热的表面原子上吸收大量的热能(图 7.3)。

最近测量的从镍表面脱附 D_2 分子的平均动能的结果表明存在某种密切的角依赖关系^[9b]。这些 D_2 分子是由通过镍样品扩散的原子相复合产生的。在前进方向和表面法线方向上,角通量分布都是尖峰。脱附分子的平均动力学温度($\langle E \rangle / 2k$)比表面温度(T_s)高 700 K。然而,在掠射角方向上,平均动力学温度比 T_s 低 400 K。 T_s 保持在 1143K。为了解释上述结果,提出了一个假定分子遇到具有空穴势垒的简单模型^[9c]。

关于 $T-V$ 能量转移现有的大部分结果都是从角分布的测量推断出来的。可根据 I 对 θ 散射分布的形状以及它作为表面温度和入射角度的函数的行为,将气体原子和表面间能量交换的程度进行分类。Merrill 等人发现对于从 Pt、W 和 Ag 上散射的惰性气体,可用某种无量纲的吸引势井深度来计算能量转移多少^[10],他们能够区分非弹性和捕获的相互作用。不集中在镜面角的低强度的散射分布是非弹性相互作用产生的。以捕获为主的相互作用的特征是在平面法线附近具有最大强度的一个很宽的范围分布,这可能是由于所捕获的从表面发射的粒子在表面法线方向具有极大值的余弦分布所作的重大贡献。一般地说,从洁净金属表面散射的惰性气体角分布的特点是介于纯镜面分布和余弦角分布之间,这就表明在以上研究的所有情况下,能量转移是相当不好的。

为了计算散射分布和它们的行为与入射角和表面温度的函数关系,已经提出了几种模型。软立方模型^[11]和轨道计算^[12]已经相当成功地得到同实验数据定性一致的结果。

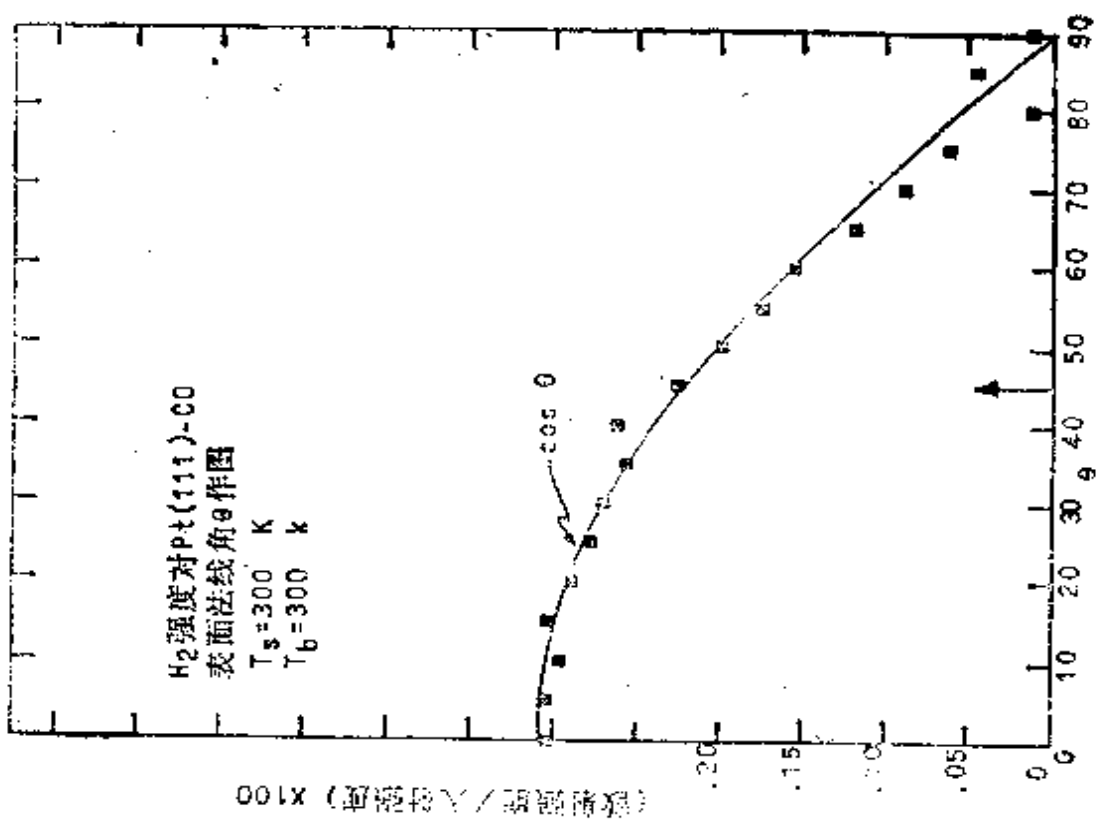
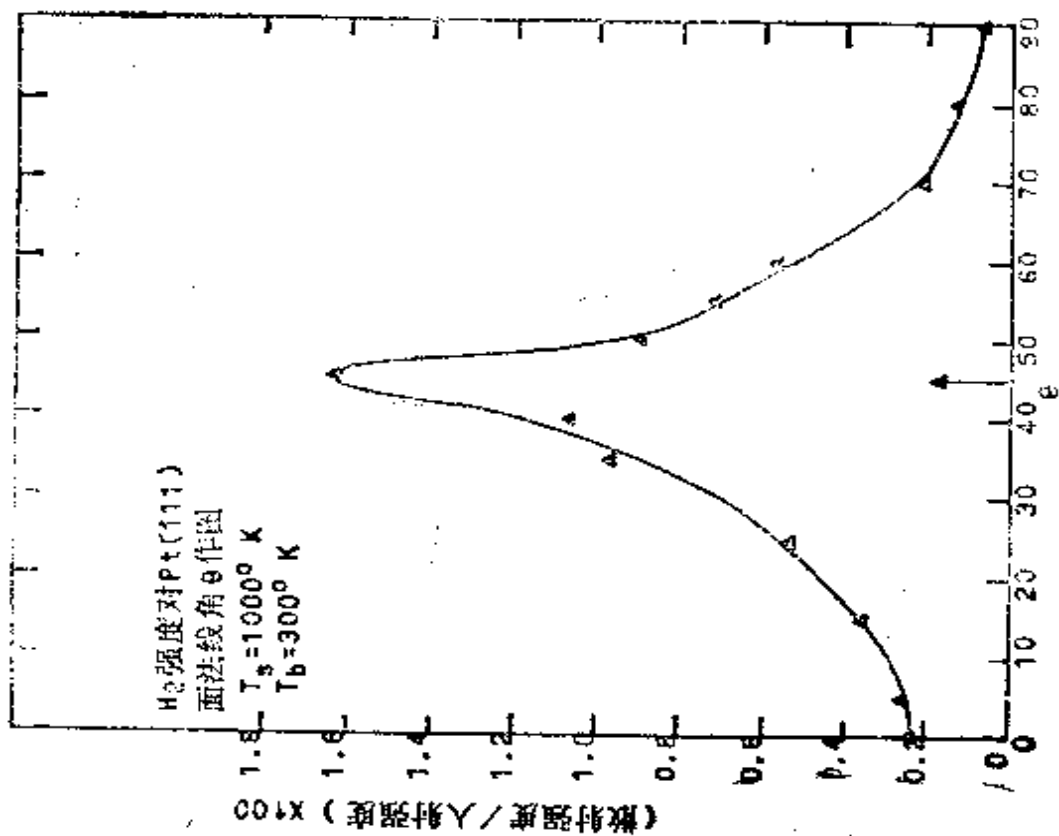


图 7.5 H₂ 从洁净 Pt(111) 晶面(左) 和覆盖一氧化碳的铂晶面表
面上(右)的散射分布。箭头表示入射角

§ 7.3 双原子吸附质对 $T-V_s$ 能量转移的影响

当将气体原子或分子从吸附了一氧化碳的金属表面层散射与从洁净的金属表面散射进行比较时,它们的角分布截然不同^[13]。图7.5为 H_2 在Pt(111)表面上和覆盖有一氧化碳的Pt(111)表面上的散射结果。从覆盖一氧化碳的表面散射是类余弦分布,从洁净的金属表面的散射基本上是镜面分布。图7.6表明其它单原子和双原子分子从覆盖吸附质层表面散射得到了同样的效果。这种效果并不是由于表面物种质量的改变,因为当氢或其它气体从石墨

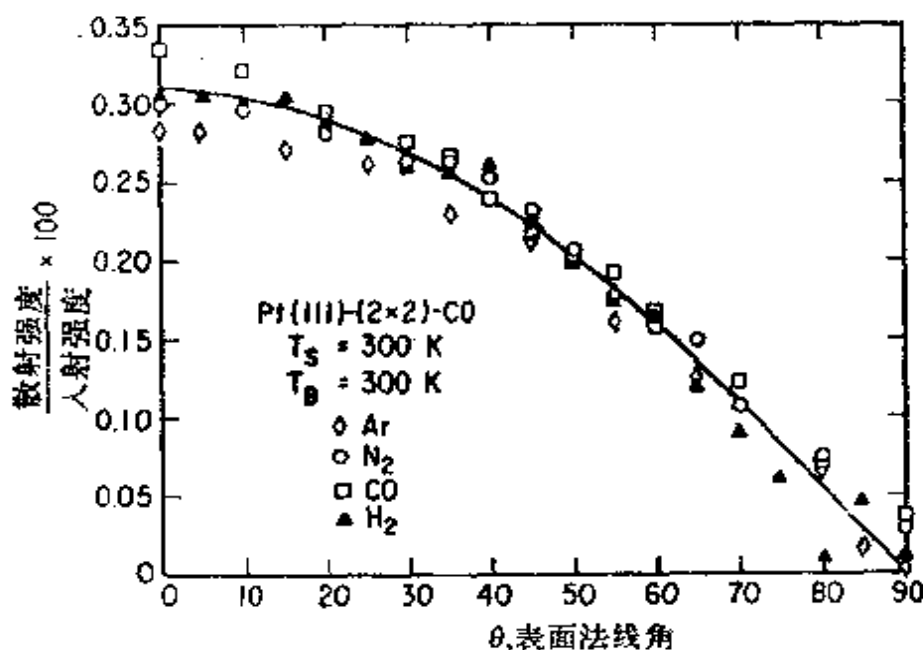


图 7.6 N_2, H_2, CO 及 Ar 由 CO 覆盖的 $Pt(111)$ 晶面散射分布

层上散射时,难以观察到同样的效果^[13]而散射分布保持相当好的镜面分布。很显然在这种情况下,很有效的 $T-V_s$ 能量转移是由于这种吸附质的某种分子的性质造成的。因为一氧化碳分子是通过碳原子一端束缚在表面上,而该分子的氧原子一端是离开金属表面的,这个分子具有容易被入射气体原子或分子碰撞而激发的低频弯曲振动模式。通过吸收气体物种的动量使吸附的分子起着

一种枕头(Pillow)的作用，也许是经过这些低频弯曲振动模式起作用的。

这些结果表明，表面的清洁度能够显著地影响 $T-V$ 能量转移效率。在洁净的表面上 $T-V$ 能量转移是相当不好的，而在覆盖 CO 的表面上则是相当好的。因此，在实验中必须非常仔细地确保表面的清洁度。

§ 7.4 $R-V$ 能量转移

研究双原子分子的散射行为可以了解这种类型的能量转移过程。大量的证据表明，只有当转动能级处于晶格振动的能量范围

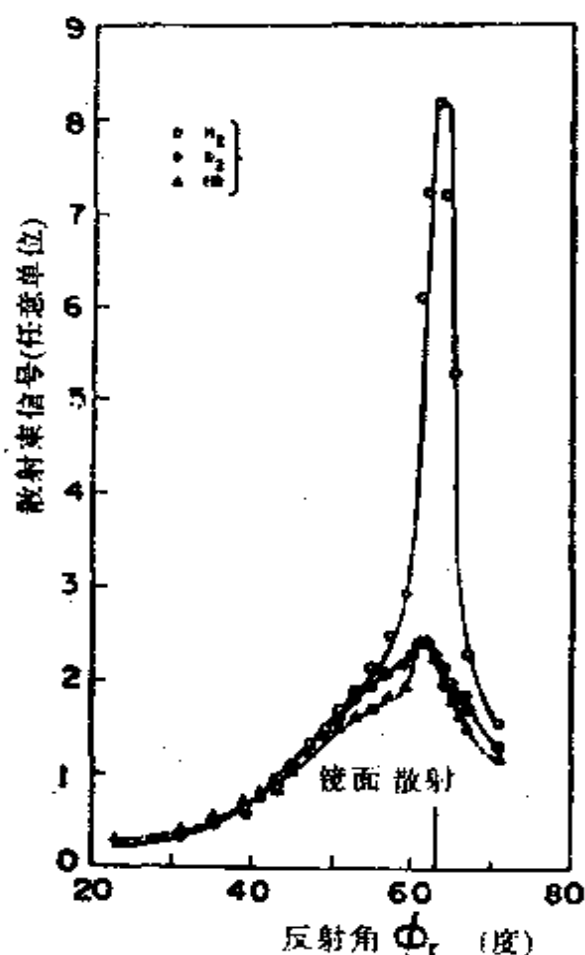


图 7.7a 氢同位素 H_2 、 HD 和 D_2 在(111)取向的镍膜上的散射分布。(引自 R. Palmer 等人工作, 文献[14a])

之内，分子转动能级才可有效地被振动的表面原子激发。从镍或铂^[14]表面散射的 H_2 、 D_2 和 HD 的角分布清楚地说明了这一点 (图 7.7a 和 7.7b)。当 H_2 以镜面方式散射时，散射的 D_2 和 HD 的强度在镜面方向大大降低。对 H_2 来说转动能级 (大于 1000 卡) 差的太远，以致不能被表面原子的热能激发。然而，对 D_2 和 HD 以及所有较重的双原子分子来说，其转动能级的间隔非常接近，以致于单个声子的相互作用就可能实现 $R-V$ 能量转移。正像利用

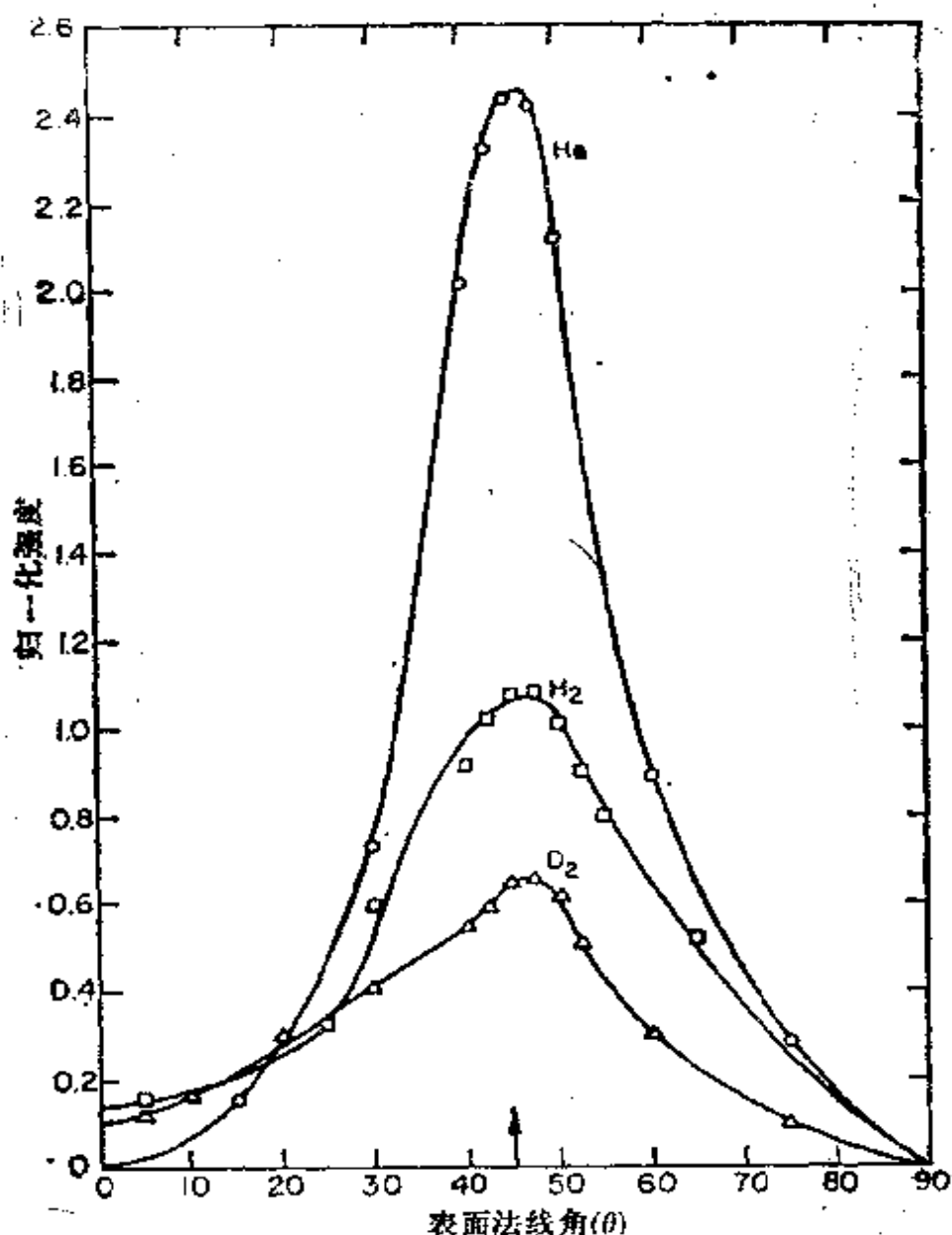


图 7.7b H_2 、 D_2 和 He 在 $Pt(111)$ 晶面上的散射分布

其它双原子分子所做的实验和理论两方面所证实的，这种能量交换会使角分布变宽。背散射分子的振动模式的激发对它的速度分布应有明显的影响。这已被 H_2 , D_2 和 HD 从 $MgO^{[15]}(100)$ 晶面上的转动非弹性衍射所证明。最近 Doll^[16] 的计算表明，不是由于转动激发就是由于振动激发所引起的内能含量的变化，都能影响入射分子的捕获几率。在碰撞过程中激发的内部运动模式可与平动模式耦合起来。因此，碰撞分子的动量可以以某种使粘着几率减少的方式增加。

§ 7.5 V-V. 能量转移

V-V. 能量转移可以用双原子或多原子分子来研究，其办法是用激光或电子束振动激发入射物种。这样的实验是可行的，但至今尚未成功地实现^[17]。V-V. 能量转移的另一种研究方法是利用同位素效应，而最有希望达到这个目的是用含有氢或其同位素的分子。因为用同位素置换的方法可使质量上有相对大的变化，并因而使振动频谱有相当大的改变。 CH_4 和 CD_4 在热钨表面上分解过程的同位素效应是很大的。与 CD_4 相比， CH_4 分解具有较高的速率和较低的活化能。甲烷分解的机理涉及氢原子从碳键到金属原子的隧道效应^[18]。由于较重的同位素具有较低的隧道几率，所以 CD_4 的热解是较慢的。

§ 7.6 气体-表面相互作用的势能

大多数关于原子入射到表面所产生的吸引势能的信息都是由氢原子束的衍射实验得到的。有两种类型的测量方法容易得到气体-表面势能参数。首先，需要把散射分布作为反射角的函数进行测量，这样就可以知道衍射峰的相对强度。衍射峰的相对强度依

赖于势能中排斥部分的强度。除了严格的计算方法,在 Lennard-Jones 势能排斥部分的强度和衍射峰数目之间还曾确立了一个简单的关系,可以对排斥强度参数进行近似计算。其次,为了观察当一个原子落在一个共振束缚态时,在强度方面产生的最小或最大的角定域, (angular location) 必须按入射极角或方位角的函数关系监测衍射峰的强度。束缚态的角定域对计算能级、势阱深度和势能吸引部分的范围参数是重要的。

§ 7.6.1 碱金属-卤化物及石墨表面

已经研究了 He 和 Ne 原子束以及 H₂ 和 D₂ 分子束从 LiF (001)、NaF (001)、NaCl (001) 和石墨表面上的散射^[20,21]。衍射峰的角定域与从 de Broglie 波长和石墨表面晶体结构知识计算出来的数值很符合。每个通道的衍射几率是由考虑到超声入射束速度分布的实验峰强度得到的。实验衍射几率与 Levi 等人^[22,24]用近似量子论计算的结果十分一致。该理论采用了一种简单波纹的刚性壁 (corrugated hard wall) 作为相互作用势能,而且还考虑到吸引的方势井对入射原子的加速效应。入射原子既不允许束缚在这个势井的表面上,也不允许发生明显的多重散射。因此,仅当不对应于某种共振条件的特殊入射角和方位角时,比较衍射几率的理论值和实验值才是有效的,而且这种理论确实不能重现所观测到的衍射几率作为方位角函数的变化。然而,实验和在相互作用各方面都不实际的理论之间的这种比较,对理论学家循序地和逐步地了解气体和表面相互作用还是有价值的。近来提出了可不同程度的处理实际相互作用势能的近似量子论,包括 Doll^[26-27]、Masel^[28,29] 等人的半经典理论,也包括 Ray 和 Bowman^[30] 的准经典理论以及 CCGM 理论^[31-33], 虽然这些理论还没有用来处理上述那样的数据。在相当大的程度上,需将这些理论与单能量分

子束在低能时从洁净晶体表面上所得到的好的散射数据作严格的比较。然而，已经提出了这些近似理论与精确量子理论得到的数据比较的结果^[34,35]。

研究镜面分子束的强度与方位角函数关系发现了 He 在 LiF、NaF 和石墨上的几种束缚态^[20,21]。这些束缚态的共振现象可由镜面散射分子束强度的明显下降进行检测。从出现最小值的入射角和方位角的知识以及入射分子束的能量，就能够计算束缚态的能量。它们的数值范围，对 He 束缚在 LiF 上为 0.1—6meV。Tsuchida^[36]用数值解薛定谔方程的方法(该方法采用了从一个 He 原子和每一个晶体原子间的 Lennard-Jones 12-6 势能函数成对求和所得到的实际势能)预言了 He/LiF 体系束缚态的能量。他的计算数值与观测到的束缚态能量很一致^[40,41]。也研究了 H 和 D 从碱金属卤化物表面上的散射^[38]。这三种观测到的束缚能量与 Morse 势能的能级限位势井(spacings well)相吻合，然而奇怪的是，H 在 LiF 和 H 在 NaF 上的势井深度是相同的。计算了势能指数排斥部分的强度，结果与实验衍射强度十分一致。

从气体-表面散射的现存数据比较，可以明显地知道，甚至对这些体系也还不能完全从理论上加以阐述。量子力学理论和实验数据这两个方面都还不够完善。然而，在理论进展方面正在利用简单的波纹形的刚性壁势(corrugated hard-wall potentials)对散射模型做最优化的处理，使用更实际的相互作用势^[42,43]而且对计算中所作的各种假定进行评价^[44,45]，从而使理论发展得到进展。Wolken 和 Tsuchida^[38]精确的量子力学计算指出，可以从散射数据中得到可靠而实际的气体-表面相互作用势。

§ 7.6.2 金属表面

至此已讨论了关于确定原子和碱金属卤化物晶体之间的相互

作用势。相对早期关于单晶金属表面的研究不是很成功的,这是由于不存在明确的衍射峰。Beeby 讨论过金属表面没有衍射峰的原因是表面 Debye 温度(θ_D)值比较小(与碱金属卤化物比较),因此导致较大部分的非弹性跃迁^[47-49]。从量子论^[50]和半经典的计算^[29]明显地看出,在低密勒指数、平坦、密堆积表面上气体-金属表面相互作用势的周期部分太弱了,以致不能产生强的非镜面衍射^[51]。第一个纯金属单晶呈现衍射峰的实验证据支持了这种观点。仅从 W(112)晶面的周期表面结构非常明显的方向上观测到了 He 的衍射峰^[52,53]。利用 Lennard-Jones 势函数的半经典计算定性符合散射分布。遗憾的是,在这个实验中使用了喷发热 He 原子束,这会使理论分布对在计算中所采用的势井深度的变化是不灵敏的。利用更加单一能量的喷射原子束很容易从原子水平上更加粗糙的铜和镍的晶面上观测到氦的衍射^[54,55]。

在高分辨率的仪器上,观测到了 He 和 H₂ 在 Ag(111)晶面上的衍射。在这项研究中,为了使非弹性的跃迁减至最小,其表面冷却到低于或接近表面 Debye 温度。第一级衍射峰比镜面峰的强度在数量级上小 1000 倍。有趣的是, H₂ 分子的衍射强度明显地比 He 原子的衍射强度大。

将来,从气体原子由金属表面的衍射肯定会提供化学上重要体系相互作用势的信息。He 原子从台阶 Pt 表面的衍射几乎已经证明在台阶上和平台上具有不同的相互作用势^[56]。

§ 7. 6. 3 霓虹形峰

从 LiF^[57]和台阶金属表面上^[60,61]已经观测到双叶片状散射或霓虹散射。在散射分布中观测到的这种结构也可以确定气体-表面的相互作用势。沿着 Pt(553)单晶台阶棱入射的 He 原子作镜面散射,如果 He 原子是垂直台阶棱入射的话,发生明显的霓虹

峰^[61]，因此与经典的计算相一致^[39]。看来，就像衍射现象那样，强的表面周期结构是产生霓虹现象的基本原因。McClure^[62]的经典轨道计算和 Steele^[63]利用不同相互作用势的更小程度的经典轨道计算都可很好的拟合 Ne 从 LiF^[58,59]的实验散射分布。McClure 的势参数与 Finzel^[39]等人所得到的参数很一致。用两个角度上所有轨道的累加来描述霓虹峰，这两个角度相应于周期势反射点所产生的最小和最大散射角^[64]。Jewsbury^[65]最近重新解释双叶片状结构是由于单重和双重散射现象产生的。

§ 7.7 基元表面过程: 引言

一个发生在表面的化学反应可以区分为几个基元步骤。它们是(1)表面上的吸附(入射分子被有吸引作用的表面势所捕获);(2)吸附质沿表面从一个结合位置到另一个结合位置的扩散;(3)涉及断键,插入原子或分子重排的表面反应;(4)产物分子的脱附。这些过程示于图 7.8。我们希望分别研究这些基元表面过程每一步的动力学,并确定它们的速率和各种速率参数(活化能、指前因子)以及它们与原子的表面结构和表面组成的依赖关系。为了达到这一目的,必须仔细地选择实验条件。

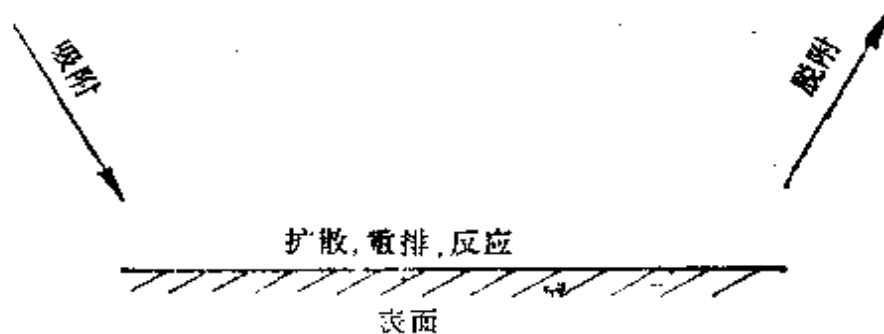


图 7.8 在气体-表面相互作用过程中的基元过程图示

例如,为了建立最优速率或类似于我们地球上化学环境的条件,大多数表面反应都在高压(1到几个大气压)下进行。在这种

条件下,表面上至少复盖单层吸附质。因为在大多数情况,表面吸附和表面扩散的活化能一般都是很小的(几个 kT),明显地低于脱附活化能,容易建立不同的表面物种:反应物,反应中间物和产物之间的平衡。由于这个原因,我们在第一章的讨论中已经提出“二维相”近似。这种模型成功地描述了晶体生长^[66]、蒸发^[67]以及很多高压表面反应的动力学。在这些条件下,要么某一慢的表面反应步骤,要么脱附步骤,控制表面过程的总速率。在这种环境下,很难得到关于各种基元表面步骤的信息,因为它们都接近平衡状态。

然而,如果我们开始减少压力,则吸附质的浓度也将减少。分子不再占据所有的吸附位置,并且不同的吸附质可能不再建立平衡。现在被占据着的只有那样一些能使吸附质结合得更牢固的表面吸附位置。压力可以减少到这样一个程度,使反应物到达表面的速率开始控制整个表面反应。在这种情况下,入射的反应物有一个对表面吸附位置选择的问题,其中有些分子比其它一些分子优先吸附。所以可以检测表面结构或表面组份的影响。当表面覆盖度变化时,各种基元反应步骤的相对速率也可能发生变化。因此,作为压力和温度函数的动力学参数,我们需要根据压力及温度的函数关系来区分某些或全部反应步骤,并从而得到关于反应机理更完整的图象。

我们首先简略地讨论一下研究基元表面过程动态学通常最常使用的两种技术。然后,我们再分别讨论对每个基元表面反应步骤:吸附、表面扩散、脱附和表面反应所了解的现状。

研究表面过程的基元步骤最强有力的技术或许是分子束表面散射^[4,6]。尽管它只能用于低压(束压通常小于 10^{-4} torr),但是它的压力范围会使表面覆盖度发生大的变化。关于单散射的反应几率(对大多数仪器如果它大于 10^{-3})可以同吸附质的表面保留时间

一起检测。正如在上节讨论的那样,从测量产物分子对反应物流量的强度和相位移可以获得表面动力学的信息。很容易监测出 10^{-6} —1秒范围的保留时间;并且可从强度和相位移对温度的依赖关系确定活化能;通常用入射束的不同遮截频率测量产物分子的相位移。对一给定的遮截频率,只有那些在表面过程中形成的和在小于该遮截周期脱附的产物分子才能被检测出来。

在进行反应分子束散射实验的同时,必须连续不断地抽空反应室以便有效地除去散射产物。否则,反应室内压力将升高,而表面覆盖度也将增加,于是,反应将发生在一个被污染的覆盖有气体的表面上而不是在洁净的表面上。为了确保表面清洁度,在整个散射实验中散射室的压力需要保持在 10^{-8} torr或更小。实验前后的(如果需要也可以在实验过程中)表面结构和组成用LEED和Auger能谱或其它表面探针进行表征。

另一种区分彼此不同的各种表面过程的方法涉及到反应的预吸附。一旦达到所需要的表面覆盖度,则吸附质就能借程序升温热脱附的方法除去^[68](见第二章)。用测量不同覆盖度的脱附速率、产物分布和热脱附谱(脱附量对温度作图)的方法,可以确定脱附动力学(活化能、指前因子、脱附的级次)。用这种方法研究的只有一个表面过程,通常是最慢的脱附过程,并且因此可与其它的基元表面过程区分开来^[69]。

§ 7.8 信号检测的方法

在分子束表面散射实验中,可用不同的方法来检测产物的信号:微分法和积分法。在高遮截频率(100到1000 Hz)时,实验通常是以微分法进行。为了进行这种测量,质谱仪应安放在表面法线方向的某个确定散射角处。对一给定的质量数,所检测到的信号由不同贡献的两部分所组成。第一部分是来自于从表面直接发射到

检测计的吸附分子的保留时间而产生的相位移；第二部分是由散射室中气体的调制分压而产生的，这些气体能进入检测计是由于它们在被抽走之前，在超高真空室有一定的保留时间。为了得到真实的微分信号，必须从总的测量信号中除去调制的背景信号。在每一个散射角上，调制的背景信号可以借将面对晶体的质谱仪离子室窗口加以掩盖来测量，而表面发射的分子不能直接进入离子室的窗口。为了得到微分反应几率，应将真实的微分信号与入射强度进行归一化。为了得到总的反应几率，这些结果必须对所有的角度积分；或者为了得到产物的角分布，质谱仪必须逐一变换角度。

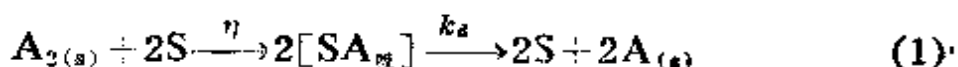
在 1 到 100Hz 范围的低调制频率时，使用称之为积分法的第二种方法是有优越性的。质谱仪定位在表面视野直线外面的一个固定位置上的晶体之后，这样只可以测量产物的调制分压。应用积分检测法有几个原因。首先可以看到调制背景的一级近似强度 $I_{背景}$ 随调制频率 (ω) 而变化，因为 $I_{背景}$ 与 $[\omega^2 + (S/V)^2]^{-\frac{1}{2}}$ 成正比，其中 S 是泵速 (升/秒)， V 为反应室的体积 (升)。对非常低的调制频率 (小于 2Hz)，这种调制背景的贡献比粒子直接从表面发射到被质谱仪离子室窗口所接受的立体角中的信号大十倍。然而，在 100Hz 时，例如在研究 H_2-D_2 交换中，微分信号比调制背景大三倍。其次，这种积分信号与由表面发射产物的总量成正比，而且不需要像在微分法中那样再积分来获得积分反应几率。因此可以消除对产物角分布任何可能的影响，而且不需要假定产物发射为余弦分布。

当在低调制频率测量反应产物信号时，也需要使用入射分子束的积分法测量。这是用旋转样品的容器使得分子束打到晶体基底的背面完成的。为了得到总的反应几率，将积分法测量的产物信号与积分法测量的入射分子束进行归一化。在角散射分布的研究中必须使用微分检测法。然而，应用积分法可以得到更精确的

积分反应几率。同样,由于遮蔽频率很低,所以在定态流量的反应条件下所获得的条件都很接近。

§ 7.9 分子束表面散射和热脱附数据的分析

可利用的实验数据是作为 T_s 和 ω 函数的产物分子的强度和相位移。因为入射流量以及散射分子都是在这些反应条件下检测的,所以可以建立反应物和产物的质量平衡^[70]。目前所假定的表面反应模型应用了稳定态近似,对各种基元反应步骤的速率常数可以表示为 I/I_0 和 ϕ 的函数^[71]。为了说明数据分析的技巧,我们考虑一个简单的解离吸附原子脱附过程。一束强度为 I_0 的双原子分子 A_2 入射到表面上,该分子束用一选通函数 $g(t) = g_1 e^{i\omega t}$ 断续遮蔽,其分子以一定的吸附几率(η)与表面相互作用,并以速率常数 k_d 的速度进行脱附。



由吸附 A 原子的表面质量平衡得到

$$\frac{d[SA_{(s)}]}{dt} = 2\eta I_0 g(t) - kd[SA_{(s)}] \quad (2)$$

代入 $g(t)$ 并得到 $[SA_{(s)}]$ 的一个试探解为

$$i\omega[SA_{(s)}]^* e^{i\omega t} = 2\eta I_0 g_1 e^{i\omega t} - kd[SA_{(s)}]^* e^{i\omega t} \quad (3)$$

对 $[SA_{(s)}]^*$ 解得

$$[SA_{(s)}]^* = \frac{2\eta I_0 g_1}{kd + i\omega} \quad (4)$$

把复数写成极坐标形式,并求脱附速率($k[SA_{(s)}]^*$)的解可得

$$k_d[SA_{(s)}]^* = \frac{2\eta I_0 g_1 e^{-i \tan^{-1}(\omega/kd)}}{\sqrt{1 + (\omega/kd)^2}} \quad (5)$$

在低反应几率(I/I_0)极限下,其产物对入射通量之比等于 $k_d[SA_{(s)}]^*$ 对 $I_0 g_1$ 之比乘以一个与产物表面保留时间有关的位相因子:

$$\frac{I}{I_0} = \left(\frac{k_d [S] \Lambda_0}{I_0 g_1} \right)^* e^{-i\phi} = \epsilon e^{-i\phi} \quad (6)$$

代入方程(5), 便得

$$\epsilon e^{-i\phi} = \frac{2\eta e^{-i \tan^{-1}(\omega/k_d)}}{\sqrt{1 + (\omega/k_d)^2}} \quad (7)$$

于是, 分别得到 I/I_0 和 ϕ :

$$\frac{I}{I_0} = \frac{2\eta}{\sqrt{1 + (\omega/k_d)^2}} \quad (8)$$

$$\phi = \tan^{-1}(\omega/k_d) \quad (9)$$

测定 I/I_0 和 ϕ 与 ω 的函数关系就可以确定速率常数 k_d 和吸附

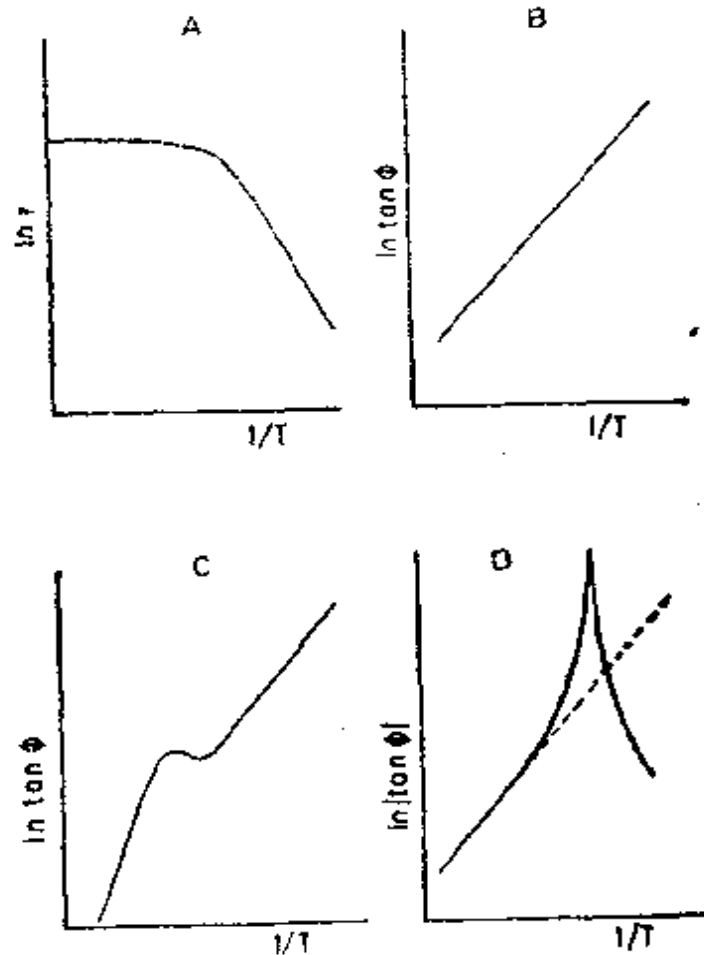


图 7.9 实验参数的 Arrhenius 曲线图

从不同反应模型预示的振幅 r 和位相滞后 ϕ 的正切, 位相滞后 ϕ 的正切与 $1/T$ 的函数变化是明显不同的: 单一步骤反应(一级或二级)如曲线 B 所示; 具有两种平行起作用的反应途径的支化反应机理, 以曲线 C 表示; 对于串联的两种反应通道, 以曲线 D 表示。对这三种反应机理, 振幅 r 对 $1/T$ 曲线的形状都是相似的, 以曲线 A 表示

儿率 η 。或许最有用的是以 I/I_0 对表面温度的倒数 ($1/T_s$) 和以 $\log \text{tangent } \phi$ 对 ($1/T_s$) 作不同频率 (ω) 的曲线族。把速率常数表示成 Arrhenius 形式: $k_d = A \exp(-E/RT)$, 则可得到指前因子 A 和反应活化能 (E)。各种模型表面反应速率方程都已解过了^[70-72]。这些反应模型包括一级 (线性的) 和非线性的表面反应模型, 也包括表面扩散的几步串联的反应, 并且还包括支化 (平行) 反应。对不同的模型计算所得到的 $\log I/I_0$ 对 $1/T_s$ 和 $\log \text{tangent } \phi$ 对 $1/T_s$ 的曲线看起来大不相同。这些曲线表示在图 7.9。数据分析是考察实验得到的位相强度数据是否与不同顺序的反应模型相吻合。这种类型分析的一个例子将在本章后一部分讨论。

对程序升温脱附数据的分析 (见第二章), 处于束缚态 i 物种

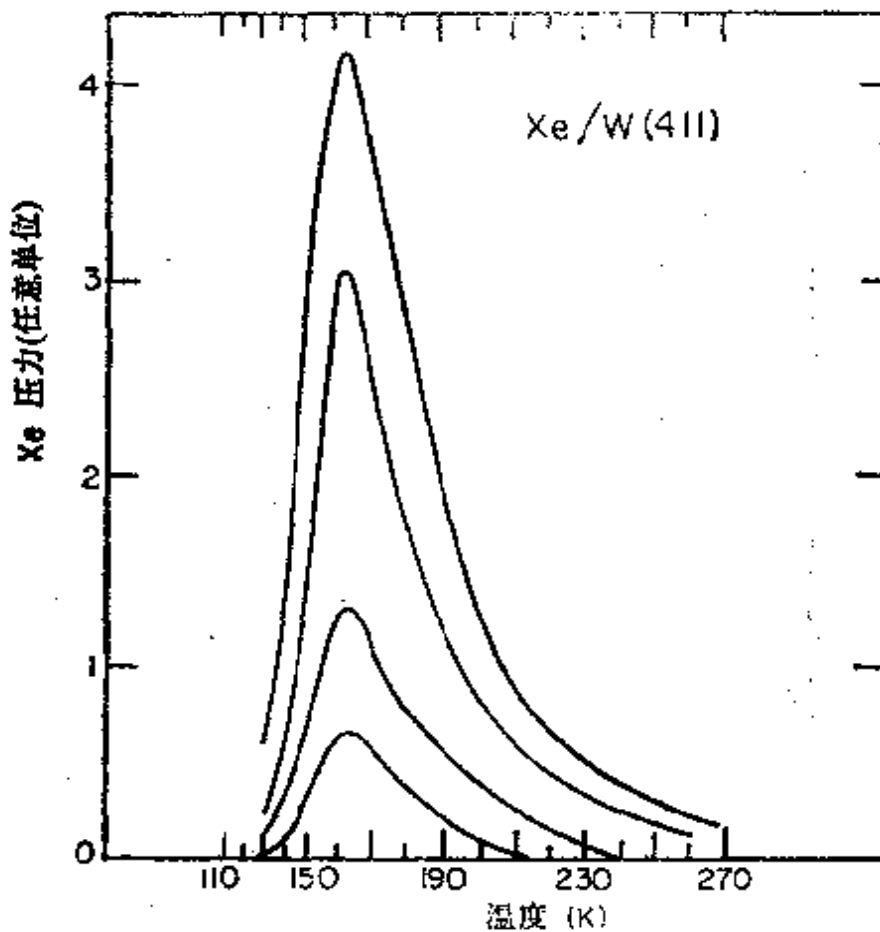


图 7.10 不同覆盖度的氙从钨(411)晶面的热脱附谱, 谱图表明是一级过程 (引自 D. King 的工作, 文献[68])

的脱附速率可写为

$$-\frac{dn_i}{dt} = A_i n_i^{x_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right) \quad (10)$$

其中 x_i 是状态 i 的反应级次, A_i 是指前因子, E_i 是脱附活化能, n_i 为状态 i 的表面浓度。这个表示式是对绝大部分脱附过程都适用的相当好的一般表达式, 只有少数例外。我们将简要地讨论两种最普遍的脱附行为, 即一级和二级的脱附过程。

对一级过程, 脱附峰的最大温度 (T_p) 和半峰宽与初始覆盖度无关。有这种特性的一个例子是氩在钨晶体表面上的脱附, 表示在图 7.11 中。

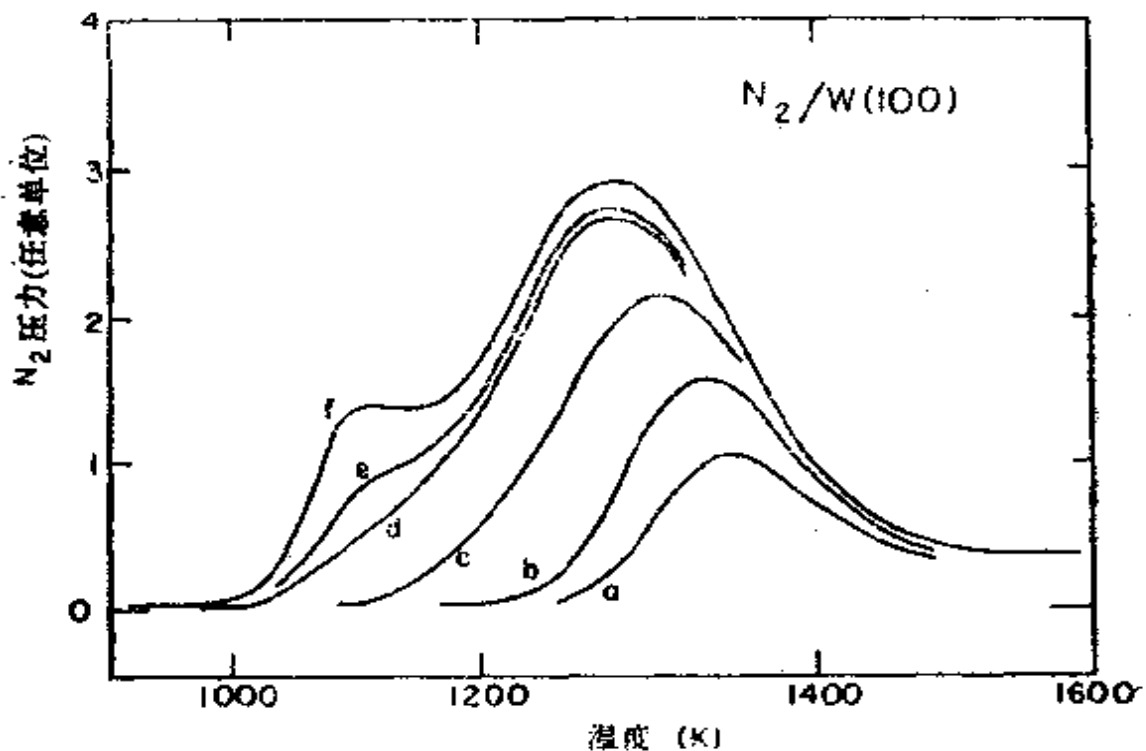


图 7.11 a 至 f 为增加表面覆盖所得到的 N_2 在 $W(100)$ 表面上的热脱附谱。高温时的峰表明二级脱附特性(引自 D. King 的工作, 文献[68])

对二级脱附过程, 脱附峰的最大温度 (T_p) 和半峰宽两者都随初始覆盖度的增加而变化。有这种类型特性的一个例子是 N_2 从 $W(100)$ 面上的脱附, 它清楚地表明在实验条件下(图 7-11), 脱

附前氮分子是解离吸附。

已经发展了各种分析脱附谱的程序。这些程序在别处有详细的评述^[73]。

§ 7.10 吸附

当某种气体原子或分子碰撞到表面上，我们希望知道在脱附之前它在表面原子的吸引势阱中停留多长时间。表面保留时间的范围可以从单原子振动时间(约为 10^{-12} 秒)到几秒或更长。应该注意到，在大多数实验中可以检测的时间范围约为 10^{-6} 秒到几秒。保留时间与在碰撞位置上或在表面保留时间内原子迁移到其它位置上的 $T-V$ 能量转移效率有关。对一原子或分子束，可能存在一个与碰撞位置的表面原子结构和组成有关的粘着几率和保留时间范围。例如，如果入射原子碰撞一个已被另一个吸附原子所占据的位置，其粘着几率和保留时间与它碰撞一个没有占据的表面位置的情况是不相同的。

几种不同类型的测量表明，吸附几率与原子表面结构和表面组成直接有关。经常测定的一个吸附参数是时间平均“粘着系数”，它是衡量入射气体粒子能够被吸附的部分。表 7.1 列出了近年来测量的一些粘着系数值^[74]。

当按着表面制备的某种方法重复这些数据时，不同的实验室对同一个气体-基底体系所报道的数值可能相差几个数量级。

这种现象的原因有二种。其一，粘着几率具有强烈的结构灵敏性，正如表 7.1 所表明的那样。一般，对原子水平的粗糙晶体平面其值较高，而且明显地依赖于吸附质的覆盖度。图 7.12 表示在较平坦的 $Pt(111)$ 面和台阶铂表面上 O_2 的粘着系数与氧的覆盖度的关系^[75]。对仅有 8% 氧原子表面覆盖度，粘着几率减少近一个数量级。在氧的任何表面浓度下，台阶表面的粘着几率比平坦的

表 7.1 气体在单晶表面粘着几率的实验值

表 面	气 体	$T(K)$	η	文献
W (110)	N ₂	300	0.004	1, 2
(110)	N ₂	300	$<10^{-8}$	3
(110)	N ₂	300	<0.01	3a
(100)	N ₂	300	0.25—0.59	1, 4
(111)	N ₂	300	<0.04	1
(111)	N ₂	300	0.08	3a
(310)	N ₂	300	0.25—0.72	5
(210)	N ₂	300	0.28	5
(320)	N ₂	300	0.73	5b
(111)	N ₂	300	0.08	5b
(110)	H ₂	300	0.07	6
(110)	H ₂	80	$<10^{-6}$	7
(100)	H ₂	300	0.18	6
(111)	H ₂	425	0.24	6
Re(0001)	N ₂	300	$<10^{-8}$	8
(0001)	N ₂	300	0.002	9
Fe (110)	N ₂	300	10^{-7}	10
(100)	N ₂	300	10^{-7}	11, 12
(111)	N ₂	300	10^{-4}	12
Pt (100)				
(5×20)	O ₂	300	4×10^{-4}	13
(1×1)	O ₂	300	0.1	14, 15
(110)	O ₂	300	0.4	16
(111)	O ₂	550	0.02	17, 18
(100)				
(5×20)	H ₂	300	0.17	19
(5×20)	H ₂	125	0.07	20
(110)	H ₂	125	0.33	20
(111)	H ₂	125	0.016	20
(111)	H ₂	150	0.1	21
(211)	H ₂	125	0.1	20

1. T. A. Delchar and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **42**, 2686 (1965).
2. P. W. Tamm and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **26**, 286(1971).
3. (a) T. E. Madey and J. T. Yates, *Nuovo Cimento, Suppl.* **5**, 483 (1967); (b) D. A. King and M. G. Wells, *Surf. Sci.* **29**, 454(1972); *proc. Roy. Soc. (Lond.) A339*, 245(1974).
4. L. R. Clavenna and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **22**, 365(1970).
5. (a) D. L. Adams and L. H. Germer, *Surf. Sci.* **27**, 21(1971); (b) S. P. Singh-Boparai, M. Bowker, and D. A. King, *Surf. Sci.* **53**, 55(1975).
6. L. D. Schmidt, in *Interactions on Metal Surfaces*, ed. R. Gomer, Springer-Verlag, (Berrin, 1975, p. 63.
7. R. S. Polizzotti, Ph. D. thesis, University of Illinois, Urbana, 1974.
8. R. Liu and G. Ehrlich, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 310(1976).
9. A. van Oostrom, in: *Proc. 8th Int. Conf. Phenom. Ionized Gases*, Int. Atomic Energy Agency, Vienna, 1968.
10. G. Broden, G. Gafner, and H. P. Bonzel, *Appl Phys.* **13**, 333 (1977).
11. G. Ertl, M. Grunze, and W. Weiss, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 314(1976).
12. F. Bozso, G. Ertl, M. Grunze, and M. Weiss, *J. Catalysis*, **49**, 18(1977).
13. G. Kneringer and F. P. Netzer, *Surf. Sci.* **49**, 125(1975).
14. G. Broden, G. Pirug, and H. P. Bonzel, *Proc. 7th Int. Vac. Congr. and Int. Conf. on Solid Surf.*, Vienna, 1977, p. 907.
15. G. R. Helms, H. P. Bonzel, and S. Kelemen, *J. Chem. Phys.* **65**, 1773(1976).
16. R. Ducros and R. P. Merrill, *Surf. Sci.* **55**, 227(1976)
17. H. p. Bonzel and R. Ku, *Surf. Sci.* **40**, 85(1973).
18. H. Hopster, H. Ibach, and G. Comsa, *J. Catal.* **46**, 37 (1977).

19. F. P. Netzer and G. Knerieger, Surf. Sci. 51, 526(1975).
20. K. E. Lu and R. R. Rye, Surf. Sci. 45, 677(1974).
21. K. Christmann, G. Ertl, and T. Pignet, Surf. Sci. 54, 365 (1976).

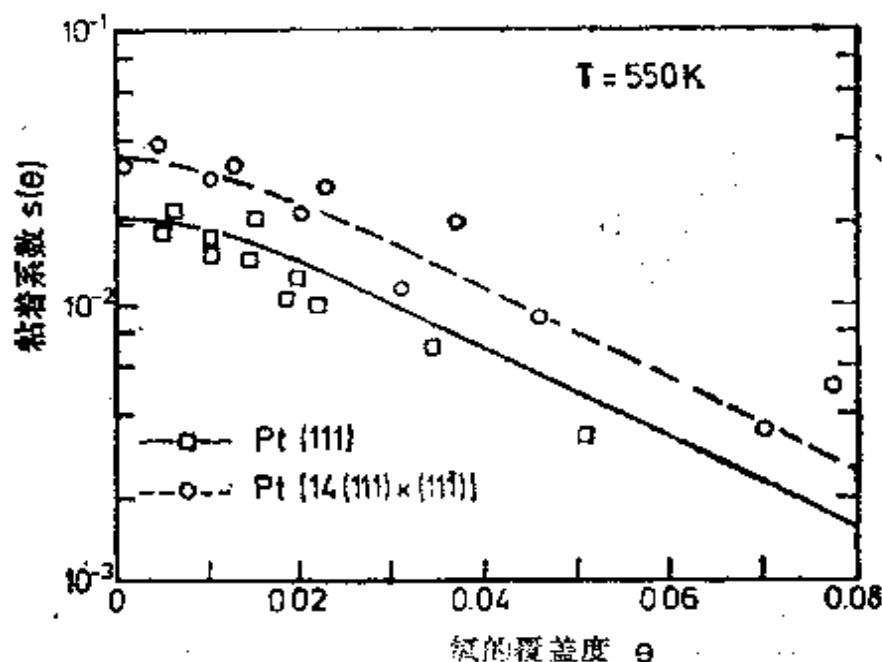


图 7.12 在平坦 Pt(111)面和台阶铂表面上, 550K O₂ 的粘着系数对氧的覆盖度作图。(引自 H. Hopster 等人工作, 文献[75])

Pt(111)面大两倍。

另一种反映吸附对表面组成敏感性的测量方法是用分子束表面散射研究来监测 $T-V$ 能量转移。正如在上节中所描述的, 现有的数据表明绝大部分原子和分子在洁净表面上散射时 $T-V$ 能量交换是不好的, 但是如果表面覆盖有接近单层吸附的一氧化碳时, 则 $T-V$ 能量交换是很好的^[18]。

为了解释入射气体粘着几率低和与表面碰撞中仅有部分能量转移, 提出了一个吸附原始态 (precursor state) 的假定^[76,77]。即假定入射粒子被表面捕获并以类似于物理吸附的某种浅势井的吸引势能同表面的结合微弱。处于这种吸附态的粒子有一定的寿命, 在此寿命期间这种吸附的粒子可以到达某种能够产生较强的化学结合的吸附位置 (化学吸附) 或者是脱附掉。由惰性气体从石墨和

过渡金属表面进行原子束表面散射的研究中，获得的大量实验数据证明这种吸附原始态是存在的^[8,10]。这些事实表明产生了伴随着部分 $T \rightarrow V$ 能量转移的非弹性散射。然而，仅有小部分有用的热能转移到离开表面的原子上。Kisliuk^[78] 为了描述吸附动力学发展了“原始态”模型，他假定在微弱结合的第二层中的气体粒子具有一定的保留时间，并推导出一个粘着系数同覆盖度的函数关系表达式。

应该注意到 CO 和 NH₃ 似乎都有高的粘着几率，无论是用平均时间粘着几率或者用分子束散射实验测量的粘着几率都是如此^[79,80]。对这些分子，在碰撞位置上几乎全部能量都发生转移，而与表面结构和组成无关。

收集到的大量实验证据表明，很多分子进行解离吸附需要活化能。在分子束表面散射实验中，活化能是用改变气源温度以改变入射分子束的动力学温度（平均速度）来测定的。如果存在活化能，则粘着几率（和其他连续表面过程的几率）随分子束温度的增高而增加。测得的 H₂ 在 Pt(111) 晶面上的解离吸附活化能为 0.5—1.5 kcal/mol^[72]。而发现 H₂ 在铜晶体表面上的吸附需要较大的活化能，即 5 kcal/mol^[81]。在钼表面上 H₂ 解离活化能是 1.4 kcal/mol^[82]。NO 在 Pt(100) 晶面上的解离速率受到入射气体分子的动力学温度的强烈影响。

H₂ 解离吸附的活化能强烈地依赖于铂原子的表面结构。在台阶表面上，不需要活化能^[72]。因此在铂的台阶表面上的解离吸附和随之而来的表面反应速率比在 Pt(111) 面上的速率约大一个数量级，因为在 Pt(111) 晶面上吸附需要活化能，使解离吸附的速率指数降低。所以，从晶面到晶面之间活化能甚至小量的差异便可以使表面过程的速率改变一个数量级或者更多。Ibach^[84] 报道了氧在硅晶面上解离吸附的活化能对结构敏感性的深入研究，活

化能随台阶密度的增加而减少。

利用绝对速率理论也可以计算各种基元表面过程的速率^[85]。对含有 n 个粒子的反应, 其指前因子 (A_n) 被定义为

$$k_n = A_n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (11)$$

其中 k_n 、 E 、 R 和 T 均有它们通常的含义。对于不需要活化能的过程, A_n 的数值就是最大的速率。为了计算吸附的 A_n , 我们来考虑表面浓度 (n_s) 随气相浓度 (n) 的变化。令 a 为表面积, θ 为被分子覆盖的表面分数。由分子的平均气相速度 (\bar{c}) 我们能够计算出单位时间碰撞到表面上的气相分子扫过的体积 $\frac{1}{4}\bar{c}a$ 。单位时间与未覆盖表面的碰撞数可由方程(12)的指前因子给出:

$$a \frac{dn_s}{dt} = \frac{1}{4} \bar{c} a (1-\theta) n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

考虑到具有活化能 E 的活化吸附的分子数, 方程(12)的右边应乘一 Boltzmann 因子,

$$k_n = A_n \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (13)$$

正如 Cu 上 H_2 - D_2 的交换反应, 当吸附需要活化能时, 可以应用这种情况。活化能可以由表面反应速率对束温的依赖关系确定。当这些分子与未覆盖的表面碰撞并很快地经反应移走时, 则能给出每单位面积形成被吸附的表面分子速率的指前因子为

$$A_1 = \frac{1}{4} \bar{c} (1-\theta) \quad (14)$$

注意方程(14)的单位是长度/时间。

我们来研究包括气相和表面反应物种的整个反应中吸附是速率控制其步骤的情况。我们将方程(14)应用到气相体积 (V) 中可检测出产物分子的情况。首先, 在方程(14)中, 我们用 θ 代替 $1-\theta$, 因为只当气相物种直接与表面物种碰撞时才会发生反应。因此,

对这种情况, $A_1 = \frac{1}{4} \bar{c} \theta$ 。在定态条件下, 在表面上所形成的产物物种为

$$V \frac{dn_{(P^*)}}{dt} = k^* \cdot n \cdot a \quad (15)$$

式中 k^* 的指前因子部分等于 $\frac{1}{4} \bar{c} \theta$ 。产物生成的有效准一级指前因子为

$$A_1 = \frac{\frac{1}{4} \bar{c} \theta a}{V} \quad (16)$$

其单位为时间的倒数。可以应用此式求出气相物种直接与表面物种碰撞之后, 脱附到气相体积 (V) 中的产物生成速率。

假定 $\bar{c} = 4 \times 10^4 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 则得到脱附的典型 A 值是在 $10^2 - 10^4 \text{ 秒}^{-1}$ 范围内^[85]。

§ 7.11 表面扩散

原子或分子沿表面的迁移是表面反应中最重要的步骤之一。正像我们将在下面讲到的那样, 在低压下研究的很多反应的速率其控制步骤都是表面扩散。尽管只有为数不多的实验可提供关于这种表面过程的信息。这些结果表明吸附质沿表面迁移的速率是很快, 而且表面扩散的活化能不比 kT 大多少^[66]。应用场致发射探针作过许多定量的研究。接近 4K 时气体吸附在探针的一边, 加热时可观测气体边界的运动^[86,87]。在钨表面上, 观测到了氧在 27 K, 氮在 50 K, 氢在小于 20 K 的高迁移率。处于弱吸附原始态的表面迁移活化能的范围为 1—3 kcal/mol。对 O、H、N 和 CO 等化学吸附物种迁移的活化能约为吸附质-基底结合能的 10—30%, 即在 10—30 kcal/mol 范围内, 并且与覆盖度有关^[88]。

有关吸附质表面扩散速率实验测量的工作为数不多，因为这类实验都是很难完成的。Butz 和 Wanger 用扫描隧道电子能谱^[69]研究了 Au 和 Pd 在 W 晶面上的扩散。放射性示踪技术对这些研究应该是有用的，并预期在不久的将来它们的应用将与日俱增。

表面扩散的指前因子也可以计算^[83]。对表面物种浓度为 n_s 的表面扩散可以用随机移动(random walk)类型分析来处理。我们假定分子吸附在任意位置上，然后扩散到发生反应的活性位置上。跃迁距离 d 的频率(f)为

$$f = \nu e^{-E_D/RT} \quad (17)$$

其中 ν 是表面振动频率，而活化能 E_D 是取不同表面区域上的平均值。随机移动表示式为

$$t = \frac{3\langle x^2 \rangle}{fd^2} \quad (18)$$

其中 t 是扩散距离 d 所需要的时间。我们就可以计算出表面扩散速度 [$v = \langle x^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \cdot t^{-1} = fd^2 \cdot 3\langle x^2 \rangle^{-\frac{1}{2}}$]。于是，分子直径为 b 的扩散物种扫过的表面面积是 $v \cdot b$ ；扩散物种与密度为 N_s 的活性位置的碰撞数为 $v \cdot b \cdot N_s$ 。我们取两个活性位置之间的平均距离做为扩散距离，这种近似方法给出 $\langle x^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = N_s^{-\frac{1}{2}}$ 。考虑到具有足够能量 (E) 才能进行反应碰撞，把碰撞数与 Boltzmann 因子结合起来，则得

$$-\frac{dn_s}{dt} = v \cdot b \cdot N_s \cdot n_s \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (19)$$

$$k = \frac{\nu d^2 b}{3} N_s^{3/2} \cdot \exp\left(-\frac{E + E_D}{RT}\right)$$

指前因子为

$$A_1 = \frac{\nu d^2 b}{3} N_s^{3/2} \quad (20)$$

正如在气相碰撞理论中那样,考虑到反应物要求的取向,有时方程(20)的右边还要乘上一个空间因子。

如果我们假定表面活性位置的密度(N_s)在 10^{11} — 10^{14} 点 cm^{-2} 的范围内, $d=3 \times 10^{-8}$ cm, $b=3 \times 10^{-8}$ cm 以及 $\nu=10^{13}$ ·秒, 表面扩散的指前因子将在 10^7 — 10^{13} 秒 $^{-1}$ 的范围内。

§ 7.12 脱附

曾用程序升温热脱附和分子束表面散射两种技术研究了脱附过程。一个吸附分子的脱附可以认为是一个单分子过程^[85]。Ibach 等人^[90]相当详细地研究过这一过程。可在表面迁移的原子脱附过程其指前因子为 $A=kT/h$, 数量级为 10^{13} 秒 $^{-1}$; 脱附前^[90]在表面上不迁移的吸附因子指前分子的范围应为 10^{16} — 10^{17} 秒 $^{-1}$ 。如果在表面上分子是解离的, 脱附前可发生双分子的化合反应。这一反应步骤可能是速率的控制步骤 并将在下一节讨论。

在表面过程中脱附常常是速率的控制步骤, 因为它是吸热的。对 CO 从 Ni(111) 表面上的脱附前因子为 6×10^{16} 秒 $^{-1}$, 这与计算值很符合^[90]。

在 CO 分子束从 Pd(111) 晶面上散射过程中测量相位移与温度的函数关系, 得到的前因子为 3×10^{12} 秒 $^{-1}$, 而脱附能为 $33 \text{kcal} \cdot \text{Mol}^{-1}$ ^[79,91]。脱附能与等容吸附热很符合, 这表明脱附过程是非活化的。

热脱附实验常常表明这是一个二级动力学过程^[68], 先于脱附步骤的化合反应控制着脱附的速率。King^[92]讨论过在脱附过程中脱附分子可能受到的原始态的影响。Roberts^[93], Wang^[94], Gaymaur 和 King^[95]以及 Adams^[96]已经研究了脱附物种和围绕吸附位原子表面结构或其它吸附质之间横向相互作用的影响。

对那些脱附似乎是速率控制步骤的某些表面反应, 发现指前

分子的数值较大,其范围为 $10^{15} \sim 10^{16} \text{秒}^{-1}$ 。甲酸在 Ni(110) 晶面上的分解反应是这类反应的一个例子^[96]。数值大的原因被认为是处于过渡态的脱附分子(这里为 CO_2) 的旋转熵有了增益。

§ 7.13 表面反应

只是最近才获得了关于表面反应更详细的动力学信息。这些反应的动力学参数列在表 7.2。在许多例子中,因为除一种反应物的浓度未固定外所有的表面浓度的实验条件都是固定的,所以速率常数和指前因子似乎是准单分子的,并且也将这种方式列在此表^[86]。即指前因子包括在整个反应过程中固定浓度的反应物。由实验测定的指前因子的范围为 $10^2 \sim 10^{16} \text{秒}^{-1}$,即它们的变化范围为 14 个数量级。这些数值的大多数都比所报道的气相单分子 ($\sim 10^{13} \text{秒}^{-1}$) 或双分子反应的指前因子数值小。对双分子反应,典型的指前因子是 $10^{-11} \text{cm}^3 \cdot (\text{分子} \cdot \text{秒})^{-1}$,在反应物压力为 10^{-4}torr 的准一级反应条件下,指前因子则变为 10^3秒^{-1} 。实际上,在研究气相反应时,当得到低的指前因子,表面反应的存在常常是值得怀疑的。

我们已经计算了当吸附,表面扩散或脱附步骤是表面反应速率的控制步骤时所期望的指前因子。

我们来应用过渡态理论计算不同级次的表面反应的指前因子。然后,我们就能够将表 7.2 中所列的实验得到的数值与不同类型的表面反应由计算所得到的 A 值进行比较。

物种 i 的 N 级反应的指前因子表示为

$$A_n = \frac{(KT/h)Q^\ddagger}{\prod_{i=1}^N Q_i} \quad (21)$$

其中 K 为 Boltzmann 常数, T 为温度, h 为 Planck 常数, Q_i 为反

表 7.2 分子束做射研究过的一些表面反应的指前因子、活化能和反应几率

反 应	A^*	E_a (kcal/mol)	反应几率	文献
$\text{Pt} \xrightarrow{\text{H} + \text{D}} \text{HD} \quad (<600\text{K})$	$8 \times 10^4 (\text{s}^{-1})$	13.0	$\sim 10^{-1}$	1
$\text{Pt} \xrightarrow{\text{H} + \text{D}} \text{HD} \quad (>600\text{K})$	$2.7 \times 10^6 (\text{s}^{-1})$	15.6	$\sim 10^{-1}$	1
$\text{Pt} \xrightarrow{\text{D} + \text{O}_2} \text{D}_2\text{O} \quad (700\text{K})$	—	12	—	2
$\text{Pt} \xrightarrow{\text{CO} + \text{O}} \text{CO}_2 \quad (700\text{K})$	—	20	$\sim 10^{-2}$	3
$\text{Ag} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2} \text{CO}_2 \quad (800\text{K})$	—	8	$< 10^{-2}$	4
$\text{石墨} \xrightarrow{2\text{H}} \text{H}_2 \quad (800-1000\text{K})$	$1.06 \times 10^{-2} \text{cm}^2/\text{atom} \cdot \text{s}$	15.9	$10^{-4}-10^{-2}$	5
$\text{Ta} \xrightarrow{\text{H}_2} 2\text{H} \quad (1100-2600\text{K})$	—	75	4×10^{-1}	6
$\text{Ni} \xrightarrow{\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{分解}} \text{CO}_2} \text{CO}_2 \quad (<455\text{K})$	$10^{11} (\text{s}^{-1})$	20.7	—	7
$\text{Ni} \xrightarrow{\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{分解}} \text{CO}_2} \text{CO}_2 \quad (>455\text{K})$	$5.8 \times 10^8 (\text{s}^{-1})$	2.5	~ 0.9	7

续表

$C+O_2 \longrightarrow CO$ (1000—2000K)	$2.5 \times 10^7 (s^{-1})$	30	$10^{-2} \text{--} 10^{-1}$	8
$C+O_2 \longrightarrow CO$ (1000—2000K)	$3 \times 10^{10} (s^{-1})$	50	$10^{-2} \text{--} 10^{-1}$	8
$C+4H \longrightarrow CH_4$ (500—800K)	$1.27 \times 10^{-10} \text{cm}^4/\text{atom}\cdot\text{s}$	3.3	$10^{-1} \text{--} 10^{-2}$	5
$2C+2H \longrightarrow C_2H_2$ (>1000K)	$1.59 \text{cm}/\text{atom}\cdot\text{s}$	32.5	$10^{-2} \text{--} 10^{-1}$	5
$Ge+O_2 \longrightarrow GeO$ (750—1100K)	$10^{10} (s^{-1})$	55	2×10^{-2}	9
$Ge+O \longrightarrow GeO$ (750—1100K)	$10^{10} (s^{-1})$	55	3×10^{-1}	10
$Ge+O_3 \longrightarrow GeO$ (750—1100K)	$10^{10} (s^{-1})$	55	5×10^{-1}	11
$Ge+Cl_2 \longrightarrow GeCl_2$ (750—1100K)	$10^7 (s^{-1})$	25	3×10^{-1}	7
$Ge+Br_2 \longrightarrow GeBr_2$ (750—1100K)	$10^7 (s^{-1})$	20	3×10^{-1}	12
	\swarrow			
	$GeBr_4$			
$Si+Cl_2 \longrightarrow SiCl_2$ (1100—1500K)	$10^8 (s^{-1})$	40	3×10^{-1}	7
$Ni+Cl_2 \longrightarrow NiCl$ (900—1400K)	$10^7 (s^{-1})$	30	5×10^{-1}	13

* 对双分子反应, 指前因子还包栝在实验过程中浓度保持不变的那一种反应物的表面浓度。

1. M. Salmeron, R. Gale, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **70**, 2807 (1979).
2. J. N. Smith and R. L. Palmer, *J. Chem. Phys.* **56**, 13 (1972).
3. H. P. Bonzel and R. Ku, *Surf. Sci.* **33**, 91 (1972).
4. J. N. Smith, R. L. Palmer, and D. A. Vroom, *J. Vac. Sci. Technol.* **10**, 373 (1973).
5. M. Balooch and D. R. Olander, *J. Chem. Phys.* **63**, 4772 (1975).
6. R. A. Krakowski and D. R. Olander, *J. Chem. Phys.* **49**, 5027 (1968).
7. R. J. Madix, in *Physical Chemistry of Fast Reactions*, ed. D. O. Hayward, vol. 2, Plenum Press, New York, 1976.
8. D. R. Olander, R. H. Jones, J. A. Schwartz, and W. J. Siekhaus, *J. Chem. Phys.* **57**, 421 (1972).
9. J. B. Anderson and M. Boudart, *J. Catal.* **3**, 216 (1964); R. J. Madix and M. Boudart, *J. Catal.* **7**, 240 (1967).
10. R. J. Madix and A. A. Susu, *Surf. Sci.* **20**, 377 (1970).
11. R. J. Madix, R. Parks, A. A. Susu, and J. A. Schwartz, *Surf. Sci.* **24**, 288 (1971).
12. R. J. Madix and A. A. Susu, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 915 (1972).
13. J. D. McKinley, *J. Chem. Phys.* **40**, 120 (1964).

应物种 i 的配分函数, 而 Q^\ddagger 为过渡态的配分函数。

对一个在表面运动的含 n 个原子的多原子物种, 总配分函数为

$$Q_i = q_T^2 \cdot q_R \cdot q_V^{3n-3} \quad (22)$$

其中 q_T 、 q_R 和 q_V 分别为平动、转动和振动的配分函数。除了去掉沿断裂键的一个振动分量之外, 过渡物种总的配分函数是用方程(22)计算的。 Q_i 的主要分量是平动配分函数(q_T):

$$q_T = \frac{(2\pi M KT)^{3/2}}{h} \quad (23)$$

它的典型值为 10^8 cm^{-1} 。振动配分函数的典型值接近 1，而自由转动的配分函数值约为 10。振动配分函数的分量可以忽略不计，因它们的大小接近 1。

我们将各种速率控制步骤的指前因子的表示式列于表 7.3 中。注意准一级指前因子的数值也列在表中，它和分子束实验结果比较是很有用的。现已提出了只考虑平动配分函数的由各种不同速率控制步骤的反应表示式。要注意，对这些反应，反应级次每增加一级， N 级指前因子减少一个 ($10^{16} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{分子}^{-1}$) 因子。假定 n_s 为反应物种的表面过量浓度，在算表 7.3 中数值时 n_s 是一个不随温度变化的常数。当然，这种假定与实验条件和所讨论的体系有关，所以只想用这些相对数值进行相互比较。

表 7.3 一些反应指前因子的数值

速率控制步骤	A_n 表示式	准一级 $A_n (\text{s}^{-1})$	典型值 (s^{-1})
吸 附	$\frac{1}{4} \bar{C} \theta a / V$	$\frac{1}{4} \bar{C} \theta a / V$	$10^2 - 10^4$
脱 附	γ_0	γ_0	10^{13}
表面扩散	$\frac{\gamma d^2 b N_s^{1/2}}{3}$	$\frac{\gamma d^2 b N_s^{1/2}}{3}$	$10^7 - 10^{11*}$
表面反应控制级次			
$N=1$	KT/h	KT/h	10^{13**}
$N=2$	KT/hq_T^2	$KT/hq_T^2 \cdot n_s$	10^{13**}
$N=3$	KT/hq_T^3	$\frac{KT}{hq_T^3} \cdot n_s^2$	10^{13**}
$N=4$	KT/hq_T^4	$\frac{KT}{hq_T^4} \cdot n_s^3$	10^{13**}

* N_s 变化范围为 $10^{11} - 10^{15}$ 位置 $\cdot \text{cm}^{-2}$ 。

** $n_s = 10^{12}$ 原子 $\cdot \text{cm}^{-2}$, $KT/h = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $d = 3 \times 10^{-7} \text{ cm}$, $b = 3 \times 10^{-8} \text{ cm}$, $c = 4 \times 10^6 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

应用方程(23)需假定反应分子作自由粒子运动。在不符合这个条件的那些情况下，计算所得的反应速率的指前因子太大，表面扩散很可能是更慢的步骤。

如果我们利用计算的和实验的指前因子的相似性,则可以设想其动力学参数已被测定的表面反应的每一步反应机理。虽然,推测的反应机理不总是唯一的,但由于计算和实验所得到的指前因子(A_0)的数值有很大矛盾,则肯定可以排除几种机理。

由慢吸附或慢表面反应步骤控制的表面反应的指前因子范围为 10^2 — 10^5 秒⁻¹。对表面扩散控制的表面反应指前因子的变化范围为 10^7 — 10^{12} 秒⁻¹,它依赖于活性位置的密度。脱附或单分子反应控制的表面反应的指前因子典型值比 10^{-12} 秒⁻¹ 大,其范围为 10^{13} — 10^{17} 秒⁻¹。

在气相中,一级反应的指前因子典型值为 10^{13} 秒,二级反应则为 10^{-12} — 10^{-10} cm³·分子⁻¹秒⁻¹,三级反应为 10^{-37} — 10^{-31} cm⁶·分子⁻¹·秒⁻¹。对表面反应所测量的值与气相反应的值可能偏离很大,所测量的表面反应值同速率控制步骤、详细机理和反应物浓度有关。显然,也可以用气相动力学有用的统计模型来模拟表面反应的实验指前因子。

已研究过的和列在表 7.2 中的表面反应可以分成两类:在腐蚀反应中,表面是反应物之一,例如 $\text{Si}(\text{S}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiCl}_2(\text{g})$ 。在催化表面反应中,表面原子起着催化剂的作用而不出现在反应物中,例如 $\text{H}_2 + \text{D}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{HD}$ 。下面将分别讨论这两种类型的反应。

§ 7.14 腐蚀反应

我们来讨论列在表 7.2 中的一些固-气腐蚀反应的结果。Olander 等人^[99]研究了石墨的基晶面(basal plane)和棱晶面这两种面上的氧化反应。在棱晶面氧化反应过程中,虽然也检测到少量的 CO₂ 信号,但是氧化反应的产物是 CO。监测了作为温度的函数的反应速率。他们从反应几率与遮蔽频率的依赖关系得出结论:在石墨表面上发生的反应一定是两个平行的反应,一个慢反应

和一个较快的反应。对于基晶面,认为原子氧在表面上迁移到发生氧化的反应活性位置上是快步骤。而 CO 的脱附,似乎是慢反应步骤,它的速率常数列于表 7.2。在表面浓度分别为 10^{11} cm^{-2} 和 10^6 cm^{-2} 时,所假定的两种类型的反应位置都存在。在棱晶面的氧化反应中,发现氧的晶界扩散和可能的体相扩散是重要步骤。

Anderson 和 Boudart^[100] 与 Madix 和 Boudart^[101] 研究了锆的氧化反应,其反应几率为 0.02,并且与温度无关。然而,在表面上的氧化速率与氧分子束的温度有关,并指出吸附活化能为 100—200 kcal/mol。看来,氧的解离吸附是反应速率的控制步骤。也研究了利用氧原子代替氧分子的氧化反应,在这种情况下,反应的几率为 0.2—0.3,这比氧分子在 830—1100 K 的表面温度范围内的反应几率高得多。这种活性差别似乎是由于需要氧分子中两个氧原子同时与表面原子作用,因此这种相互作用的几率与入射氧分子的取向有关。Mckinley 等人^[102] 已研究过氯分子束和镍表面间的相互作用。1000 K 时反应几率为 0.8,并且在反应物中可检测出 NiCl 和 NiCl₂ 这两种化合物。在低温时 NiCl 的形成占优势,而 NiCl₂ 几乎仅在高于 1400 K 时才形成。所提出的这种机理包含有 Ni₂Cl₂ 表面中间物,这种二聚体的形成似乎是整个反应速率的控制步骤,而 NiCl 和 NiCl₂ 的脱附是很快的反应步骤。脱附的 NiCl 在 1450 K 时的保留时间为 916 微秒,1700 K 时为 140 微秒,而 NiCl₂ 的保留时间甚至更长。Ullman 和 Madix^[103] 测定了氧与钼的反应几率约为 0.3。在多晶钼表面上氧原子扩散到晶界上似乎控制着挥发性氧化钼的形成。在这些研究中,显示了基元表面反应的两种重要特性:

(1) 脱附能 $\Delta H_{\text{脱附}}$ 似乎很高,以致使大多数的产物在表面上的保留时间与表面原子的振动时间相比是很长的。这就可用许多类型的光谱实验成功地研究反应中间产物的性质。

(2) 有些反应表明速率随反应物分子束温度的增高而增加。因此,脱附过程似乎存在着小的、但可以检测的活化能。在许多催化表面反应中发现了类似的活化过程。

§ 7.15 催化表面反应

在这些反应中表面起着反应催化剂的作用。而这些反应在和表面反应相同实验条件下的气相中不是不可能发生就是发生得极慢。这些反应可以分为以下几种类型。

1. 交换反应:应用同位素交换,例如 H_2-D_2 交换反应,强化学键如 H-H 键的断裂是必经的基元反应步骤,没有键的断裂,同位素原子不可能插入而形成产物分子。用监测产物形成速率的方法,可以了解这个键断裂的效率和与其它表面原子参与生成产物的情况。由于 H-H, C-H, C-C, C-O 和 N-N 键的断裂步骤是最重要的催化反应步骤,所以同位素交换反应给我们提供了大量的关于这些过程如何发生的信息。交换反应也可能是绝热反应。

2. 解离反应:这一类型的各种反应也可以探测化学键断裂的本质。由于检测到的产物是分子碎片,所以可用关于它们形成和产物分布的动力学信息了解反应的中间产物。这些反应在高温时起着重要作用,是研究气体-表面相互作用的重要方法。这些解离反应的大多数常常是吸热反应。然而,在某些情况下,例如甲酸分解这个反应,正如将要证明的那样是放热反应。

3. 放热的小分子反应和原子复合反应:在这些表面反应中,可以获得过量的分配在反应产物和表面上的化学能。所形成的分子可不再按被表面温度(T_s)控制的速率分布进行脱附。角分布也可能偏离余弦分布。CO 氧化成 CO_2 , NH_3 氧化成 NO 以及 H_2 和 O_2 生成 H_2O 都是这种类型小分子反应的例子。在表面上,原子的复合反应也可能释放出大量的在脱附产物和表面上重新分配的化

学能。H、O 或 Cl 的复合反应或这些原子彼此之间的反应是典型的复合过程的例子。其它放热的表面反应包括原子与吸附分子的反应,例如吸附的乙烯 C_2H_4 与原子氢形成乙烷的反应。

我们来讨论这些不同催化表面反应的研究结果。

§ 7.15.1 H_2 - D_2 交换反应

复相催化作用研究的基本课题之一是表面如何在原子水平上降低简单反应的活化能,使那些在气相中不可能发生的简单反应容易在表面上进行。氢和氘的分子反应生成氘化氢是在金属表面上,甚至当温度低于 100K 时也很容易发生的一种简单反应。而同样的反应在气相中则因 H_2 的解离能很大(103kcal/mol)而被完全抑制。在气相反应中,一旦 H_2 分子被解离,其随后的原子-分子反应 $H + D_2 = HD + D$ 仍具有大约 10 kcal/mol 的势垒。

在铂的(111)晶面和铂的台阶面上研究过这个反应。在相同的实验条件下 ($T_s = 1100K$, $\omega = 10$ Hz, $T_g = 300K$), 发现在 Pt (111)晶面上,积分反应几率为 0.07,而在台阶表面上则高得很多,即为 0.35。还发现反应几率明显地与反应物接近台阶结构的方向有关。当反应物碰撞在台阶结构的敞开面, H_2 的产量最高,当台阶的内棱被掩蔽时,氢的产量近似地减少 2 倍。这些结果表示在图 7.13 和 7.14。其中归一化 H_2 的信号强度是作为入射角以及方位角的函数进行监测的。在图 7.13 中 H_2 的产量用入射极角的函数表示。曲线 *a* 的方位角为 $+90^\circ$,即分子束入射的平面垂直于台阶的棱,如在图 7.13 上方的插图所示。在曲线 *b* 上反应物分子束在平面的投影平行于台阶的棱,其中 ϕ 是 0° 。这些实验都是在分子束调制频率为 10 Hz 和表面温度为 1100K 下完成的。图 7.14 表示在一固定的与宏观表面法线方向成 45° 入射极角进行测量的 H_2 和 D_2 交换反应几率与方位角的依赖关系。正像在

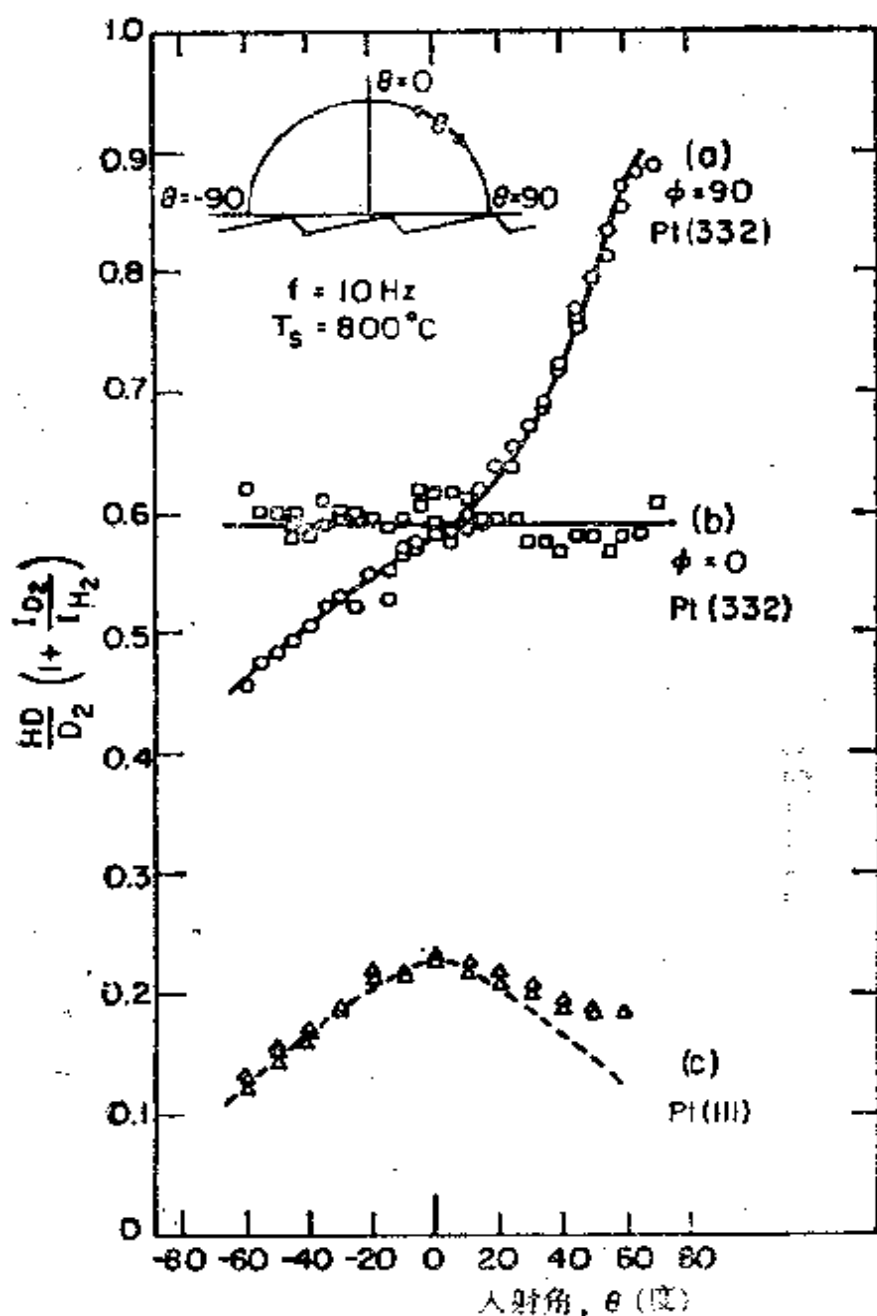


图 7.13 HD 的生成作为分子束入射角 θ 的函数它与入射 D_2 的强度进行归一化; (a) 台阶棱垂直入射束 ($\phi=90^\circ$) 的 Pt (332) 晶面; (b) 分子束在表面上的投影平行于台阶棱 ($\phi=0^\circ$) 的 Pt(332) 晶面; (c) Pt(111) 晶面

两种入射角度的实验所发现的那样, 当反应物碰撞在台阶结构的敞开面时, HD 的产量是最高的, 从 $\phi=-90^\circ$ 到 $\phi=90^\circ$ 范围内大约增加 2 倍。为了研究是否可以认为所观测的角的依赖关系是由

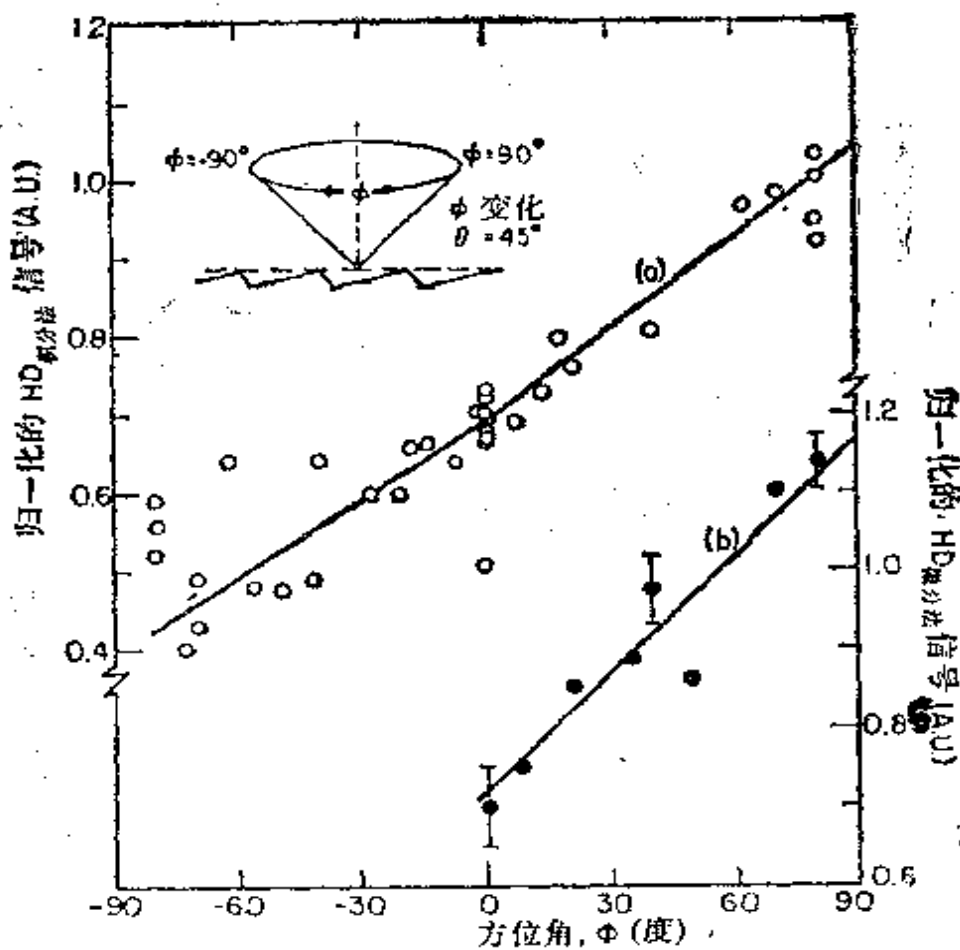


图 7.14 在 Pt(332) 晶面上, HD 产量作为方位角 ϕ 的函数, 具有固定的入射角 $\theta = 45^\circ$; (a) 积分法测量的数据; (b) 微分法得到的数据

吸附活化能引起的, 所以将分子束从 300K 加热到 600 K, 并监测 HD 的产量。在实验精度内, 没观测到明显的变化。这种实验表明, 吸附活化能与入射角无关。H₂-D₂ 交换几率与入射方向的依赖关系反映出表面结构的不对称性^[106]。虽然, 分子束在表面上的截面积随入射而变化, 但是表面中间产物的浓度应该保持不变, 因为吸附的 H 和 D 原子的扩散时间比反应时间(约为 20 毫秒)短的多。这一点由下述事实所证实: 当入射角改变时, HD 产物信号没有发生相滞后现象。随着方向角的变化(而分子束截面保持不变)^[106], 在 HD 形成的过程中, 也观测到了同样的趋势。

如前所述,当反应物接近台阶结构的敞开面时, H_2-D_2 交换反应几率最高。这个结果清楚地说明铂的台阶(活性)位置有使 H—H 键断裂的独特性质。并发现与内角原子相连的活性位置是最活泼的。把表面分成台阶和平台两部分^[106],就可以用(111)平台的活性为基准来估计台阶的活性。入射分子束对台阶位置的有效面

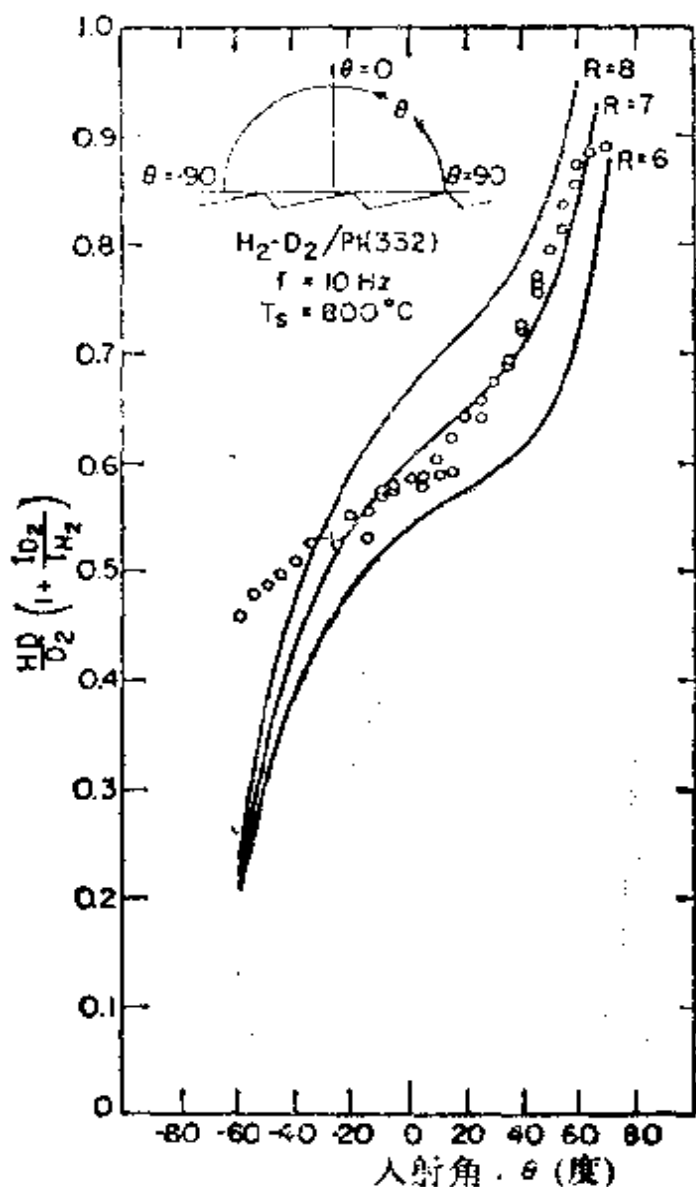


图 7.15 在 Pt(332) 晶面上, 作为入射角 θ 的函数的 HD 实验产量和计算产量比较。R 是台阶位置每单位面积的反应几率与平台位置每单位面积的反应几率在法线入射方向上的比值

积和对平台位置的有效面积是分开的。台阶位置每单位面积的反应几率可以作为一可调参数,而Pt(111)面上每单位面积反应几率的实验结果可用于平台表面。

这些计算的结果表示在图 7.15。如果 R 是台阶位置每单位面积反应几率与垂直入射的平台位置每单位面积反应几率的比,则假定台阶位置的活性比平台位置的活性大 7 倍时,其计算值和实验结果是明显符合的。

在铂的台阶和(111)面上,也研究过 H_2-D_2 交换反应的动力学,研究中采用在 1—200Hz 各种频率测量作为表面温度函数的归一化强度,以及在各种频率时测量作为表面温度函数的 HD 的相位移。对台阶的和(111)的铂表面实验结果得到了相同的相位移和强度的依赖关系,这就表明在这两种类型表面上的反应机理是相同的。差别是在台阶表面上氢和氘分子的解离吸附具有较高的反应几率。在解离吸附发生之后,在这两种类型表面上相继发生的反应步骤都相同。作为表面温度函数的归一化强度和相位移都表示在图 7.16 和 7.17。数据可分为高温区和低温区。在 700 K—1100K 的低温区,所观测的强度和相的关系与假定发生平行反应的模型相吻合。在高温区的数据与假定发生连串模型反应(consecutive reaction)相吻合。连串反应中包括表面扩散在内的几个步骤是能够区分开来的^[72]。在 Pt(111)晶面上, H_2 或 D_2 的解离吸附具有较低反应几率的原因是吸附的活化能垒小,即 0.5~1.5 kcal/mol。在分子束表面散射研究中用改变分子束的动力学温度揭示了这一结果。在台阶铂表面上的吸附不需活化能。

Balooch 等人^[81]研究了 H_2-D_2 在 Cu(111)和台阶表面上的交换反应。在这两种铜的表面上, H_2 和 D_2 的吸附都是活化吸附。吸附的活化能约为 5 kcal/mol,这是从反应几率与束温依赖关系

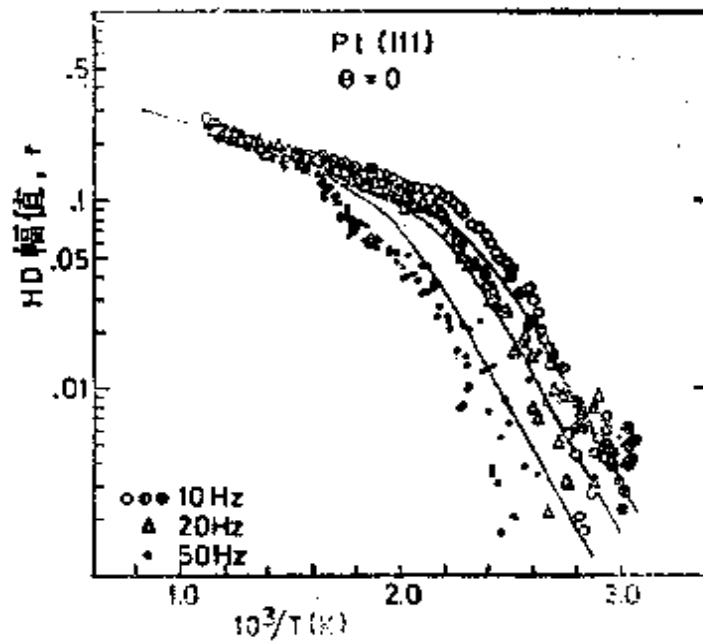


图 7.16 在 Pt(111) 表面上, 在几种束调频率下 HD 产物幅值的 Arrhenius 曲线图。混合的 H_2-D_2 分子束在法线方向上碰撞表面

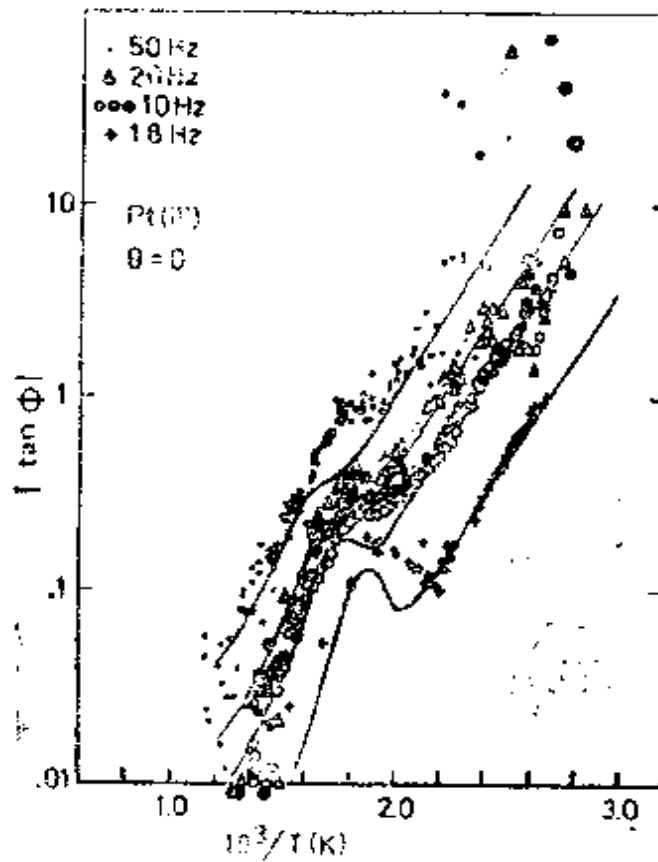


图 7.17 对不同的 HD 产物频率相滞后角 ϕ 的正切的绝对值的 Arrhenius 曲线图。实三角和圆圈对应于 $\tan\phi$ 的负值 ($\phi > 90^\circ$)

中确定的。Palmer等人^[107]也研究了 H_2-D_2 在蒸发制成薄膜的铂和镍表面上的交换反应。他们所观测到的靠近表面法线方向峰的角分布,遵循 $\cos n\theta$ 的关系,其中, θ 为相对表面法线方向的表面脱附角; n 值的变化范围在已研究过的不同表面上为2.5—4.0。其峰的角分布与存在的杂质,例如金属表面上碳和硫的污染有关。这已从Slickney等人^[108]的实验得到了证据,当表面清除了硫、氧或碳时, n 值就接近于1。应当注意,在铂的(111)和台阶^[72]表面上,已发现脱附的HD分子是按类余弦角分布的。另一方面,对铜来说甚至从洁净的表面上HD的散射也是按非余弦角分布的。

§ 7.15.2 解离反应

研究了在钨和钼表面上HD的原子化反应。在钨表面上于300 K时,其反应几率为0.3;氢原子的角分布是类余弦的,这表明在热表面和脱附氢原子之间存在热平衡;已测出表面物种微秒的保留时间。在钼表面上,像在钨表面上一样,氢的解离几率随束温的增高而增加^[82];从反应几率与束温依赖关系可知原子化表面反应的活化能为1.4 kcal/mol;当原子一旦形成,在从热表面脱附之前不能重新结合;反应中的速率控制步骤似乎是具有约75 kcal/mol活化能的氢原子脱附;氢原子的表面扩散似乎不需要活化能。也研究过在热钨^[109]和铂表面上 N_2O 的解离反应。在热钨表面上,高温时其分解几率接近于1;产物 N_2 以余弦分布发射。显然,在 N_2O 的分解过程中,氧与热钨表面发生反应。在散射的分子束中,发现了 N_2 和NO这两种分解产物,并在2500 K时两者的比约为12:1。在铂表面上,当 N_2O 再解离时,应能检出NO和 N_2 两种物种^[110],而NO的浓度比从钨表面脱附的NO浓度要大。在同样的铂表面上,由于解离所形成的NO产物的角分布属于余弦类型,这表明Pt(100)面上的分子在重新发射前的适应性。

然而，产物分子 NO 的角分布不同于它们从覆盖碳的铂表面上于 1125K 发射的角分布，即 NO 的角分布肯定不是余弦的；它的峰出现在靠近镜面角，这种峰的分布反映出在表面解离反应过程中 NO 在覆盖有碳的铂⁽¹⁰⁰⁾表面上缺乏能量适应性。N₂O 在覆盖有碳的铂表面上可能进行各种化学反应。这些化学反应大都是放热的，结果得到除 N₂ 和 NO 之外的 CN、CO 和 CO₂ 反应产物。在洁净的铂表面上，N₂O 分子只能进行吸热反应。

Maddix 等人^[88]利用分子束散射实验和热脱附研究了甲酸的分解反应。在这些研究中，利用了洁净的 Ni(100)表面，Ni-Cu 合金表面和污染的镍表面。从洁净的 Ni(100)表面上，在 370 K 温度时，分解产物 H₂、CO₂ 和 CO 都可脱附下来。不同产物在同样温度下脱附，表明它们一定来自共同的反应中间物。从产物分布和反应速率参数可以得出结论：表面上的反应中间物是甲酸酐。在碳污染和氧污染的 Ni(100)和铜-镍合金表面上分解产物的程序升温脱附是不同于在 Ni(100)表面的，产物分布明显地不同，大部分产物为 CO₂ 和 H₂。从这些结果可以得出结论，由于杂质或合金掺入到镍表面上，使反应中间物发生了由酸酐到 HCOO 的变化。不同的反应序列表明，酸酐的分解很可能得到等量的 H₂、CO₂ 和 CO。

表 7.4 不同表面组成的镍和铜晶面上甲酸分解反应的表观活化能和指前因子^a

(参见 I. wachs 和 R. Maddix 工作, 文献 [98])

表 面	$E_{\text{表观}}$ (kcal/mol)	$A_{\text{表观}}$ (s ⁻¹)	T_p (K)	中间物
Ni(110) (洁净)	26.6	2×10^{15}	~370	酸酐
Ni(110) (2×1)-C	25.5	5×10^{14}	~430	HCOO
Ni(110)-O	N. D.	N. D.	~440	HCOO
Cu/Ni(110) (65/35)	27.6	N. D.	~400	HCOO
Cu(110)	31.9	1×10^{14}	~475	HCOO

a: N. D 无数据。

而 HCOO 的分解将仅仅得到 CO 和 H_2 。

这些研究清楚地表明利用改变表面组成或表面结构或者两者同时改变来改变反应的中间物，这样也改变了产物的分布。该反应的动力学也反映了这种机理的变化。表 7.4 列出了在洁净的和污染的镍表面以及铜-镍合金表面上甲酸分解的活化能、指前因子和可能的反应中间物。

§ 7.15.3 放热的小分子反应和原子复合反应

最近研究了一氧化碳和氧分子在铂表面上的氧化反应^[111]。测量了脱附的 CO_2 分子的速度分布。铂的表面温度为 800K；然而，在表面法线方向 (0°) 测得脱附气体温度为 3500 K，而在 45° 方向上则为 2400 K。因此，可几速度从法线方向单调地减少。这样大的动力学温度表明，某些反应能可以转化为产物分子的平动能。虽然 CO_2 分子的速度是相当大的，但表现为平动能的化学能在数量上不超过有效化学能的 10%。研究氮原子复合反应表明，某些有效的化学能能够转变为脱附分子的动能和内能^[112]。这些研究是在铂和污染的铂上进行的。

化学表面反应的基元反应步骤的研究正处于它的初期阶段。许多重要的催化反应还没有用这样的方法来研究，并且只有少数表面反应的动力学参数是可用的。这些反应在化学工艺、天体物理学和极高温的过程中起着重要的作用。希望在不久的将来，进行分子束散射和其它研究工作将能确定许多表面反应的速率参数，使我们可以了解基元表面反应步骤。一旦有足够的表面反应数据可用，人们便可在十分明确的温度、压力以及表面参数条件下，知道某些类型表面反应和某些占主导地位的基元反应。这样我们就会懂得改变表面结构和表面组成以加速或抑制某些化学反应。

参考文献

1. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960, p. 7 (and references therein).
2. See, for example, H. Schaeffer III *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*, Addison-Wesley, Menlo Park, Calif., 1972, and references therein.
3. S. T. Ceyer and G. A. Somorjai, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **82** (1977).
4. J. Brumbach and G. A. Somorjai, *Crit. Rev. Solid State Sci.* **4**, 429 (1974).
5. (a) N. Ramsey, *Molecular Beams*, Oxford University Press, New York, 1969; (b) G. Comsa, *Proc. 7th Intern. Congr and 3rd Intern. Conf Solid surfaces*, Vienna, 1977, 1317; (c) G. Comsa, *Vacuum*, **19**, 277 (1969).
6. S. L. Bernasek and G. A. Somorjai, *Prog. Surf. Sci.* **5**, 377 (1975).
7. L. Thomas, in *Fundamental of Gas-Surface Interactions*, eds. H. Saltzburg et al., Academic Press, New York, 1967, p. 346.
8. W. Seikhaus, J. Schwarz, and D. Olander, *Surf. Sci.* **33**, 445 (1972).
9. (a) D. Auerbach, C. Becker, J. Cowin, and L. Wharton, *Appl. Phys.* **14**, 141 (1977); (b) G. Comsa, R. David, and B. J. Schumacher, *Surf. Sci.* **85**, 45 (1979); (c) G. Comsa and R. David, *Chem. Phys. Lett.* **49**, 512 (1977).
10. (a) W. Weinberg and R. Merrill, *J. Chem. Phys.* **56**, 2881 (1972); (b) R. Sau and R. Merrill, *Surf. Sci.* **34**, 268 (1973).
11. A. Modak and P. Pagni, *J. Chem. Phys.* **59**, 2019 (1973).
12. (a) J. McClure, *J. Chem. Phys.* **57**, 2810 (1972); (b) J. McClure, *J. Chem. Phys.* **57**, 2823 (1972); (c) W. Steele, *Surf. Sci.* **38**, 1 (1973).
13. S. Bernasek and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **50**, 4552

- (1974).
14. (a) R. Palmer, H. Saltsburg, and J. Smith, *J. Chem. Phys.* **50**, 4661 (1969); (b) S. Bernasek and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **62**, 3149 (1975).
 15. R. G. Rowe and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **63**, 4648 (1975).
 16. (a) J. Doll, *Chem. Phys.* **3**, 257 (1974); (b) J. Doll, *J. Chem. Phys.* **61**, 954 (1974); (c) D. Dion and J. Doll, *Surf. Sci.* **58**, 415 (1976).
 17. S. Brass, D. Reed, and G. Ehrlich, *J. Chem. Phys.* **70**, 5244 (1979).
 18. H. Winters, *J. Chem. Phys.* **64**, 3495 (1976).
 19. J. Doll, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 195 (1974).
 20. (a) G. Boato, P. Cantini, and L. Mattera, *Surf. Sci.* **55**, 141 (1976); (b) G. Derry, D. Wesner, S. W. Krishnaswami, and D. R. Frankl, *Surf. Sci.* **74**, 245 (1978).
 21. (a) G. Boato, P. Cantini, U. Garibaldi, A. Levi, L. Mattera, P. Spadacini, and G. Tommei, *J. Phys. C6*, L394 (1973); (b) G. Derry, D. Wesner, W. Carlos, and D. R. Frankl, *Surf. Sci.* **87**, 629 (1979).
 22. U. Garibaldi, A. Levi, R. Spadacini, and G. Tommei, *Proc. 2nd ICSS (Kyoto) Jap. J. Appl. Phys. Suppl. 2*, pt. 2, p. 563 (1974).
 23. U. Garibaldi, A. Levi, R. Spadacini, and G. Tommei, *Surf. Sci.* **48**, 649 (1975).
 24. C. Chiroli and A. Levi, *Surf. Sci.* **59**, 325 (1976).
 25. J. Doll, *Chem. Phys.* **3**, 257 (1974).
 26. J. Doll, *J. Chem. Phys.* **61**, 954 (1974).
 27. D. Dion and J. Doll, *Surf. Sci.* **58**, 415 (1976).
 28. R. Masel, R. Merrill, and W. Miller, *Surf. Sci.* **46**, 681 (1974).
 29. R. Masel, R. Merrill, and W. Miller, *J. Chem. Phys.* **64**, 45 (1976).

30. C. Ray and J. Bowman, *J. Chem. Phys.* **63**, 5231 (1975).
31. F. Goodman, N. Cabrera, V. Celli, and R. Manson, *Surf. Sci.* **19**, 67 (1970).
32. F. Goodman, *Surf. Sci.* **19**, 93 (1970).
33. F. Goodman, *J. Chem. Phys.* **58**, 5530 (1973).
34. R. Masel, R. Merrill, and W. Miller, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 355 (1976).
35. R. Masel, R. Merrill, and W. Miller, *J. Chem. Phys.* **65**, 2690 (1976).
36. A. Tsuchida, *Surf. Sci.* **46**, 611 (1974).
37. J. Meyers and D. Frankl, *Surf. Sci.* **51**, 61 (1975).
38. (a) A. Tsuchida, *Surf. Sci.* **52**, 685 (1975); (b) R. J. LeRoy, *Surf. Sci.* **59**, 511 (1976).
39. H. Finzel, H. Frank, H. Hoinkes, M. Luschka, H. Nahr, H. Wilscia, and U. Wonka, *Surf. Sci.* **49**, 377 (1975).
40. H. Chow and E. Thompson, *Surf. Sci.* **54**, 269 (1976).
41. J. Beeby, *J. Phys.* **C6**, 1229 (1973).
42. N. Cabrera and F. Goodman, *J. Chem. Phys.* **56**, 4899 (1972).
43. F. Goodman, W. Liu, and N. Cabrera, *J. Chem. Phys.* **57**, 2698 (1972).
44. F. Goodman and W. Tan, *J. Chem. Phys.* **58**, 5527 (1973).
45. G. Wolken, Jr., *J. Chem. Phys.* **61**, 456 (1974).
46. G. Wolken, Jr., *J. Chem. Phys.* **58**, 3047 (1973).
47. J. Beeby, *J. Phys.* **C4**, L359 (1971).
48. J. Beeby, *Proc. 2nd ICSS (Kyoto) Jap.*, *J. Appl. Phys. Suppl.* **2**, Pt. 2, p. 537 (1974).
49. J. Beeby, *Commun. Solid State Phys.* **7**, 1 (1975).
50. R. Masel, R. Merrill, and W. Miller, *Phys. Rev.* **B12**, 5545 (1975).
51. (a) W. Weinberg, *J. Phys.* **C5**, 2098 (1972); (b) G. Comsa, *J. Phys.* **C6**, 2648 (1973).

52. D. Tendulkar and R. Stickey, *Surf. Sci.* **29**, 516(1971).
53. A. Stoll, J. Ehrhardt, and R. Merrill, *J. Chem Phys.* **64**, 34 (1976).
54. (a) J. Lapujoulade and Y. Lejay, *Surf. Sci.* **69**, 354 (1977);
(b) J. Lapujoulade, Y. Lejay, and N. Papanicolaou, *Surf. Sci.* **90**, 133 (1979).
55. K.H. Rieder and T. Engel, *Surf. Sci.*, in press (1980).
56. G. Boato, P. Cantini, and R. Tatarek, *J. Phys.* **F6**, L237 (1976).
57. J.M. Horne and D.R. Miller, *Surf. Sci.* **66**, 365(1977).
58. G. Comsa, G. Mechttersheimer, B. Poelsema, and S. Tomoda, *Surf. Sci.* **89**, 123 (1979).
59. (a) A Stoll and R. Merrill, *Surf. Sci.* **40**,405(1973); (b) A. Stoll, R. White, J. Ehrhardt, R. Masel, and R. Merrill, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 192 (1975).
60. R. White, J. Ehrhardt, and R. Merrill, *J. Chem. Phys.* **64**, 41 (1975).
61. S.T. Ceyer, R.J. Gale, S.L. Bernasek, and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **64**, 1934 (1976).
62. J. McClure, *J. Chem. Phys.* **57**, 2823 (1972).
63. W. Steele, *Surf. Sci.* **38**, 1 (1973).
64. (a) W. Weinberg and R. Merrill, *J. Chem. Phys.* **56**, 2893 (1972); (b) J. Horne and D. Miller, *J. Vac. Sci. Technol.* **13**, 351 (1975).
65. P. Jewsbury, *Surf. Sci.* **25**, 325 (1975).
66. See, for instance, G. Goodman, *Crystal Growth*, Plenum Press, New York, 1972.
67. See, for example, P. Hirth et al., *Condensation and Evaporation*, Pergamon Press, Oxford, 1963.
68. D. King, to be published in *Surface Science, Recent Progress and Perspectives*, ed. R. Vanselow, CRC Press, Cleveland, Ohio, 1980.

69. D. Menzel, *Top. Appl. Phys.* **4**, 101 (1975).
70. D. Olander and A. Ullman, *Int. J. Chem. Kinet.* **8**, 625 (1976).
71. I. Wachs and R. Maddix, *Surf. Sci.* **58**, 590 (1976).
72. M. Salmerón, R. Gale, and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*, 2807 (1979).
73. L. Schmidt, *Catal. Rev.* **9**, 115(1974).
74. H. Bonzel, *Surf. Sci.* **68**, 236 (1977).
75. H. Hopster, H. Ibach, and G. Comsa, *J. Catal.* **46**, 32 (1977).
76. (a) J. Morrison and J. Roberts, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A173**, 1 (1939); (b) L. Clavenna and L. Schmidt, *Surf. Sci.* **22**, 365 (1970).
77. D. King and M. Wells, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A339**, 245 (1974).
78. P. Kisliuk, *J. Phys. Chem. Solids* **3**, 95 (1957); **5**, 78 (1958).
79. (a) H. Conrad, G. Ertl, B. Koch, and E. Latta, *Surf. Sci.* **43**, 462 (1974); (b) A.M. Bradshaw and F.M. Hoffmann, *Surf. Sci.* **72**, 513 (1978).
80. L. West and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **57**, 5143 (1972).
81. M. Balooch, M. Cardillo, D. Miller, and R. Stickey, *Surf. Sci.* **46**, 358 (1974).
82. W. Siekhaus, J. Schwarz, and D. Olander, *Surf. Sci.* **33**, 445 (1972).
83. S. Singh-Boparai, M. Bowker, and D. King, *Surf. Sci.* **53**, 55 (1975).
84. H. Ibach and S. Lehwald, 4th Rolla Conf. *Surf. Prop.*, University of Missouri, August 1977.
85. R. Bartzold and G.A. Somorjai, *Acc. Chem. Res.* **9**, 392 (1976).

86. (a) R. Gomer, *Disc. Faraday Soc.* **28**, 23 (1959); (b) *Field Emission and Field Ionivation*, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1961, chap. 4.
87. G. Ehrlich and F. Hudda, *J. Chem. Phys.* **35**, 1421 (1961).
88. D. King, in *Surface Science, Recent Progress and Perspectives*, ed. R. Vanselow; see Table 3 (1980).
89. R. Butz and H. Wagner, *Surf. Sci.* **87**, 69 (1979).
90. H. Ibach, W. Erley, and H. Wagner, *Surf. Sci.* **92**, 29 (1980).
91. T. Engel and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **69**, 1267 (1978).
92. D. King, *Surf. Sci.* **64**, 43 (1977).
93. J. Roberts, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A152**, 445 (1935).
94. J. Wang, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A161**, 127 (1937); *Proc. Camb. Phil. Soc.* **34**, 238 (1938).
95. C. Gaymour and D. King, *J. Chem. Soc. Faraday* **169**, 736 (1973).
96. D. Adams, *Surf. Sci.* **42**, 12 (1974).
97. (a) R. Maddix and M. Boudart, *J. Catal.* **13**, 216 (1967); (b) R. Maddix, G. Ertl, and K. Christmann, *Chem. Phys. Lett.* **62**, 38 (1979).
98. I. Wachs and R. Maddix, *Surf. Sci.* **65**, 287 (1977).
99. (a) D. Olander, W. Siekhaus, R. Jones, and J. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **57** 408 (1972); (b) *ibid.*, pp. 421-433.
100. J. Anderson and M. Boudart, *J. Catal.* **7**, 216 (1964).
101. R. Maddix and M. Boudart, *J. Catal.* **18**, 240 (1967).
102. J. Mckinley, *J. Chem. Phys.* **40**, 120 (1964).
103. A. Ullman and R. Maddix, *High Temp. Sci.* **6**, 342(1974).
104. S. Bernasek and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **62**, 3149 (1975).
105. M. Salmeron, R. Gale, and G.A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1027 (1977).
106. M. Salmeron, R. Gale, and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.*

- 67, 5324 (1979).
107. J.N. Smith and R.L. Palmer, *J. Chem. Phys.* **56**, 13 (1972).
108. T.L. Bradley, A.E. Dabiri, and R.E. Stickney, *Surf. Sci.* **29**, 590 (1977).
109. R.N. Coltharp, J.T. Scott, and E.E. Murchlitz, *J. Chem. Phys.* **51**, 5180 (1969).
110. L.A. West and G.A. Somorjai, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 668 (1972).
111. C.A. Becker, J.p. Cowin, and L. Whorton, *J. Chem. Phys.* **67**, 3395 (1977).
112. R.P. Thorman, D. Anderson, and S.L. Bernasek, *Phys. Rev. Lett.* **44**, 743 (1980).

(郭纯孝 译)

第八章 表面催化反应: 原理

§ 8.1 催化作用

催化作用实际上已经成为所有的化学工艺以及其它领域的许多工艺过程的重要组成部分。Berzelius^[1]于1836年首先确定了催化剂的作用,他发现一些物质由于具有一种表面“催化力”从而加速了化学反应,而本身并没有明显的化学变化。实质上,催化剂的主要功能之一就是使某些化学反应迅速达到化学平衡。

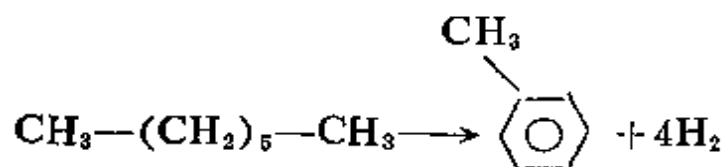
举两个虽然重要却比较简单的反应,即由氧和氢生成水 $\left(\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}\right)$ 及从氢和氮合成氨 $(3\text{H}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow 2\text{NH}_3)$ 的反应来说明这种催化作用。水的标准生成自由能 $\Delta G_{298} = -58\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。然而 O_2 和 H_2 的混和气可以无限期地贮存于玻璃瓶中而不发生任何化学反应。但是,只要向混合物中投入一个大表面积的铂丝网则反应立即猛烈地进行。这个实验常演示给开始学化学课程的新大学生以引起他们学化学的兴趣。对这种强烈作用的原因解释如下: H_2 和 O_2 气相反应的活化能高。首先,双原子分子之一必须解离,解离能(对 H_2 是 $103\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,对 O_2 是 $117\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[2])远比热能 RT 大;随之而来的原子-分子反应($\text{H} + \text{O}_2$ 或 $\text{H}_2 + \text{O}$)还需要大约 $10\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能^[3]。因此,该气相反应在任何条件下都是很难发生的。然而像低压表面研究所表明的那样,当适宜结构的铂表面存在时,这两种分子解离成原子($2\text{Pt} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Pt}-\text{H}$, 和 $2\text{Pt} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{Pt}-\text{O}$)的活化能为零^[4,5]。此

外，随之发生的原子-原子或原子-分子的反应与气相反应相比仅仅需要较低的甚至不需要活化能^[4]。因此这种表面催化作用与催化剂以形成化学吸附的原子中间物为契，使结合能高的双原子分子原子化和降低随之而来的表面反应活化能的能力有关。

类似地，从氮和氢合成氨 ($N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$) 需要“活化” $N \equiv N$ 键以使分子解离。然后，形成的氮原子必定与氢原子或氢分子反应生成氨。由于 N_2 的解离能 ($\Delta E = 280 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) 很高，因此在气相中实际上不可能发生解离反应。但是在铁表面上， N_2 的吸附热相当大^[6] ($\Delta H_{\text{a}} \sim 9.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)，这就使它有了一个相当长的停留时间。然后，氮分子在一个适宜结构的面上[例如(111面)]只需一个小的活化能(约 3 kcal) 即可解离。这是催化反应关键的引发步骤。铁也容易使氢分子原子化。之后，化学吸附的氮原子与氢原子在表面上作用生成 NH 、 NH_2 ，最终生成 NH_3 分子并脱附进入气相：

§ 8.2 选择催化

催化剂的另一个主要功能是提供反应的选择性。在反应条件下可以有許多热力学上允许的反应途径，导致形成不同的产物。选择性催化剂仅仅加速其中一个反应，使其以接近理论的或 100% 的效率生成所期望的产物。正庚烷脱氢环化成甲苯^[7] 就是这样的一个例子：



这是脂链分子转化为芳香化合物的一个非常理想的反应。例如，汽油中较高浓度的香芳化合物很大程度上改善了汽油的辛烷值。然而，正庚烷可参与几个较简单的竞争反应。这些反应包括 C—C

键断裂形成小分子量产物(甲烷、乙烷、丙烷)的氢解反应,生成各种烯烃的部分脱氢反应和产生支链化合物的异构化反应。所有这些反应都是热力学上允许的,并且因为它们显然比脱氢环化简单,所以可与脱氢环化进行有力的竞争。但若制得一个理想表面结构的铂催化剂则只催化正庚烷选择转化为甲苯的反应,而不生成其它产物。催化剂的选择性对于小分子反应(诸如 CO 加氢生成所希望的烃)和具有生物重要性的大分子反应都是同等重要的,而对于后者,酶催化剂提供了所希望的选择性^[9]。

§ 8.3 动力学表示式

催化作用是一种动力学现象。我们总是喜欢以最佳的速率反复地使用同一催化剂进行同一反应。在多数情况下,这类定态操作正是人们所希望和追求的。为此,按吸附、表面迁移、化学重排和吸附态反应以及产物的脱附等基元反应顺序进行的每一步的速率都必须达到定态。每一单位催化剂面积的总反应速率可以表示为:产物 mol 数/催化剂面积×时间。速率也常表示为表观速率常数 k 与某个作用物压力(或浓度)的相关项的乘积:

$$J_{\text{催化}} = k_{\text{催化}} \times f(P_i) \quad (1)$$

式中 P_i 是作用物分压。整个催化反应的速率常数包括了速率控制步骤之前的很多基元反应的速率常数。因为反应速率最慢的那步可能由于反应条件改变(温度、压力、作用物的相对表面浓度、催化剂结构)而改变,所以, k 值也需要改变以反映改变了的反应机理。

虽然如此, k 可用 Arrhenius 表示式确定:

$$k_{\text{催化}} = A \exp(-E_{\text{催化}}^*/RT) \quad (2)$$

式中 A 是与温度无关的指数前因子, $E_{\text{催化}}^*$ 是催化反应条件下所测得的表观活化能。

因为常常希望知道单位时间内每一个催化剂的活性位置上有多少产物分子生成,因此习惯上将速率表示为:产物分子数/催化剂活性位置数 \times 时间^[9],也就是通常所说的“转换频率”(turnover frequency)或“转换数”(turnover number) TN 。在400—800 K和总压力仅为几个大气压的一般反应条件下,对大多数复相催化的小分子反应来说,其 TN 通常在 10^{-2} 和 10^2 秒⁻¹之间变化。

转换数为我们提供了催化剂的活性指标(在某些选定条件下的反应速率),而反应的几率 RP 则表示在相同条件下催化剂的总频率。反应几率(reaction probability)定义为

$$\text{反应几率} = \frac{\text{产物分子生成速率}}{\text{作用物分子进入速率}}$$

RP 容易由分子进入速率去除转换数得到,进入速率 $J_{\text{进入}}$ (rate of molecular incidence)可以用分子运动论表达式 $J_{\text{进入}} = P/(2\pi M RT)^{\frac{1}{2}}$ 由压力得到。图8.1分别标出了从环己烯在铂催化剂上脱

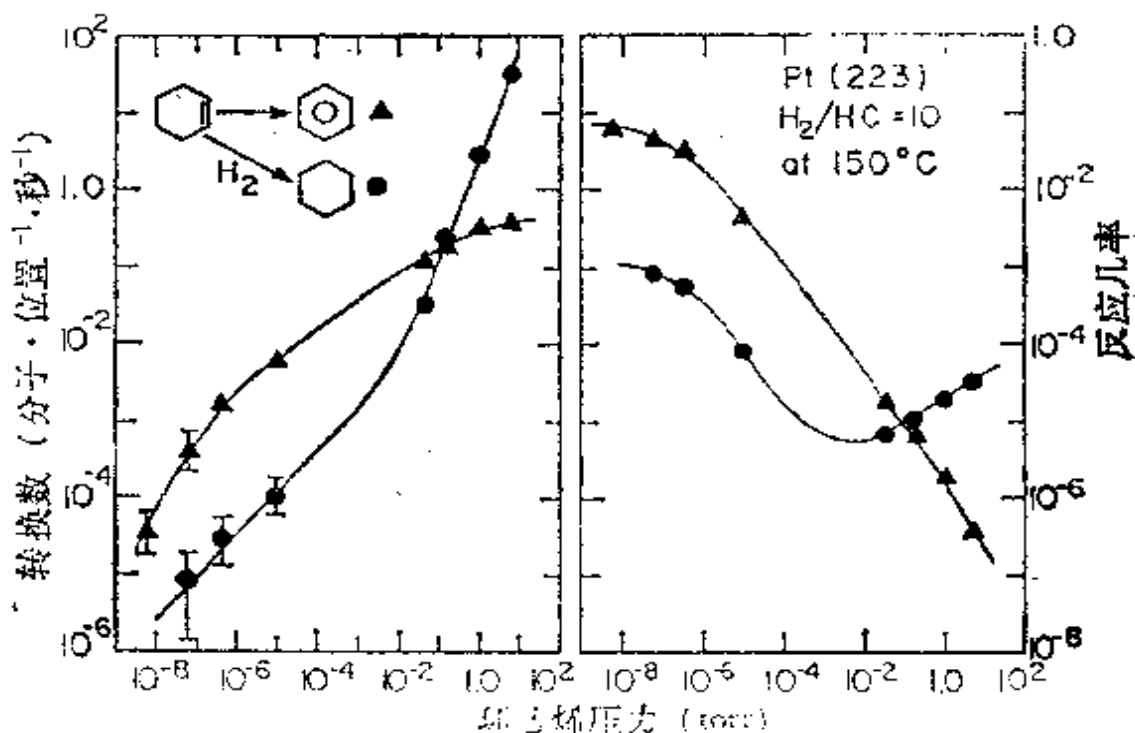


图 8.1 在 10 个数量级的压力范围内,环己烯反应速率和反应几率的相关图。反应于 150°C 在台阶的 Pt(223) 晶面上进行, H₂/HC 比为 10

氢制苯和加氢制环己烷所获得的转换数 TN 以及由 $(RP=TN/J_{\text{进入}})$ 获得的反应几率^[10]。该图是这些反应参数做为作用物压力 (10个数量级的压力范围即 10^{-8} — 10^2 torr) 的函数作图而得到的。由于热力学的原因, 在低压下脱氢反应决定产物的分布。总之, 当环己烯压力增加 10^8 倍时, 则加氢和脱氢反应的转换数的改变量分别为 10^7 和 10^4 倍。脱氢反应的几率即反应的环己烯分子转化为苯的百分率, 从 10^{-7} torr 时的 ~ 0.05 一直下降到比 77 torr 时的 10^{-6} 还低。这样一来, 尽管反应速率随作用物压力增高而增大了, 但是催化剂转化作用物为产物的效率却随压力增高而明显地降低了。对于加氢反应也是这种情况, 只不过变化范围较小而已。在上述整个压力范围内, 该反应几率随着压力增高仅减小 2 个数量级 (即从 $\sim 10^{-8}$ 到 10^{-6})。

脱氢几率随压力增高之所以急剧减小, 是与平均反应时间较长有关, 而表面反应和脱附过程都需要较长的平均反应时间, 在 450K 约需 10 秒。在较高的压力下, 反应时间比作用物分子与表面之间碰撞周期长得多。在这些条件下, 大部分可发生化学变化的表面位置不断地被已经在那里的吸附质所屏蔽。结果, 在表面反应发生之前, 大部分的有关作用物分子就已经从表面上脱附了。

纯粹的催化反应速率的测定以及速率怎样随温度和压力而变化, 是很实际很重要的。虽然有许多极好的催化剂可使反应达到化学平衡 (例如使 CO 和烃类氧化成 CO_2 和 H_2O 的 Pt 催化剂), 但是大多数催化反应仍然为某一个表面过程的动力学所控制。从总反应的活化能和压力依赖关系的知识, 可以模拟催化过程并推算出最佳反应条件^[11]。这种基于宏观速率参数的动力学分析, 对于以催化反应为基础的化学工艺的开发是极其重要的^[12]。

反应速率对于参与表面反应的那些表面物种化学成键的微小变化是极其敏感的。因为形成或断裂表面键所必须的活化能出现

在总反应速率常数的 Arrhenius 方程式的指数上。因此,它能以指数的形式增大或减小速率。例如,在 500 K 时活化能只要改变 3 kcal 就能使反应速率改变一个数量级以上。因此,与原子平台相比在各种表面不规则处,台阶和纽结上化学成键的微小改变就能使反应速率和产物分布有很强的结构敏感性。速率的测定指数地放大了发生在表面上的能量改变,它能在分子水平上对表面结构和电子的变化以及对表面成键的变化提供非常灵敏的探针。

§8.4 催化反应动力学参数表

对于金属催化剂表面上进行的各种类型的烃类催化反应,已经得到了大量的动力学数据。这些反应包括脱氢、加氢、氢解和裂化、开环、脱氢环化以及异构化等反应。这些反应的动力学参数列在本章附录表 8. A1 到表 8. E4 中。所用的催化剂体系连同其研究的温度范围也一并列在表中。因为这些反应总是在氢存在时进行,所以烃及氢的浓度(分子数/cm³)都以对数形式列在表中。 X 和 Y 分别为指数速率定律中(HC)和(H₂)浓度的指数,这些指数凡已求得的也都列出了。从这些数据出发就可以求出反应速率随作用物浓度的变化。在给定的实验研究的温度范围内,某一温度的反应速率也已算出并列出了反应的表观活化能 E_a 和指数前因子的对数值 $\log A$ 。由速率和作用物浓度可算出反应几率(RP)。表 8. A1 到 8. E4 还列出了各种催化反应的 $\log RP$ 并提供了已报道过的各组分的选择性 S , 它们是由特定的反应速率对总反应速率的比确定的。

对于给定的反应,在不同的催化剂体系上所得到的动力学参数很不相同。这一结果是预料中的,因为不同的金属催化剂的结构和成键的特性相差悬殊。尽管如此,从数据的分析中仍可得出一些结论。在这些反应进行的条件下,反应几率是很低的,其值可从加

氢反应的 10^{-8} — 10^{-5} 到大多数其它反应的 10^{-12} — 10^{-9} 。至于表观活化能,加氢和环丙烷开环反应最低,为 9 — $15\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。环己烷脱氢和 C_4 — C_6 烷烃的氢解反应的 E_a 值为 16 — $25\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。对于大多数其它反应,其中包括乙烷、丙烷和其它烷烃的氢解(最常研究的反应);烯烃和苯的裂解;烷烃脱氢;以及 C_5 — C_6 烃的异构化等反应,其表观活化能在 25 — $50\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 范围内。

表 8. A1—8. E4 所列的动力学数据,对选择最佳反应条件和催化剂体系是有用的。希望不久的将来那些可靠的动力学参数对许多其它的重要烃类的催化反应将会是有用的。

§ 8.5 大表面积

在催化作用中,需要考虑的重要问题之一就是为作用物和表面之间提供一个大的接触面积。因为总速率(产物分子数/时间)与表面积成正比。结果,大量的工作都花在制备大表面的催化剂和准确地测量表面积上了。图 8.2 展示了几个重要的催化剂。工业上使用的最重要的一些催化剂都是小颗粒的(直径 1 — $10\mu\text{m}$)。例如,合成氨或 CO 加氢中使用的铁催化剂就是小颗粒。这种小颗粒形状的催化剂可以达到 1 — $10\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 的表面积。催化剂中常常加入结构助剂(例如在 Fe 中加 CaO 或 Al_2O_3),它可使减小表面积的烧结和晶粒生长的速度降低。另一类催化剂——分子筛(即用来使烃类裂解成较低分子量产物的硅铝酸盐)具有充满了 8 — 20\AA 孔的晶体结构。图 8.3 示出了用于催化的许多分子筛中的一种丝光沸石的结构。因为催化反应在孔内发生,所以在这些催化剂体系中每克催化剂几百平方米的内表面积是很有效的^[13]。通常使用的过渡金属催化剂是以直径为 10 — 100\AA 的小颗粒形式分散到大表面积的载体上。载体可以是特制的氧化铝或骨架二氧化硅(或者是分子筛),其表面积可以达到 10^2 — $1\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 范围。通常合

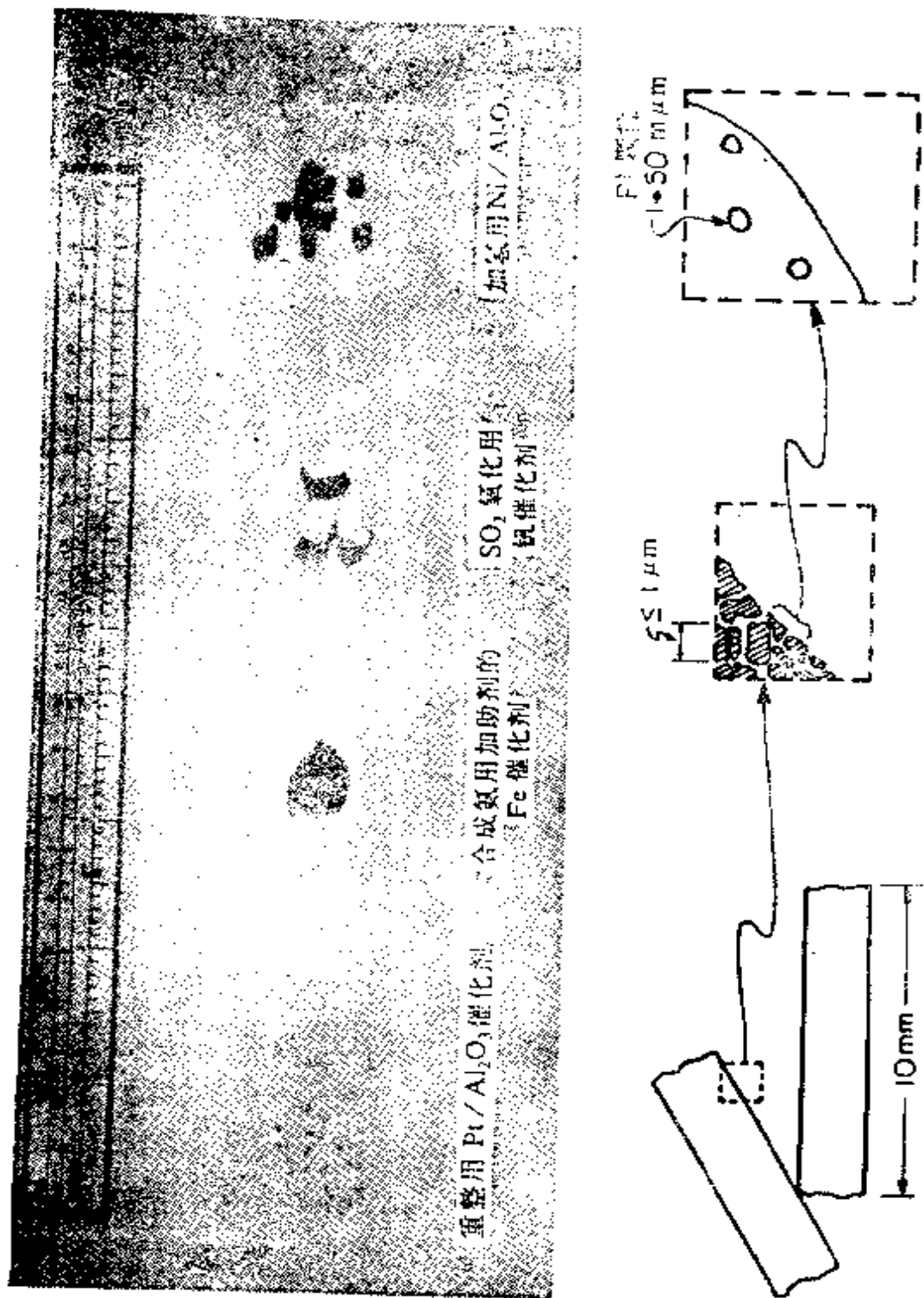


图 8.2 四个经常使用的工业催化剂: Pt/Al_2O_3 , 合成氨用加助剂的铁催化剂, SO_2 氧化的钨催化剂和 Ni/Al_2O_3

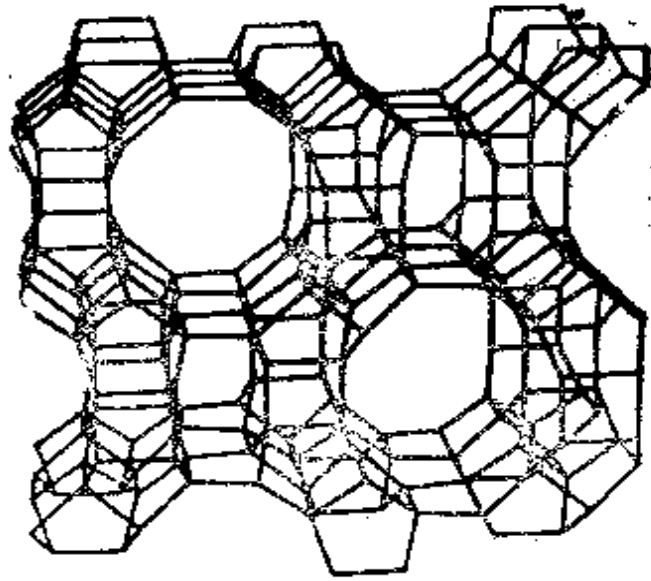


图 8.3 一种重要的分子筛丝光沸石 $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{Si}_{10}\text{O}_{38}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, 沿 [001] 轴的透视图

用的附载型金属催化剂其金属颗粒的分散度接近 1 (分散度定义为颗粒中表面原子数与总原子数之比), 而且具有这种构型的催化剂在催化反应过程中一般是很稳定的。金属常常以其盐的形式从溶液中沉积出来, 然后控制条件将其还原。也可用这种方式制备合金催化剂和其它多组分催化剂体系, 此时在大面积的氧化物载体上形成了小的合金聚集体。

催化剂面积的测定在表面化学和催化作用的发展中起着重要作用。为了测定面积和了解有关吸附的化学性质^[14], 选择吸附的技术和吸附等温线(吸附量作为平衡压力的函数)的解释也得到了发展。现在, 通过气体吸附测定催化剂面积已是一种相当简单的方法。从吸附量(分子数)和每个分子占的面积(例如 N_2 为 16.2\AA^2 , Kr 为 25.6\AA^2) 就可计算被吸附气体覆盖的总表面积。为测量载体和催化剂或者分别测量催化剂的两个组分的表面积, 常常利用精心选取的一些分子的选择性化学吸附。

§ 8.6 表面中间物

Sebatier^[16]于1926年指出,大多数的催化反应是通过形成作用物或产物与表面间的中间物而进行的。在大多数情况下,表面原子与相遇的分子形成强的化学键是不成问题的。表面-吸附质之间这种强化学的相互作用为打开结合能大的化学键(C—C, C—H, H—H, N≡N 和 C=O 等键)提供了驱动力,这些常常是催化反应的重要部分。

一个好的催化剂也有可能使吸附中间物和表面间的键迅速断裂,并促进产物释放或脱附。如果表面键太强,则反应中间物会阻止新的作用分子的吸附从而终止反应。对于太弱吸附质-催化剂键可能不存在必须的断键过程,因此催化反应不能进行。一个好的催化剂应该能够形成中等强度的化学键,其键应该强到足以使作用物分子中的键断裂。但是该键又不应该太强以保证表面中间物仅有一个短暂的停留时间,并使产物分子迅速脱附以便反应以较大的转换数进行下去。

Sachtler 和 Fahrenfort^[16]对各种过渡金属上甲酸催化分解反应的研究突出地证明了这点。分解产物是 H₂、CO、H₂O 和 CO₂。在不同的金属上为获得相同的反应速率需要不同的反应温度,以这些温度值对相应的金属甲酸盐的生成热作图,得到了如图8.4所示的火山形状的曲线。由图可得如下结论:在 Au 和 Ag 上存在形成使反应减慢的中间物所需的活化能;在 Ni、Co、Fe 和 W 上,表面中间物的稳定性太高,以至其分解速率太慢;最好的催化剂是 Pt、Ir、Pd、Rh 和 Ru,它们能与吸附质形成中等强度的键。

乙烷催化氢解 $C_2H_6 + H_2 \longrightarrow 2CH_4$ 是另一个论证与吸附质形成中间物的键强度对催化剂活性(速率)最佳化的重要性的例子。Sinfelt^[17]在许多过渡金属催化剂上详细地研究了 this 反应。其

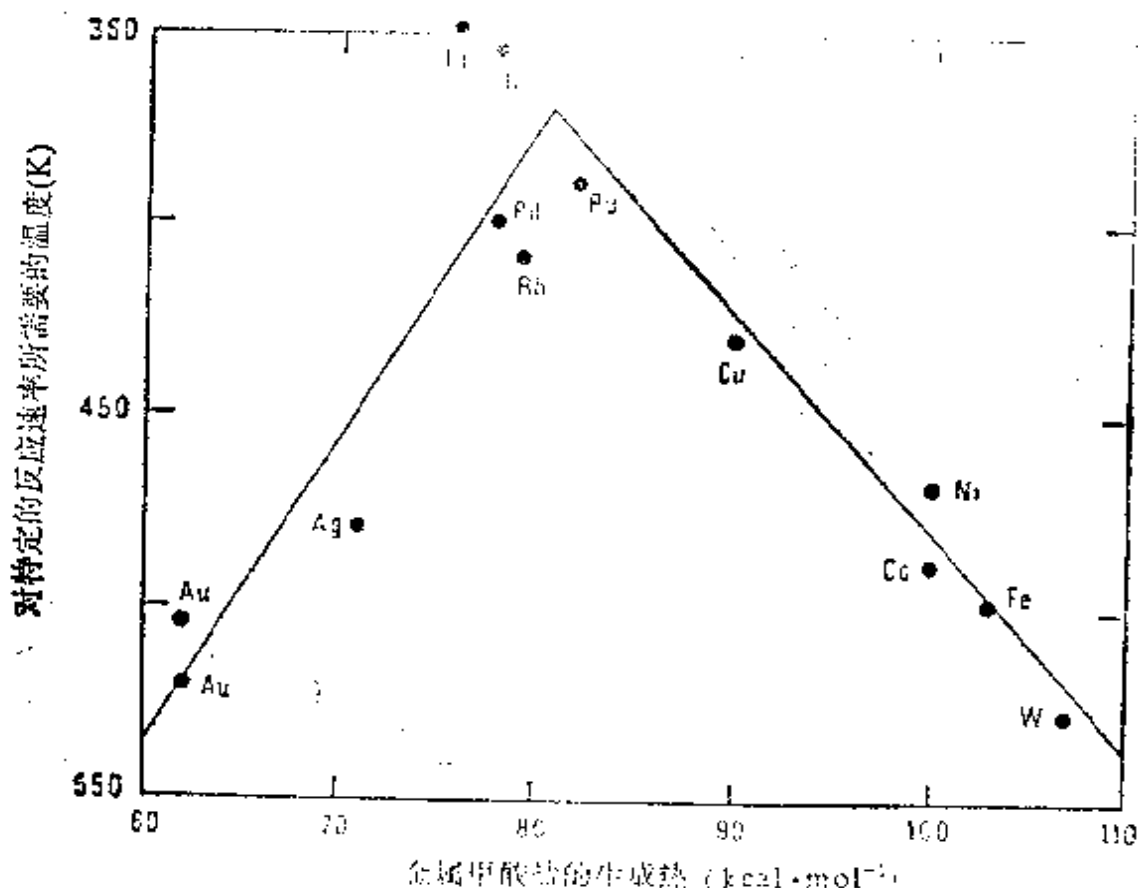


图 8.4 不同金属对于甲酸(HCOOH)分解的催化活性与相应的金属甲酸盐生成热的关系。在某种金属上对于一个特定的分解速率所需要的温度对甲酸盐生成热作图。对于催化分解来说, 低的温度值意味着低的活化能。注意温度座标是颠倒的。(征得了W. M. H. Sachtler 和 J. Fahrenfort 的同意, ref. 16.)

结果表示在图 8.5。在相同的反应条件下, Os, Ru, Ir 和 Rh 显示出最高的活性, 而周期表中处于这些过渡金属左右两边的那些金属的活性都降低了。

读者可以回顾第六章中关于在过渡金属多晶表面上所获得的小分子的化学吸附热数据。图 6.3—6.8 是将化学吸附热作为周期表中不同列过渡金属的原子序数的函数作图得到的。应用中等结合力具有最佳催化活性的原则, 对一给定的化学反应可以选出一组高活性的金属。

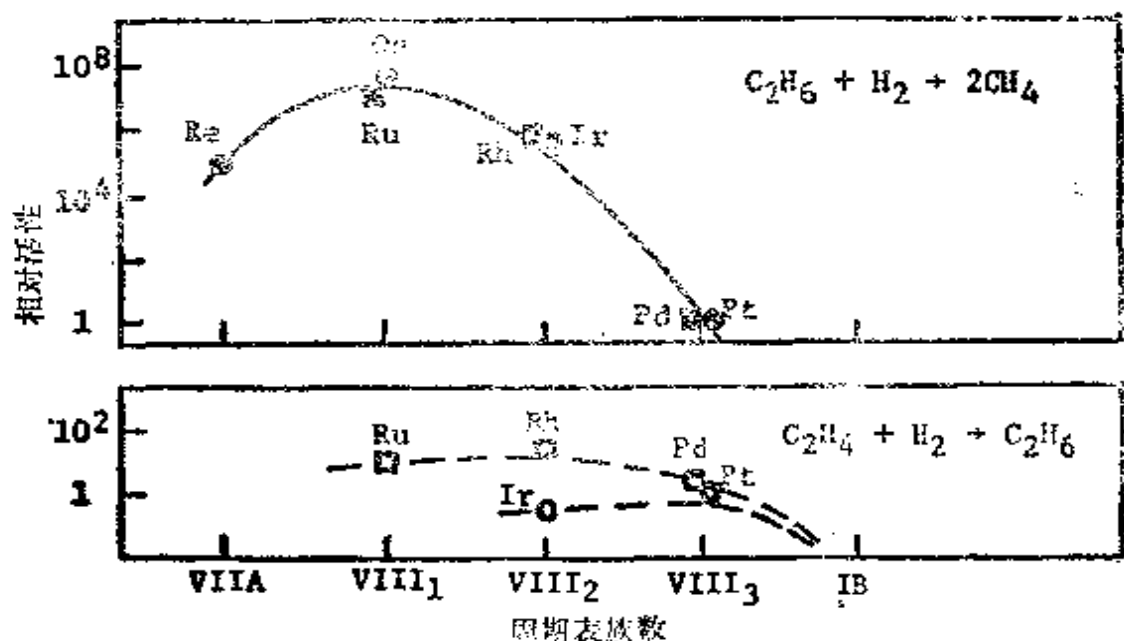


图 8.5 过渡金属对乙烷氢解反应的催化活性
(经 J. H. Sinfelt 同意, ref. 17.)

当然，活性仅是催化作用中许多重要参数之一。催化剂的选择性，它的热稳定性和化学稳定性，分散度，连同其它因素一起决定我们对催化剂的选择。尽管宏观的化学键理论在某些情况下能说明催化活性，但是表面中间物的原子水平的详尽研究，对催化剂结构和组成以及基元速率过程的了解，对开发任何化学反应的有最佳选择性的催化剂都是不可缺少的。

催化作用中的重要研究方向之一是鉴别反应中间物。在大多数催化反应条件下，许多中间物的表面停留时间大于 10^{-5} 秒（正像从转换频率推断的那样）。可以通过适当的光谱技术在定态反应过程中或用适当的终止催化过程的方法使中间物孤立起来测定。

§ 8.7 活性位置

Taylor^[16,18]于1925年首先提出了表面具有活性位置的观点，活性位置的数目小于表面原子总数，并且对于催化活性是不可

缺少的。他发现当热处理或添加少量杂质时，催化剂表面吸附气体的能力并不受太大的影响，而在退火或中毒实验中催化活性却急剧降低或中毒。他认为活性位置可能是表面不规则的地方，在那些地方表面原子的配位数较低。

最近对金属和氧化物表面原子水平的研究清楚地证实了，化学反应中存在着那些很活泼的，具有较低配位数和不同化合价的独特的原子位置。发现在镍^[20]和镍^[21]表面上原子厚度的台阶和纽结呈现独特的化学活性。例如，分子束表面散射研究揭示了在镍表面台阶处氢的解离就不需要活化能，而在原子平台上则需要 $0.5\text{--}2\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的活化能^[4]。这样一来，在台阶的镍表面上的 $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交换速率就比没有大量台阶的Pt(111)大7倍。光电子能谱检出了在镍表面的纽结处CO可解离^[22]，而在台阶和平台处CO虽以分子形式吸附但不解离。100 K低温下的乙炔和乙烯吸附的HREELS^[21]研究已经证实了C—H键可在镍的台阶面上断裂，而平滑的镍表面对于键的断裂具有低得多的活性并显示出不同的化学行为。

氧化物表面上电子自旋共振(ESR)的研究显示出表面上的点缺陷对提高化学活性的重要性^[9]。对MgO的研究表明氧离子空位是 $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交换的活性位置^[23,24]。Kokes等人^[25]已经确认在氧化锌表面上， H_2 和 D_2 的化学吸附和交换的活性位置是Zn—O对。ESR与催化研究相结合揭示了在 WS_2 上苯加氢的反应中 W^{3+} 离子作为活性位置的重要性^[26]。

Taylor关于活性位置这一概念的正确性正在被日益增多的体系原子水平的研究所证实，并已验证表面的不规则处、原子台阶、纽结和点缺陷是特定键断裂或分子重排的活性位置。这些不规则处的表面密度常常远小于一个单层。通过添加物研究催化剂的活化和失活也证明其量小于一个单层(为一个单层的5—20%)就可

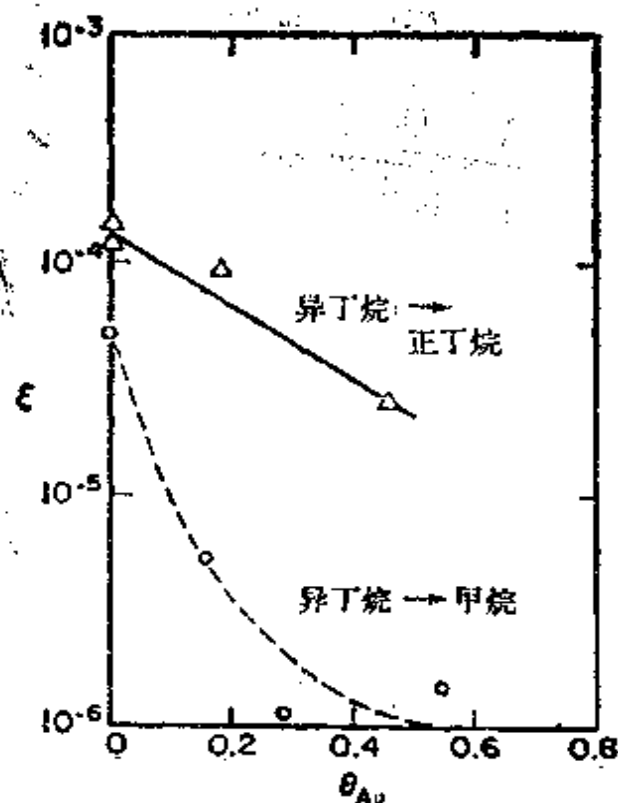


图 8.6 异丁烷异构化和氢解反应的几率与金的表面覆盖度的关系

以使反应的速率改变几个数量级。以图 8.6 表示的金对铂的氢解活性的影响为例，添加小于 20% 单层的金就使该反应的速率降低了 3 个数量级。因此，由于加入小量的金而使 C—C 键断裂的活性位置消失了。如图 8.7 所示，当铜加到镍中时，也产生了类似的影响^[28]。虽然加了不到 20% 的铜就使氢解速率减少了 3 个数量级，然而这样的处理却不影响环己烯脱氢的速率。这一观测证实小浓度的添加物可以使一个反应的活性位置消失，但对其它反应所必须的活性位置却可不受影响或影响较小。通过添加物控制活性位置的浓度为选择地进行反应提供了一种手段。在这些合金催化剂中多组分催化剂重要性的日益增大，部分原因是它们对于化学反应有较高的选择性。

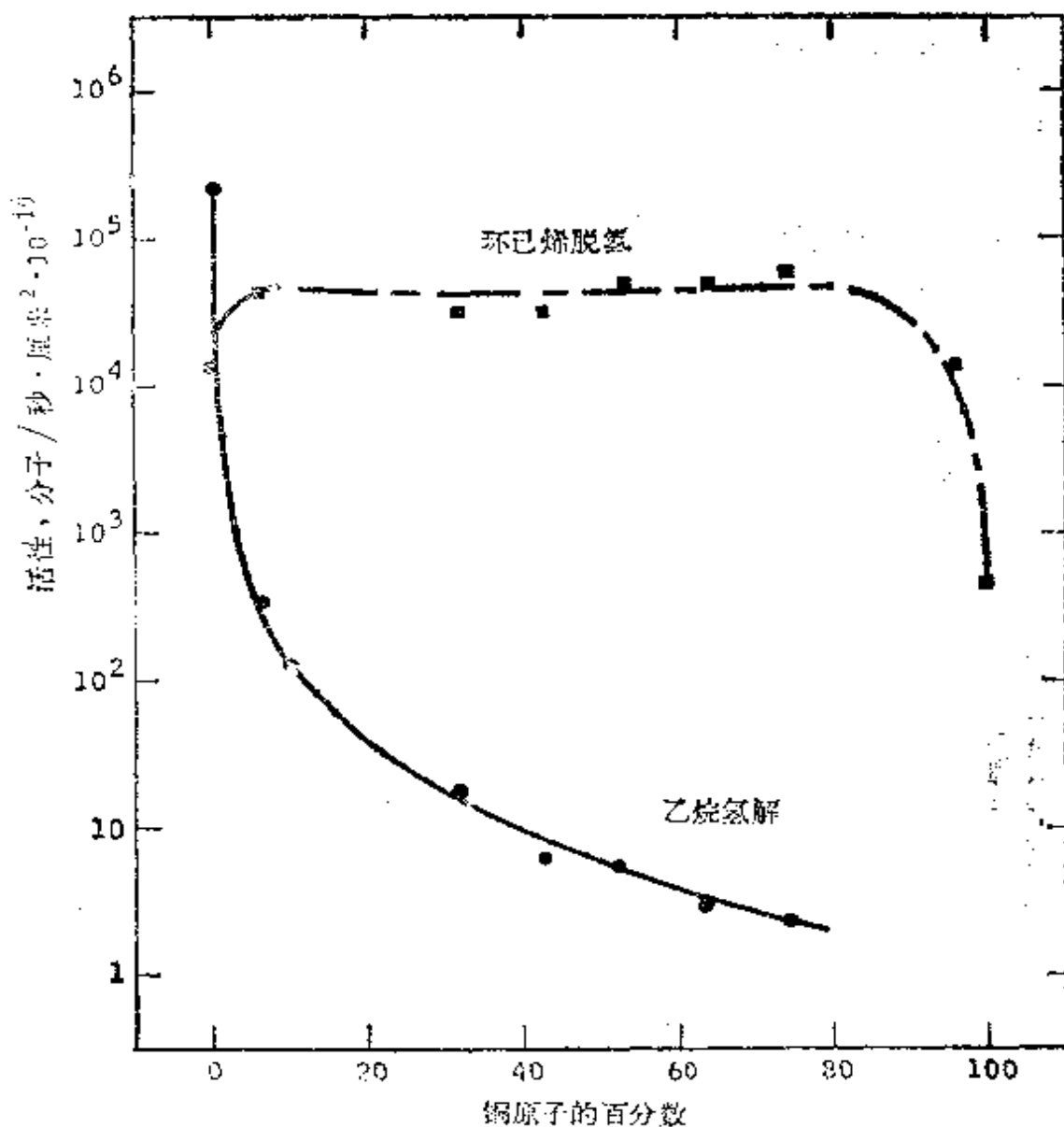


图 8.7 在 Cu-Ni 催化剂上不同的烃的反应活性的变化。环己烯脱氢和乙烷氢解活性对合金体相组分作图

§ 8.8 催化剂的酸碱特性

大多数的表面反应和表面中间物的形成都包含着电荷的转移,不是转移一个电子就是转移一个质子,这些过程常被看作酸碱反应。通常按照给出或接受电子或质子的能力来确定一种氧化物催化剂是酸性的还是碱性的^[20]。

一个催化剂的电子转移的能力,可用 Lewis 定义表述。Lewis 酸是指表面活性位置能够从吸附质接受一对电子; Lewis 碱是指表面活性位置具有一对可以转移给吸附质的自由电子。相同半径的金属离子的酸性随金属离子电荷增加(价数增加)而增强: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Y}^{3+} < \text{Th}^{4+}$ 。通过确定由这种类型的电子转移过程所形成的电荷-转移络合物的结合能,可以测定 Lewis 酸的强度。

催化剂的质子转移能力可用 Brønsted 的定义表述。Brønsted 酸是表面活性位置能够给予吸附质一个质子;一个 Brønsted 碱是表面活性位置能够从吸附质接受一个质子。催化剂的 Brønsted 酸性一般可通过从溶液中离子交换(表面质子被碱离子 Li^+ 、 Na^+ 等置换)或通过弱酸或碱如酚和吡啶在表面上吸附来测量。用这种办法能够滴定表面的质子转移能力。氧化物的 Brønsted 酸性也与金属-氧的键能有关。一般地说,酸性随金属离子上的电荷的增加而增强。在 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 Ag_2O 、 BeO 、 Al_2O_3 、 CdO 、 ZnO 、 SnO 、 H_2O 、 B_2O_3 、 FeO 、 SiO_2 、 Ga_2O_3 、 Fe_2O_3 、 P_4O_6 、 SnO_2 、 GeO_2 、 TiO_2 、 SO_2 、 SO_3 、 N_2O_5 和 Cl_2O_7 等氧化物的系列中,在 H_2O 前边的那些是碱,而在 H_2O 后边的那些是酸^[28]。

最广泛使用的分子筛催化剂也许是显示酸碱催化作用的这组氧化物的杰出代表^[30]。分子筛是硅酸铝,有些硅酸铝存在于自然界最普遍的矿物之中。现代的合成技术可以制备不同 Si/Al 比的各种分子筛^[31]。因为 Al^{3+} 离子以四面体配位到 Si^{4+} 骨架上时缺少一个正电荷,所以它们是质子的中心或亲碱金属的。因此,改变 Si/Al 比可以得到一系列可调节的,但酸性不同的物质^[32]。在制备这些化合物时,由于所用的各种有机分子进入结构,随后的分解得到一个开孔结构,其孔的大小则由有机沉积物的骨架结构控制。通过这种方法可制得孔的大小控制在 8—20 Å,并且酸性亦可 [由 (Si/Al) 比] 控制的,具有很大的内表面的催化剂 ($10^2 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。正因

为这些催化剂具有均匀的孔结构，从而使反应以几何选择的方式进行，所以它们已用于烃类的裂解和异构化；并且它们现已成为石油炼制工业中用量最大的催化剂^[33]。那些具有很大的内表面的分子筛催化剂是第一批高工艺水平的催化剂，它们的化学活性是通过原子水平的研究以及控制内表面结构和组成而得到的。

§ 8.9 催化剂添加物

一般可用添加物调变纯催化剂物质的催化行为，以达到制备有最佳活性和选择性的催化剂的目的。最常用的碱金属(K、Na)是电子施主型的添加物，而氧和氯则是电子受主型添加物^[34]。例如，把钾加到用于合成氨和CO加氢的铁催化剂中。在制备乙烯氧化的银催化剂时，需要添加各种碱金属。而氯则以氯乙烷的形式与乙烯和氧的混合物一起加入。在石油工业中，氯和氧常常加到工业的铂催化剂中，该催化剂在重整反应中使脂肪族直链烃转变为芳香分子(脱氢环化)和带支链的异构物(异构化)。

在反应过程中，这些添加物可完成几方面的任务。通过改变一些表面中间物的化学成键能力而使这些中间物的定态浓度发生变化，以获得浓度稍高的催化活性物种。这样，既增加了反应速率，又改善了选择性。例如钾加到铁催化剂表面上使氮分子解离成氮原子所需的活化能减小了约3kcal^[35]。添加钾也增加了N₂的吸附热从而使N₂(吸) ⇌ 2N(吸)的平衡移向生成氮原子的方向。

因为氮原子的形成控制了氨的生成速率，所以加入钾改善了合成氨的催化过程。当氧化钾加到用于CO加氢的氧化铁催化剂中时，似乎有几方面的有利作用^[35,35]。它能在CO和H₂混合气还原过程中使氧化铁稳定，否则氧化铁会迅速被还原。它也能促进消除由CO解离在催化剂表面上造成的积碳。这好像是形成了一种K₂CO₃中间物，然后再解离成CO_{2(g)}和K₂O_(固)^[37]。因此，

氧化钾的加入能有效地清除并防止表面积碳。在乙烯环氧化生成环氧乙烷的过程中,氯被认为会使氧的表面中间物间的平衡移动。当氯加到铂催化剂中,可认为它是一个“再分散”剂,即氯的存在延缓了催化剂颗粒的生长从而使它的小颗粒结构稳定,否则颗粒的生长将会减小表面积并改变其表面结构^[37]。由卤素引发的这些过程的机理,将在分子水平上详细地研究。最近的研究表明,与洁净状态或与吸附碳存在时的表面结构相比,铂晶体表面的结构因化学吸附氧而改变^[38]。卤素是比氧好的电子受主,它们对铂颗粒的表面结构可能有类似的影响。它们可以使催化剂上比较活泼的表面结构稳定。否则在烃类-氢的反应混合气中这些表面结构是不稳定的。

构织助剂是使催化剂颗粒大小和表面积稳定的有效添加物。为此目的,在铁催化剂中使用 CaO 和 Al_2O_3 就是这种作用的一个例子。通常催化剂的载体也起稳定化的作用。有证据表明,在 Al_2O_3 和 Fe 之间的固态反应可形成 FeAl_2O_4 ^[39]; Ni 和 TiO_2 之间也可形成化合物^[40]。催化剂的氧化物载体和金属催化剂之间的强相互作用不仅能使催化剂颗粒的结构和大小得以稳定,而且也能使催化剂的氧化态稳定。最近的报道表明在铈催化剂上当载体由 SiO_2 改变为 MgO 或 La_2O_3 时 CO-H_2 反应的产物分布由以甲烷为主变为以甲醇为主^[41]。预计通过铈-载体的相互作用可改变铈的氧化态,进而导致出现不同的反应中间物和反应途径。

其它的非催化的添加物可用来屏蔽不希望要的表面催化活性位置。例如,加金到铂中或加铜到铈中就是为了抑制烃类的氢解反应(C-C 键断裂)而不影响脱氢或异构化的反应。对许多金属催化剂是臭名昭著毒物的硫,也可能成为有益的添加物。常常在预处理时把硫加到活泼的 Pt-Re 合金催化剂中,以改善催化剂的选择性。在这种情况下认为硫封闭氢解反应的活性中心。

经常使用两个或更多的活性金属组分或氧化物和金属两种成分构成的多组分催化剂体系来进行反应。例如，Pt-Rh 催化剂有利于消除汽车尾气的污染物。铂对于将未燃烧的烃类和 CO 氧化而生成 H₂O 和 CO₂ 是很有效的，而铑甚至在同样的氧化气氛中对 NO 还原成 N₂ 也是很有效的。双功能或多功能催化剂常用来完成复杂的化学反应。在此情况下，不应将催化剂的各组分看做添加物，因为它们是彼此独立地造成了不同的催化活性。通常存在协同效应(Synergistic effects)，不同的组分之间彼此产生了对各自催化活性有利的影响，从而提供了添加物联合起作用的和多功能的催化效应。

从上述讨论可清楚地了解到，现行的活性和选择性的催化剂是一个复杂的多组分化学体系。仔细调变和缓冲的这种催化剂体系可以高的转换频率完成所期望的化学反应，并抑制那些热力学上同样可行但不希望要反应。就像铁催化剂或铂催化剂不仅由铁或铂组成，而且还加了一些其它的组分，使其保证最佳催化行为所需要的表面结构和表面原子的氧化态。常用添加物来阻塞活性位置，防止付反应和以种种方式改变反应途径。

至此，我们仅讨论了那些在制备催化剂时加入的添加物。反应混合物本身也常成为改变催化活性的最重要的表面调变剂。在铂上进行烃类反应或进行 CO-H₂ 的反应时，催化剂上沉积了一个单层厚度的碳的覆盖层，这个碳的覆盖层维持着催化活性并且成为活性催化剂体系的特征^[42]。形成的金属-碳表面键的活性控制了反应的途径和速率。氨在铂上氧化时，在金属表面上形成一个氧化物的单层^[43]，它是活性催化体系的一部分。然而，在合成氨时，正如 Emmett^[44]和他的合作者们以及最近 Ertl^[45]的研究所表明的那样，铁表面可能仍然保持干净。所以对催化体系的了解必须包括对通常在定态反应条件下，在催化剂表面上形成的单层沉

积物的成键及其催化活性的原子水平的详尽研究。

§ 8.10 失活和再生

寿命长的活性催化剂尽管可以长期使用，但却不能无限期的使用下去。用于石油炼制的附载型金属催化剂，每磅可生产200--800桶[1桶=36加仑(gallons)]的产品。催化剂一旦失活不是再生就得更换。失活的原因可能很多。在操作温度下，一些烃类反应物可能完全分解并以一薄层惰性碳沉积到催化剂表面上。许多催化剂失活是相当慢的，以至它们可用于定态操作。液体或气体反应物以确定的空间速度通过催化剂，通常是以重量时空速度(WHSV)，即每小时通过催化剂多少重量(磅)的液体或气体来度量。有些实用的催化剂失活是如此之快，以至于它们必须循环使用，即催化反应和再生操作在反应器内交替的进行。这样一来，了解失活的原因和开发比较抗毒的新催化剂就成了催化工作者经常关注的问题了。

失活的主要原因之一是以化合物形式存在于反应混合物中的金属杂质沉积在催化剂表面上。在炼油时，含钨和钛的有机金属化合物的分解不仅会使催化剂表面失活，而且常常堵塞大表面积载体的孔，从而在石油炼制中阻碍了作用物与催化剂的接触。许多催化剂的中毒是由于表面活性位置被覆盖而造成的。此外，中毒也可以改变原子的表面结构的方式降低催化活性。比如，硫能改变镍的表面结构^[46]，通过在不同的晶面上形成不同强度的化学键从而对金属颗粒的重构提供了一个热力学的驱动力。有时加小浓度的硫所造成的金属催化剂的失活速率确实很引人注目。使用汽车的催化转化器的条件是除去汽油中的最好的抗爆剂四乙基铅，因为铅容易沉积到贵金属表面上从而毒化Pt-Pd催化剂。一个新制备的催化剂在其上最初引入作用物时可能并不显示最佳催

化活性,因为可能存在需要消除的、有效的,然而是不希望要的副反应。为此,常常向反应混合物中加少量的毒物或者用预处理的方式引入毒物。这样,加少量可使催化剂失活的杂质也可以改善现行催化剂的选择性。

§ 8.11 催化作用的某些常用概念

在复杂的催化剂体系工作时,发现了几个宏观的实验参数,这便为有关催化剂的性质或催化表面反应提供了有用的实际信息。当催化剂颗粒大小改变时如果速率明显的变化,则定义该催化反应为结构敏感的^[47]。反之,对一个给定的催化剂,如果在通常的实验条件下改变颗粒的分散度,速率不受显著的影响,则这个反应是结构不敏感的。在表 8.1 中,我们列出了属于这两类的几个反应。很清楚,颗粒大小的变化引起了原子的表面结构的改变,台阶、组结和平台中的原子的相对密度改变了。然而,至今尚未得到宏观颗粒大小的变化和原子表面结构之间明显的相互关系。

表 8.1 结构敏感和结构不敏感的催化反应

结构敏感	结构不敏感
氢解	开环
乙烷: Ni	环丙烷: Pt
甲基环戊烷: Pt	加氢
加氢	苯: Pt
苯: Ni	脱氢
异构化	环己烷: Pt
异丁烷: Pt	
正己烷: Pt	
环化	
正己烷: Pt	
正庚烷: Pt	

在用由实验确定的宏观速率方程阐明催化反应机理的发展过

程中, 普遍采用两种类型的反应模型。其一是表面反应为速率的控制步骤, 它包括以吸附态存在的两个原子或分子之间的相互作用。这类反应模型称为 Langmuir-Hinshelwood 机理^[48]。另一类则是气相分子与吸附态分子间的化学反应为速率的控制步骤, 这被称为 Rideal-Eley 机理^[49]。许多反应的速率方程与这两种机理之一相符。近来, 通过分子水平的研究, 确定 CO 的氧化属于 Langmuir-Hinshelwood 反应机理^[50]。尽管如此, 随着基元表面反应的分子水平研究的开展, 由观察宏观速率方程提出的这些反应机理之间的相互关联仍然是未来催化作用研究的难题之一。

在用不同方式制备的催化剂上, 研究一个给定的催化反应时, 发现了一个被称做补偿效应^[51]的有趣现象。当用 Arrhenius 方程表示速率常数时, 发现从一个催化剂到另一个催化剂其指数前因子和活化能这两者都有很大的变化。但是, 它们是以彼此补偿的方式变化的, 以至速率常数(或者在相同的压力和温度条件下的反应速率)总是维持恒定。例如, 对甲烷化反应(就是 CO 加氢)发现 A 和 E_{cat}^* 之间符合如下的经验关系:

$$\ln A = \alpha + \frac{E_{cat}^*}{R\theta} \quad (3)$$

这里 α 是常数, θ 叫做等效动力学温度, 在该温度下, 所有催化剂上的反应速率都相等。对于甲烷化反应^[52], $\alpha \approx 0$, $\theta = 436\text{K}$ 。这样, $\ln A_{CH_4} \approx 1.1 E_{cat}^* \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。图 8.8 表示出了在八个不同的金属催化剂上甲烷化反应的补偿效应。 $\ln A_{CH_4}$ 对 E_{cat}^* 作图得到了一直线关系。

关于补偿效应已做过种种的合理的说明。可以这样设想, 一个催化剂可能有较高密度的活性位置, 但其上的反应却需要一个较高的活化能; 而另一个催化剂由于制备方法不同, 虽然活性位置的密度低, 但对于进行相同的表面反应却仅需要较低的活化能。从

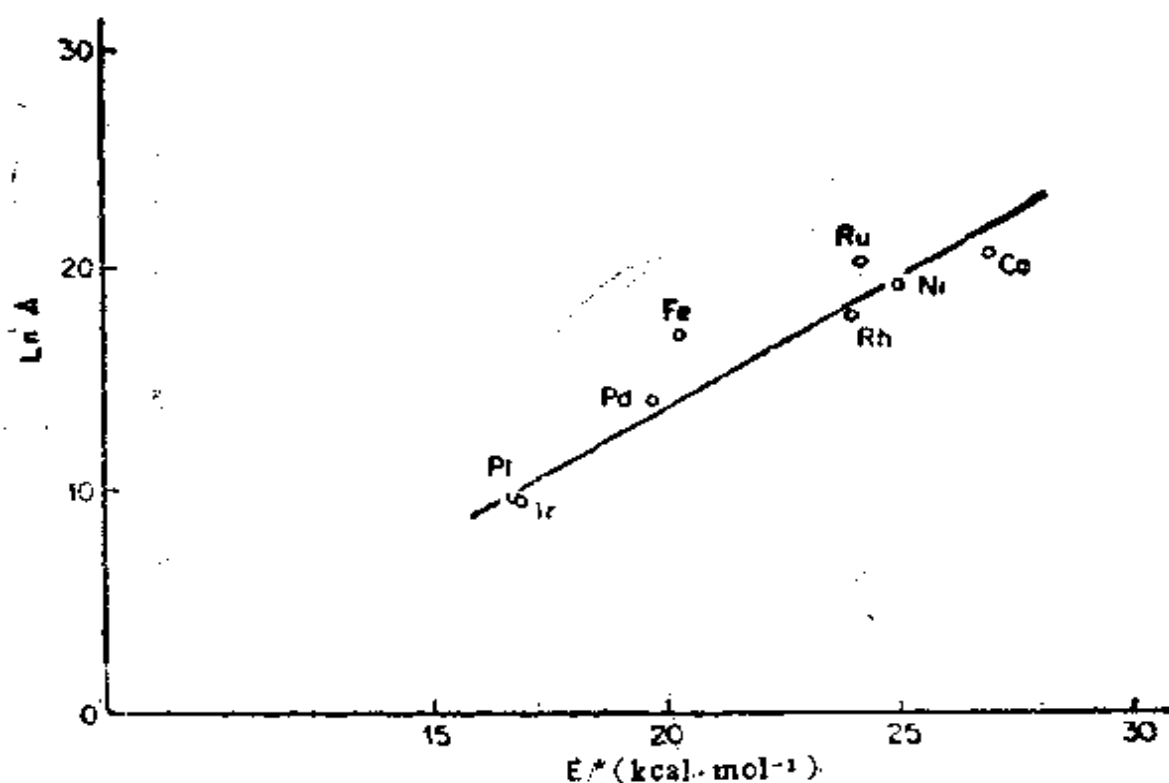


图 8.8 甲烷化反应的补偿效应

该反应在一些过渡金属催化剂上,用其指数前因子的对数对表观活化能 E^\ddagger 作图

原子水平来解释补偿效应仍然是科学工作者未来的任务。

§ 8.12 催化作用的任务

考察催化剂如何广泛地应用于不同的工艺并确定一些最常用的物质是有益的。目前,催化剂主要用于三方面:汽车工业,矿物燃料的炼制和化学品的生产^[53]。当前,每年要花十亿美元以上用于购买新催化剂和再生旧催化剂。表 8.2 列出的那些化学过程是目前复相催化剂用量最大者,同时也是最常用的催化剂体系。

汽车工业主要使用贵金属,如铂、铑和钯对没燃烧的烃类、CO 和 NO 等汽车排出物进行催化控制。这些高度分散的金属附载在氧化物表面上,并且为了使其在高的废气空速和较宽的温度范围

表 8.2 目前使用复相催化剂量最大的一些反应过程
及最常用的催化剂体系

反 应	催 化 剂
汽车废气中的 CO·HC 的氧化	附载在氧化铝上的 Pt, Pd
汽车废气中的 NO _x 还原	附载在氧化铝上的 Rh
原油裂解	分子筛
原油水处理	Co—Mo, Ni—Mo, W—Mo
原油重整	附载在氧化铝上的 Pt, Pt—Re 及其它双金属
水 解	附载在分子筛或氧化铝上的金属
烷基化	硫酸, 氢氟酸
水蒸汽重整	附载型 Ni
水煤气变换反应	Fe—Cr, CuO, ZnO, Al ₂ O ₃
甲 烷 化	附载型 Ni
合 成 氨	Fe
乙烯氧化	附载型 Ag
从氨制硝酸	Pt, Rh, Pd
硫 酸	钨氧化物
从丙烯制丙烯腈	Bi 和 Mo 氧化物
从乙烯制氯乙烯	Cu 的氯化物
油品加氢	Ni
聚 乙 烯	附载在氧化硅上的 Cr, Cr 氧化物

内有活性, 催化剂体系是经特殊制备的。在石油炼制中, 分子筛最广泛地用于氢存在下烃类的裂解。重要的加氢脱硫过程主要用附载在氧化铝上的钼和钴的氧化物。从烷烃生产环状和芳香分子及其异构物以改善辛烷值的重整反应, 主要在铂或含铂的双金属(像 Pt—Re, Pt—Sn) 催化剂上进行。硫酸和氢氟酸是烷基化催化剂。天然气(主要是甲烷)水蒸汽重整生产 H₂、CO, 然后从 CO 和 H₂ 生产甲醇以及从 H₂ 和 N₂ 合成氨的化学工艺是重要的催化过程。活性炭和氧化锌大量的用做脱硫催化剂。然后, 净化过的气体与水蒸汽多半是在附载型的镍催化剂上反应生成 CO 和 H₂。水煤气变换反应(CO + H₂O → CO₂ + H₂) 则用来产生更多的氢气。为

此目的，最常用铁系催化剂。氧化铜和氧化锌也可用于变换反应及从 CO 和 H_2 生产甲醇的反应。镍是 CO 和 H_2 甲烷化的催化剂，而铁主要是合成氨的催化剂。

催化加氢过程主要用镍做催化剂。腈类加氢制胺以及各种食用的和非食用油加氢制造人造奶油、生菜油和硬脂油是一些主要的催化加氢反应的应用。烯烃选择加氢也是一个重要的催化过程。在大规模的氧化反应中，氨氧化制硝酸用贵金属： Pt 、 Pt-Rh 和 Pt-Pd-Rh 。 SO_2 氧化成 SO_3 进而制硫酸主要使用氧化钒做催化剂。丙烯氨氧化制丙烯腈用铋和钼的氧化物做催化剂。由乙烯和 HCl 制氯乙烯的氧氯化反应用氯化铜做催化剂。乙烯及丙烯聚合反应由三氯化钛、烷基铝、附载在硅胶上的氧化铬以及过酸酯所催化。这些大量使用的催化剂与其它许多高选择性催化剂是整个化学工艺的基础。事实上，能实现复杂的化学转化和生产贵重救命药物的具有极好选择性的催化剂有着无与伦比的价值。

在化学工艺中使用的催化剂大多数是复相催化剂。化学反应发生在表面上并且作用物以气体或液体引入。均相催化剂通常是有机金属分子或分子簇，在化学工艺中也有广泛而重要的应用^[54]。表 8.3 列出了一些重要的均相催化过程。涉及 C_n 烯上加 CO 和 H_2 生产 C_{n+1} 酸、醛或醇的羰基化反应，使用铑和钴的络合物为催化剂。钴、铜和钯离子被用来使乙烯氧化成乙醛和醋酸。对于烷烃，特别是丁烷氧化制有机酸的反应主要用醋酸钴(II)。环己烷空气氧化成环己酮和环己醇的反应主要也是用钴盐。用铜(II)和钒(V)盐做催化剂则可进一步氧化成己二酸。丁二烯氧化制己二腈使用零价镍的络合物。聚合工艺也常用均相催化剂。制聚对苯二酸乙二醇酯使用铋盐，而由乙烯与丙烯共聚生产橡胶则使用烷基钒化合物为催化剂。

表 8.3 目前使用均相催化剂最多的一些化学过程以及最常用的催化剂体系

反 应	催 化 剂
醛 化 (从烯炔制醛和醇)	CoRh化合物
羧 化 (从甲醇制醋酸)	Rh 络合物和碘甲烷
氧 化 从环己烷制己二酸 从对二甲苯制对苯二甲酸 从丁烷或乙醛制醋酸	Cu(II)、V(V)盐、硝酸 Co(II)、Mn(II)盐、溴离子 Co(II)、Cu(II)、Mn(II)盐
烯烃聚合	
聚 乙 烯	TiCl ₄ , 烷基铝, 二烷基镁化合物
乙烯丙烯共聚	VOCl ₃ , VCl ₄ , 烷基铝
乙烯丁二烯共聚	RhCl ₃
聚丙烯, 聚苯乙烯	过氧化物
聚氯乙烯	过碳酸盐
氨基甲酸乙酯(NH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅)	胺

§ 8.13 催化的综合研究方法

催化剂体系的基础科学研究的目的是要在原子水平上了解它们是怎样起作用的。目标之一是确定发生键断裂和重排的活性位置, 并检测形成的表面中间物。研究旨在确定原子表面结构和表面组成如何决定活性和选择性。一旦得到了原子水平的知识就能够设计出活性和选择性更好的催化剂, 或者可能找到不易得到的贵金属催化剂的代用物。然而, 现行催化剂体系有复杂的结构, 对它们本身不容易进行原子水平的研究。大表面积载体的内孔结构隐藏了金属颗粒, 从而使其决定活性和选择性的结构、氧化态和组成等的研究变得困难。许多实验室的研究目标就是这些复杂而又实用的催化剂体系的特性。

有一种不同的研究催化剂体系的方法，我喜欢称之为综合法^[35]。这个方法与有机合成化学工作者为了制备复杂的有机分子而将较小的分子一个一个地连接起来，直到获得最终产品的技术类似。如图 8.9 所示，催化剂颗粒被看做是由各个单晶表面组

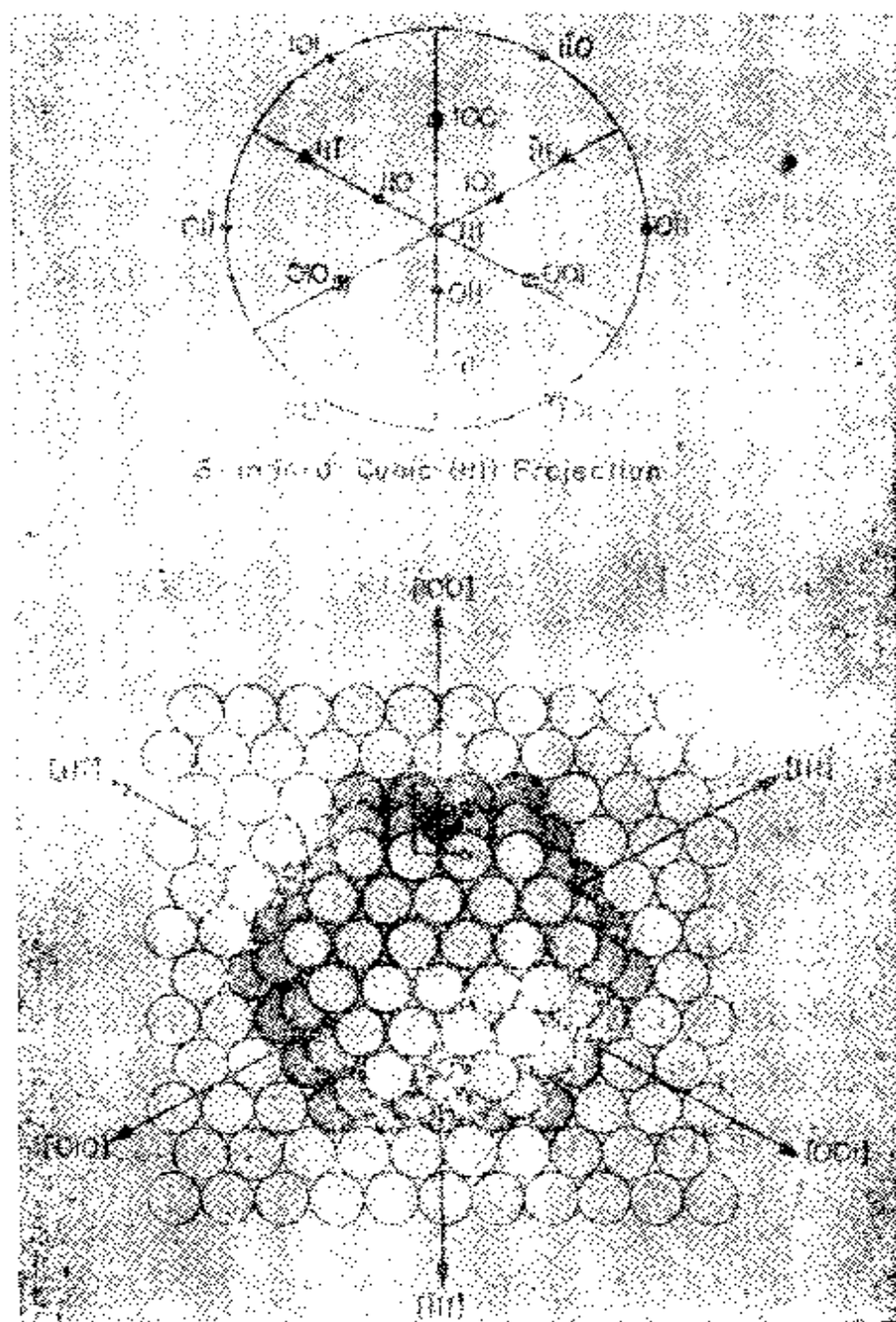


图 8.9 催化剂颗粒被看做由明确给定的原子平面组成的晶体

成的。每个面有不同的反应活性，并且产物分布可反映不同表面活性位置的化学性质。人们可以从一个最简单的单晶面〔例如铂的(111)晶面〕出发来研究它的活性。可以预料，分散型催化剂体系的大部分化学性质在这样一个均匀的晶面上是不存在的。因此，为了揭示已知结构和浓度的表面不规则性(台阶和纽结)，并试验它们的催化行为以及在相同实验条件下与分散型附载催化剂的活性进行比较，需要制备高密勒指数的晶面。如果仍有差别，就要系统地改变表面的组成或引入其它变量，直到使该模拟体系与现行催化剂的化学性质相同为止。这种研究方法的程序可描述为：

晶面结构和吸附的气体



低压下($\leq 10^{-4}$ torr)晶体上的表面反应



在高压下($10^3 - 10^5$ torr)晶体上的表面反应



在分散型催化剂上的反应

在第一步研究中，要确定原子水平的表面结构和组成以及吸附质的化学成键。在低压下进行的第二步研究中，要揭示许多基元表面反应步骤和表面反应动态学。第三、第四步的研究，则要确定在实际的反应条件下模拟体系和分散型催化剂之间的异同。

使用小表面积催化剂样品的优点是可以制备出表面结构和组成均一的催化剂，并能用许多现有的表面分析技术对其进行表征。然而，这类必须使用小表面积催化剂的研究工作前提是要发展新的检测仪器，这些将在下面描述。

§ 8.14 表征和研究小面积催化剂表面反应性能的技术

§ 8.14.1 高压反应器

我们对催化反应进行综合研究时，不可避免的要在同一个反应室中，在不把晶面暴露于外界大气的条件下，测定其表面组成和表面结构。这就需要与一个超高真空室连用，在超高真空室内可以进行表面的表征；同时也需要与一个高压隔离池连用，在其中可进行催化研究。这样一个装置示于图 8.10。把小表面积（大约 1

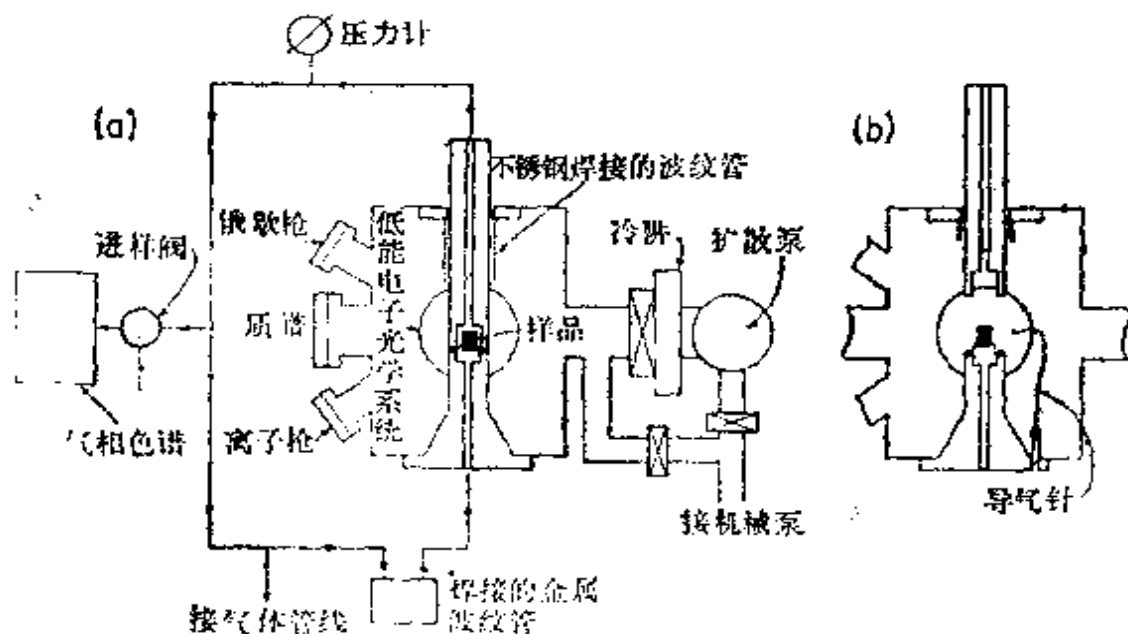


图 8.10 在 10^{-7} — 10^{-9} torr 的压力范围内，在小表面积的单晶表面上进行催化反应速率研究的实验装置示意图

厘米²)的催化剂放到可抽至 10^{-9} torr的反应室中间，通过LEED和AES以及其它理想的表面探测仪器对表面进行表征。然后提起高压隔离池的下部以使样品被铜垫密封于一个 30cm³ 的容器中(为提供一个无隙密封，大约需要每平方英寸为 2000 磅的压力)。如果需要时，隔离室可加压到100atm并同气体色谱仪联接。样品在高压或超高真空中用电阻丝加热。对反应的研究完成后，隔离室

要抽空，然后打开并再一次用各种表面探测仪器对催化剂表面进行分析。也可以采用离子轰击来净化表面或通过蒸发向表面引入可控量的表面添加物。高压下的反应可通过间歇或流动两种方式进行研究。

§ 8.14.2 低压反应器

一个改进的 LEED 衍射腔可用于研究 10^{-8} 到 10^{-4} torr 压力范围内的表面催化反应。在这种场合用四极质谱仪做鉴定器，四极质谱仪放在离样品表面几个厘米的地方。当关紧闸阀时，这个体系可做为间歇反应器来操作。在此情况下，反应几率低至 10^{-7} 对于检测产物是适宜的。然而，由产物分子的累积所造成的表面中毒可能造成研究上的困难。当打开闸阀并控制泵速为 $1-100 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ 时，这个腔就变成了流动反应器并可使反应在定态下进行。但是泵速较高时，检测的灵敏度略有下降，不过 10^{-4} 这样低的反应几率还是可以检测出的。应该指出，低压反应器和反应的分子束散射实验有所不同。尽管如此，这两种实验在一定压力范围内（可以预料其吸附质的覆盖度与高压实验相比是相似的或者更低）都能工作。但是在低压的间歇或流动反应器中，反应物和产物分子与表面可以进行多次碰撞。而在定向的分子束实验中使用的是微分检测，检测到的产物仅仅是一次散射时产生的。

低压反应器可以改成为可加压至 1 大气压的隔离腔。在此情况下，在 LEED 研究中使用的普通的样品操作装置可用来做高压室的一部分。各种高压装置及它们发展的状况在别处有详细介绍^[55]。

为了保证在小表面积样品上测得的反应速率确实容易与在大表面积催化剂上获得的反应速率相比较，在高压室进行实验是很必要的。做为试验性的反应，用环丙烷开环^[56]和 CO 加氢^[57]反应

进行比较。表 8.4 列出了于相同实验条件下，在小面积的铂单晶

表 8.4 在铂催化剂上环丙烷开环的初始比速率的比较

此反应速率是在 $P_{C_3H_6}^0 = 135 \text{ torr}$ 和 $T = 75^\circ\text{C}$ 下计算的				
数据来源	催化剂类型	C_3H_6 克分子数 分钟·厘米 ² Pt	C_3H_6 分子数 分钟·Pt 活性点	注 释
Kahn 等 ^①	台阶形的Pt晶面	2.1×10^{-6}		在Pt(s)-[6(111) ×(100)] 单晶上 的速率根据 $E^{*a} =$ $12.2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 算出。
		1.8×10^{-6}		
		1.8×10^{-6}		
		2.1×10^{-6}		
	平 均	1.95×10^{-6}	812	812这个值是根据 87% (111)取向和 13% 多晶取向算 出。
Hegedus ^②	0.04%Pt (重量) 载在 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上	7.7×10^{-7} 根据 100%Pt 分散度	410	410是根据Pt活性 点密度的平均值 $1.12 \times 10^{15} \text{ atoms}$ /Pt 活性点计算 的; 如分散度大约 是50%时, 则该值 与上面的平均值 近似相等。
Boudart等 ^③	0.3%和2.0%的Pt 附载在 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上	8.9×10^{-7}	480	$\eta_{cp} = 0.2$, $E^{*a} =$ $8.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$
Dougharty ^④	0.3%和0.6%的Pt 附载在 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上	2.5×10^{-6}	1340	$\eta_{cp} = 0.6$, $E^{*a} =$ $8.5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$

a: Dougharty 报称 $E^* = 8-9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\eta = 0.2-0.6$ 。

① D. R. Kahn, E. E. Petersen, and G. A. Somorjai, J. Catal. 34, 294 (1974)。

② L. L. Hegedus and E. E. Petersen, J. catal. 28, 150 (1973)。

③ M. Boudart, A. Aldag, N. A. Dougharty, and C. G. Harkins, J. catal. 6, 92 (1966)。

④ N. A. Dougharty, Ph. D. thesis, University of California at Berkeley, 1964。

和高分散的铂催化剂上得到的环丙烷开环形成丙烷的转换数和活化能。其一致性确实是极好的。在高压下,这是个对结构不敏感的反应,它能很好地适用于这种相关研究。对于结构敏感的反应,发现有明显的差别,一般地说,单晶催化剂活泼得多。同理,在多晶铑的薄片,和在分散的附载于二氧化硅上的铑催化剂上,得到了CO加氢的速率、活化能和产物分布之间的极好的一致性,列在表8.5中。

表 8.5 在多晶铑薄片和1% Rh/Al₂O₃ 催化剂上,在大气压下,CO-H₂反应的比较

	多晶 Rh 薄片 ^a	1%的Rh/Al ₂ O ₃ ^b
反应条件	300°C, H ₂ /CO=3:1, 700 torr	300°C, H ₂ /CO=3:1, 760 torr
反应器类型	间 歇	流 动
转 化 率	<0.1%	<5%
产物分布	CH ₄ 90%±3 C ₂ H ₆ 5%±1 C ₃ H ₈ 2%±1 C ₃ H ₆ 3%±1 C ₂ H ₄ <1%	CH ₄ 90% C ₂ H ₆ 8% C ₃ 2% C ₂ <1%
300°C时, 绝对		
甲烷化速率 (转换数)	0.13±0.03 分子/活性点·秒	0.034 ^c 分子/活性点·秒
活化能(kcal)	24.0±2	24.0

a: 这行所列数据取自 B. A. Sexton and G. A. Somorjai, J. Catal. 46, 167 (1977)。

b: 这行所列数据取自 M. A. Vannice, J. Catal. 37, 482(1975)。

c: 数据是从275°C的结果换算过来的。

让我们使用综合研究法对催化剂表面进行原子水平的研究,同时利用这些实验技术使我们能在一个宽广的压力范围内监测小面积催化剂的活性。做为第一步,我们应该弄清一些最好的催化剂是怎样在分子水平上起作用的。为此在我们的实验室中研究了铂、

铑和铁等金属的表面以及氧化钛和钛酸锶(TiO_2 和 SrTiO_3) 两个氧化物的反应性能。改变铂的原子表面结构和表面组成揭示了铂在烃的转化反应中具有极好的选择性的原因。我们也研究了铑和铁表面对于 CO 加氢具有好的活性和选择性的原因。最后, 我们也研究了水在 TiO_2 和 SrTiO_3 表面上光化学分解的机理。这三类催化反应的研究将在第九到第十一章更详细地介绍。我们将会看到, 对催化剂表面的详尽的原子水平的研究一定会揭示许多重要的特性, 这些特性能够解释催化剂的反应性能。有了这种了解, 我们就能试图改进这些催化剂体系和建立新的催化剂体系。

参考文献

1. (a) J. Berzelius, *Jahres-Bericht über die Fortschritte der Physichen Wissenschaften*, Tübingen, 1836, p. 243; (b) P. Emmett, *Crit. Rev. Solid State Sci.* **4**, 127 (1974).
2. A. Gaydon, *Dissociation Energies*, Chapman Hall, London, 1953.
3. G. W. Koeppel, *J. Chem. Phys.* **59**, 3425 (1973).
4. M. Salmerón, R. J. Gale, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **70**, 2807 (1979).
5. H. Bonzel, G. Brodén, and G. Pirug, *J. Catal.* **53**, 96 (1978).
6. G. Ertl, M. Weiss, and S. B. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **60**, 391 (1979).
7. F. Ciapetta and D. N. Wallace, *Catal. Rev.* **5**, 67 (1971).
8. G. G. Hammes, *Adv. Chem. Phys.* **39**, 1, (1970).
9. T. E. Madey, J. T. Yates, Jr., D. R. Sandstrom, and R. J. M. Voohoeve, in *Treatise on Solid State Chemistry* **6B**, ed. B. Hannay, Plenum Press, New York, 1976.
10. S. M. Davis and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, **65**, 78 (1980).
11. E. E. Petersen, *Chemical Reaction Analysis*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1965.

12. M. Boudart, *Kinetics of Chemical Processes*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1968.
13. J. R. Anderson, *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, New York, 1975; J. M. Thomas and W. J. Thomas, *Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York, 1967.
14. S. Brunauer, *The Adsorption of Gases and Vapors*, Princeton University Press, Princeton, N. J., 1940; A. Clark, *The Theory of Adsorption and Catalysis*, Academic Press, New York, 1970; F. C. Tompkins, *Chemisorption of Gases on Metals*, Academic Press, London, 1978; A. Ozaki, *Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis*, Academic Press, New York, 1976.
15. R. L. Burwell, Jr., in *Catalysis—Progress in Research*, ed. F. Basolo and R. L. Burwell, Jr., Plenum Press, New York, 1973.
16. W. M. H. Sachtler and J. Fahrenfort, in *Actes du Deuxieme Congres International de Catalyse*, 1960, pp. 831-852.
17. J. H. Sinfelt, *Adv. Catal.* **23**, 91 (1973).
18. H. S. Taylor, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A108**, 105 (1925).
19. M. Boudart, *Am. Sci.* **57**, 97 (1969).
20. D. W. Blakely and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **42**, 181 (1976).
21. S. Lehwald and H. Ibach, *Surf. Sci.* **89**, 425 (1979).
22. R. Mason and G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* **44**, 468 (1976).
23. J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.* **68**, 2312 (1964).
24. M. Boudart, A. Delbouille, E. G. Derouane, V. Indovina, and H. B. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 6622 (1972).
25. R. J. Kokes, A. L. Dent, C. C. Chang, and L. T. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4429 (1972).
26. R. J. H. Voorhoeve, *J. Catal.* **23**, 236 (1971).
27. D. I. Hagen and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **41**, 466 (1976).
28. J. H. Sinfelt, *Catal. Rev.* **9**, 147 (1974).

29. G. V. Krylov, *Catalysis by Non-Metals*, Academic Press, New York, 1970.
30. J. A. Rabo, ed. *Zeolite Chemistry and Catalysis*, A. C. S. Monograph 171, American Chemical Society, Washington, D. C., 1976.
31. J. Turkevich, *Catal. Rev.* **1**, 1 (1967).
32. J. W. Ward, *J. Catal.* **11**, 238 (1968).
33. P. B. Venuto and E. T. Habib, *Catal. Rev.* **18**, 1 (1978).
34. G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **89**, 496 (1979).
35. G. Brodén, G. Gafner, and H. P. Bonzel, *Surf. Sci.*, **84**, 295 (1979).
36. G. A. Somorjai, *Catal. Rev.* **18**, 173 (1978).
37. D. W. Blakely Ph. D. thesis, University of California, Berkeley, 1976.
38. D. W. Blakely and G. A. Somorjai, *Surf., Sci.* **65**, 419 (1977).
39. H. Topsøe, J. A. Dumesic, and M. Boudart, *J. Catal.* **28**, 477 (1973).
40. S. J. Tauster and S. G. Fung, *J. Catal.* **54**, 29 (1978).
41. M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **51**, 2268 (1978).
42. D. W. Blakely and G. A. Somorjai, *Nature* **258**, 580 (1975).
43. R. W. McCabe and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **65**, 189 (1977).
44. P. H. Emmett, in *The Physical Basis of Heterogeneous Catalysis*, ed. E. Draugles and R. I. Jaffe, Plenum Press, New York, 1975, p. 1.
45. G. Ertl, private communication.
46. G. A. Somorjai, *J. Catal.* **27**, 453 (1972).
47. M. Boudart, *Adv. Catal.* **20**, 153 (1969).
48. H. P. Bonzel and R. Ku, *Surf. Sci.* **33**, 91 (1972); *I. Langmuir, Trans. Faraday Soc.* **17**, 621 (1922).
49. D. D. Eley, *Chemi. Ind.*, January 3, 1976.
50. T. Engel and G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **69**, 1267 (1978).
51. A. K. Galwey, *Adv. Catal.* **26**, 247 (1977).

52. M. A. Vannice, *J. Catal.* **37**, 462 (1973)
53. D. P. Burke, *Chem. Week*, March 28, 1979.
54. G. W. Parshall, *J. Mol. Catal.* **4**, 213 (1978).
55. G. A. Somorjai, *Adv. Catal.* **26**, 1 (1977).
56. D. R. Kahn, E. E. Petersen, and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **34**, 294 (1974).
57. B. A. Sexton and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **46**, 167 (1977).

附 表

表 8. A1 在金属催化剂上乙烷氢解反应的动力学参数*

催化剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC}) \log(\text{H}_2)$	E_a (kcal·mol ⁻¹)	$\log A$	α	β	速率 (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	$-\log RP$	参考文献
在 250°C									
SiO ₂ 负载的									
5% Co	220-260	17.87	30	25.48	1.0	-0.8	9×10 ¹²	9.0	1
5% Ni	180-220	17.87	41	31.69	1.0	-2.4	4×10 ¹⁴	7.4	1
5% Cu	290-330	17.87	21	—	1.0	-0.4	—	—	2
1% Ru	170-270	17.87	33	29.5	—	—	3×10 ¹⁶	6.5	3
5% Ru	180-210	17.87	32	28.11	0.8	-1.3	6×10 ¹⁴	7.2	1
0.1% Rh	190-250	17.87	42	31.4	0.8	-2.1	1×10 ¹⁴	7.9	4
0.3% Rh	190-250	17.87	42	31.4	0.8	-2.1	1×10 ¹⁴	7.9	4
1% Rh	190-250	17.87	42	31.9	0.8	-2.1	3×10 ¹⁴	7.5	4
5% Rh	190-225	17.87	42	31.76	0.8	-2.2	2×10 ¹⁴	7.7	1
10% Rh	190-250	17.87	42	31.8	0.8	-2.1	2×10 ¹⁴	7.6	4
5% Pd	345-375	17.87	58	33.57	0.9	-2.5	2×10 ⁸	12.6	1
5% Re	230-265	17.87	31	26.26	0.5	0.3	2×10 ¹³	8.6	1
5% Os	125-160	17.87	35	30.85	0.6	-1.2	2×10 ¹⁴	5.7	1
5% Ir	180-210	17.87	36	38.72	0.7	-1.6	5×10 ¹³	8.2	1
5% Pt	345-385	17.87	54	31.77	0.9	2.5	2×10 ⁹	12.7	1
1% Rh-0.13% Cu	170-270	17.87	~33	28.5	—	—	3×10 ¹⁴	7.5	3
1% Ru-0.32% Cu	170-270	17.87	~33	28.1	—	—	1×10 ¹⁴	7.8	3
1% Ru-0.63% Cu	170-270	17.87	~33	26.3	—	—	2×10 ¹²	9.6	3
1% Os-0.10% Cu	170-270	17.87	~35	29.1	—	—	1×10 ¹⁴	7.8	3
1% Os-0.17% Cu	170-270	17.87	~35	28.2	—	—	2×10 ¹³	8.0	3

* 各表中参考文献列在表 8. B4 后的附录中。

非附载的		在 250°C									
Ni, 粉末	225—270	17.87	18.69	43	31.3	1.0	-2.1	2×10^{13}	8.6	5	
Ni, 粉末	165—275	17.51	18.81	40	26.9	—	—	2×10^{10}	11.3	6	
Ni, 薄膜	254—273	17.10	18.10	58	35.8	—	—	5×10^{11}	9.4	7	
Ru, 粉末	160—200	17.87	18.69	32	28.4	—	—	1×10^{15}	6.9	8	
Ru, 粉末	140—300	17.51	18.51	28	25.1	0.9	-0.9	3×10^{13}	8.1	9	
Rh, 粉末	190—250	17.87	18.59	39	29.3	0.9	-1.6	1×10^{13}	8.8	4	
Rh, 粉末	125—175	17.51	18.51	36	30.9	0.8	-2.1	9×10^{15}	5.6	9	
Pd, 薄膜	270—360	17.10	18.16	50	31.9	1.0	—	1×10^{11}	10.0	10	
W, 薄膜	170—180	17.10	18.16	27	26.4	—	—	1×10^{15}	6.0	7	
Ir, 粉末	235—300	17.51	18.51	40	28.4	—	—	7×10^{11}	9.7	9	
Pt, 薄膜	270—340	17.10	18.16	57	34.2	1.0	—	3×10^{10}	10.6	10	
非附载的合金											
Ni-Cu 粉末											
($X_{Ni} = 0.062$)	310—340	17.87	18.69	51	31.6	0.9	-1.3	2×10^{10}	11.7	5	
($X_{Ni} = 0.103$)	325—355	17.87	18.69	51	31.1	1.0	-1.0	6×10^8	12.2	5	
($X_{Ni} = 0.315$)	355—395	17.87	18.69	60	29.9	1.0	-1.3	8×10^8	13.0	5	
($X_{Ni} = 0.633$)	380—440	17.87	18.69	48	28.5	0.8	-1.2	2×10^8	13.7	5	
Ru-Cu, 粉末											
($X_{Ru} = 0.018$)	280—350	17.87	18.65	~25	~22	—	—	1×10^{12}	9.9	8	
($X_{Ru} = 0.03$)	280—350	17.87	18.69	~25	~22	—	—	6×10^{11}	10.2	8	
($R_{Cu} = 0.05$)	350—430	17.87	18.69	~25	21	—	—	6×10^{10}	11.2	8	

其它附载的和非附
载的体系

		在 180°C					在 300°C				
0.5% Ru/Al ₂ O ₃	160—220	19.17	19.60	—	1.0	-2.0	3×10 ¹⁵	10.7	11		
Ir, 薄膜	80—205	14.7	14.85	~23	—	—	9×10 ¹⁴	4.0	12		
Ni, 粉末	315	18.21	0.0	38	—	—	2×10 ¹¹	11.0	13		
5% Ni/SiO ₂	300	18.82	19.26	—	—	—	5×10 ¹⁴	8.2	14		
3.7% Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	300	18.82	19.26	—	—	—	2×10 ¹³	9.6	11		
2.5% Ni/Na-Y	300	18.82	19.26	—	—	—	9×10 ¹²	9.9	11		
2.4% Ni/Li-Y	300	18.82	19.26	—	—	—	7×10 ¹²	10.0	11		
2.3% Ni/Ca-Y	300	18.82	19.26	—	—	—	7×10 ¹²	10.0	11		
1.2% Ni/Mg-Y	300	18.82	19.26	—	—	—	8×10 ¹²	10.0	11		
2% Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	—	—	8×10 ⁸	12.6	15		
在 350°C											
Co, 粉末	310—360	17.51	18.81	27	—	—	8×10 ¹⁰	10.7	6		
8% Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	350	18.0	19.39	—	—	—	3×1 ⁴	—	16		
8% Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ +0.73%Na ⁺	350	(脉冲) 18.0	19.39	—	—	—	2×10 ¹⁴	—	16		
8% Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ +2.4%Na ⁺	350	(脉冲) 18.0	19.39	—	—	—	1×10 ¹⁴	—	16		
Ni-Cu, 薄膜		(脉冲)		—	—	—		—			

($X_{Ca}=0.0$)	310—350	16.56	17.64	28	23.2	—	—	—	3×10^{13}	7.1	17
($X_{Ca}=0.04$)	310—350	16.56	17.64	22	20.9	—	—	—	2×10^{13}	7.3	17
($X_{Ca}=0.18$)	310—350	16.56	17.64	22	20.4	—	—	—	5×10^{12}	7.9	17
($X_{Ca}=0.54$)	310—350	16.56	17.64	18	18.8	—	—	—	3×10^{12}	8.1	17
($X_{Ca}=0.82$)	310—350	16.56	17.64	21	19.0	—	—	—	5×10^{11}	8.9	17
($X_{Ca}=0.96$)	310—350	16.56	17.64	16	16.7	—	—	—	1×10^{11}	9.5	17
3.1%Pt/SiO ₂	205—350	18.21	18.21	—	—	—	—	—	2×10^{14}	8.1	18
在200°C氧化											
3.6%Pt/SiO ₂	205—350	18.21	18.21	—	—	—	—	—	3×10^{13}	8.8	18
在500°C氧化											
1.8%Mo-4.4%Pt/SiO ₂	205—350	18.21	18.21	33	27.0	1.0	-1.0	—	3×10^{13}	6.8	18
Pt, 粉末	370—460	17.51	18.81	53	26.9	0.9	-1.9	—	3×10^{12}	13.1	19
Pt, 薄膜											
新鲜的	300—410	17.02	18.02	53	30.6	—	—	—	1×10^{12}	9.1	20
稳态的	300—410	17.02	18.02	36	24.7	—	—	—	1×10^{13}	9.1	20
在390°C											
3.8%Pt/Na-Y	390	18.03	19.01	—	—	—	—	—	8×10^{13}	8.2	21
10.8%Pt/NH ₄ -Y	390	18.03	19.01	—	—	—	—	—	1×10^{14}	8.1	21
2.6%Pt/SiO ₂	390	18.03	19.01	—	—	—	—	—	2×10^{13}	8.8	21

表 8. A2 在金属催化剂上丙烷氢解反应的动力学参数

催化剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	E_a (kcal·mol ⁻¹)	$\log A$	α	β	速率 (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	$-\log RP$	参考文献
在 150 ^o C										
0.5% Ru/AO ₂	140—170	18.77	19.32	36	31.9	1.0	-1.5	3×10^{13}	9.3	11
Pd-Rh, 粉末 ($\bar{X}_{\text{Rh}}=0.0$)	150	17.81	18.11	—	—	—	—	6×10^9 ($S_{c_2}=0.89$)	12.0	22
($\bar{X}_{\text{Rh}}=0.2$)	150	17.81	18.11	—	—	—	—	1×10^{11}	10.6	22
($\bar{X}_{\text{Rh}}=0.8$)	150	17.81	18.11	—	—	—	—	2×10^{11}	10.4	22
($\bar{X}_{\text{Rh}}=1.0$)	150	17.81	18.11	—	—	—	—	2×10^{11}	10.4	22
在 250 ^o C										
Pd-Pt, 粉末 ($\bar{X}_{\text{Pt}}=0.0$)	160	17.81	18.11	—	—	—	—	6×10^9	12.0	22
($\bar{X}_{\text{Pt}}=0.2$)	150	17.81	18.11	—	—	—	—	3×10^{10}	11.3	22
($\bar{X}_{\text{Pt}}=0.4$)	150	17.81	18.11	—	—	—	—	1×10^{11}	10.8	22
($\bar{X}_{\text{Pt}}=0.8$)	150	17.81	18.11	—	—	—	—	1×10^{11}	10.7	22
($\bar{X}_{\text{Pt}}=1.0$)	150	17.81	18.11	—	—	—	—	3×10^{11}	10.3	22
6.7% Fe/Al ₂ O ₃ -K ₂ O	270—340	18.79	19.57	31	23.2	1.2	2.0	2×10^{10}	12.4	23
6.3% Co/SiO ₂	230—270	18.79	19.57	22	22.8	0.8	-0.7	5×10^{13} ($S_{c_2}=0.06$)	9.1	23
7% Co/SiO ₂	245—265	18.79	19.57	34	28.6	0.7	-1.0	3×10^{14} ($S_{c_2}=0.2$)	8.9	23
								3×10^{14} ($S_{c_2}=0.19$)		

4.1% Ni/SiO ₂	250—300	18.79	19.57	42	30.1	0.7	-1.6	3×10^{12} ($S_{C_1} = 0.59$)	10.1	23
在 250°C										
16.7% Ni/SiC	280—305	18.79	19.57	52	34.6	0.9	-2.4	1×10^{13} ($S_{C_2} = 0.56$)	9.8	23
15% Ni/Mg-SiC	250—280	18.79	19.57	46	32.1	0.7	-2.3	1×10^{13} ($S_{C_1} = 0.5$)	9.8	23
Ni, 粉末	250	18.21	18.55	39	27.4	—	—	2×10^{11}	10.9	13
7.5% Ni/Al ₂ O ₃	210—250	18.19	19.03	49	35.6	1.0	-1到-2.3	2×10^{16}	6.9	24
Ni, 粉末 新鲜的	200—270	17.51	18.51	33	27.1	0.9	0到-0.6	9×10^{11} ($S_{C_2} = 0.65$)	9.5	25
稳态的	200—270	17.51	18.51	—	—	0.9	0到-0.6	4×10^{10} ($S_{C_2} = 1.0$)	11.9	25
Ni, 薄膜	217—267	17.10	18.16	31	26.4	—	—	3×10^{13}	7.6	7
0.5% Ru/Al ₂ O ₃	150—180	18.79	19.57	37	32.2	0.8	-2.0	7×10^{10} ($S_{C_2} = 0.99$)	5.9	23
W, 薄膜	180—190	17.10	18.16	18	21.7	—	—	2×10^{14}	6.8	7
在 300°C										
Ni, 粉末	315	18.21	0	36	24.8	—	—	1×10^{11}	11.0	19
2% Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	—	—	—	1×10^{12}	10.3	15
在 360°C										
Pt, 粉末	370—440	17.51	18.81	24	19.2	1.0	-1.6	9×10^{10}	10.5	19
Pt, 薄膜	360	17.02	18.03	—	—	—	—	1×10^{13}	8.0	20
新鲜的	360	17.02	18.02	—	—	—	—	5×10^{12}	8.3	20
稳态的										

表 3. A3 在金属催化剂上环丙烷开环反应的动力学参数

催 化 剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal·mol ⁻¹)	logA (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	速 率 (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	参 考 文 献
Rh, 膜	-78	17.51	18.51	—	—	8×10 ¹³	7.6	26
附 载 的 和 非 附 的 体 系								
在 25°C								
35%Co/硅藻土	25	19.12	19.05	~12	~21	1×10 ¹²	11.0	27
14-40%Ni/Al ₂ O ₃	25	19.12	19.05	11	22.1	6×10 ¹³	9.3	27
Ni, 膜	-46-0	17.51 ^{0.1}	18.51 ^{0.2} (D ₂)	8	19.3	5×10 ¹³	7.8	26
10%Mo/Al ₂ O ₃	25	19.12	19.05	—	—	2×10 ¹²	10.8	27
10%Ru/SiO ₂	0-80	17.87	18.69	12	21.1	2×10 ¹²	9.5	28
0.5-5%Rh/Al ₂ O ₃	25	19.12	19.05	—	—	4×10 ¹⁴	8.5	27
5%Rh/C	25	19.12	19.05	—	—	3×10 ¹⁴	8.6	27
0.36%Rh/SiO ₂	-35到-10	17.87	18.69	11	23.4	2×10 ¹³	6.5	28
Pd, 粉	25	19.12	19.05	—	—	2×10 ¹²	10.8	27
5%Pd/Al ₂ O ₃	25	19.12	19.05	—	—	1×10 ¹⁴	9.1	27
10%Pd/C	25	19.12	19.05	—	—	4×10 ¹³	9.5	27
10%Pd/SiO ₂	-10到-25	17.87	18.69	16	25.5	7×10 ¹³	8.0	28
Pd, 膜	-46到-8	17.51 ^{0.1}	18.51 ^{0.1} (D ₂)	15	25.3	5×10 ¹⁴	6.8	26
10%Os/SiO ₂	0-60	17.87	18.69	13	22.2	5×10 ¹²	9.1	28
10%Ir/SiO ₂	0-30	17.87	18.69	13	22.4	8×10 ¹³	8.9	28
Pt, 粉	25	19.12	19.05	—	—	5×10 ¹³	9.4	27
0.5-5%Pt/Al ₂ O ₃	25	19.12	19.05	—	—	7×10 ¹³	9.2	27
Pt(557)	75	18.64	19.35	12	25.8	7×10 ¹³	5.8	29

在 25°C										
0.3—2% Pt/η-Al ₂ O ₃	75	18.64	19.35	8.5	23.1	3×10 ¹⁶	5.7	30		
0.3—0.6% Pt/γ-Al ₂ O ₃	75	18.64	19.35	9	23.9	2×10 ¹⁷	5.3	31		
7.1—81% Pt/SiO ₂	-10到-21	18.22	19.36	10	22.3	1×10 ¹⁵	7.2	32		
0.6% Pt/SiO ₂	-20到-30	17.87	18.69	11	22.6	4×10 ¹⁴	7.2	28		
Pt, 膜	-78到-23	17.51 ^{0.2}	18.51 ^{0.2} (D ₂)	11	24.6	3×10 ¹⁶	4.9	26		
3.8% Pt/Na-Y	22	17.51	18.98	—	—	1.4×10 ¹⁵	6.4	21		
3.5% Pt/NH ₄ -Y	22	17.51	18.98	—	—	1.8×10 ¹⁶	6.2	21		
1.1% Pt/Ce-Y	22	17.51	18.98	—	—	4×10 ¹⁵	5.9	21		
1.7% Pt/Al ₂ O ₃	22	17.51	18.98	—	—	1.3×10 ¹³	8.4	21		
2.6% Pt/SiO ₂	22	17.51	18.98	—	—	4×10 ¹³	7.9	21		
Pt, 粉	24	17.09	19.37	—	—	2×10 ¹⁶	7.8	33		
0.6—4.8% Pt/Al ₂ O ₃	24	17.09 ^{0.6}	19.37 ^{0.6}	—	—	3×10 ¹³	7.7	33		
在 140°C										
Fe, 膜	50—150	17.51 ^{0.6}	18.51 ^{0.6} (D ₂)	23	24.4	2×10 ¹⁴	9.2	26		
8% Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	140	18.8 (脉脉)	19.3	—	—	1.5×10 ¹⁵	—	16		
8% Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	140	18.8 (脉冲)	19.3	—	—	4×10 ¹⁴	—	16		
8% Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	140	18.8 (脉冲)	19.3	—	—	5×10 ¹³	—	16		
±0.44% Na ⁺										
±3.4% Na ⁺										

表 8.14 在金属催化剂上环丙烷氢解反应的动力学参数

催 化 剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E_a (kcal·mol ⁻¹)	log A	速 率 (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	参 考 文 献
在 25°C								
35%Co/硅藻土	25	19.12	19.05	—	—	5×10 ¹¹	11.4	27
14-40%Ni/Al ₂ O ₃	25	19.12	19.05	—	—	8×10 ¹³	9.2	27
Ni, 膜	-46-0	17.51	18.51(D ₂)	~8	~19	1.5×10 ¹³	8.4	26
10%Mo/Al ₂ O ₃	25	19.12	19.05	—	—	1×10 ¹²	11.1	27
10%Ru/SiO ₂	0-80	17.87	19.69	12	20.3	4×10 ¹¹	10.3	26
5%Rh/C	25	19.12	19.05	—	—	8×10 ¹²	10.2	27
0.5%Rh/Al ₂ O ₃	25	19.12	19.05	—	—	4×10 ¹³	9.5	27
10%Os/SiO ₂	0-00	17.87	18.69	13	21.4	8×10 ¹¹	9.9	28
在 140°C								
Fe, 膜	50-150	17.51	18.51(D ₂)	23	24.4	2×10 ¹²	9.2	26
8%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	140	18.7	19.3	—	—	2×10 ¹⁴	—	16
		(脉冲)						
8%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	140	18.7	19.3	—	—	1×10 ¹⁴	—	16
		(脉冲)						

表 8. A5 在金属催化剂上正丁烷氢解反应的动力学参数

催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal·mol ⁻¹)	log A (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	速率 (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-log RP	Scs	Scs	参考文献
150°C										
0.5%Ru/Al ₂ O ₃	150	18.35 ^{0.14}	19.35 ^{-1.36}	48	39.7	1×10 ¹⁵	7.3	—	—	34
Ph, 粉	80—130	17.51 ^{0.15}	18.51 ^{-1.13}	29	28.9	1×10 ¹⁴	7.4	~0.6	~0.3	9
W, 膜	144—164	17.10	18.16	7	16.4	6×10 ¹³	8.2	—	—	7
在 250°C										
Ni, 膜	188—209	17.10	18.16	34	28.5	2×10 ¹⁴	6.6	—	—	7
Re/Al ₂ O ₃	240	18.39	19.35	24	24.0	1×10 ¹⁴	8.2	—	—	35
O ₂ /Al ₂ O ₃	240	18.39	19.35	34	30.3	1×10 ¹⁶	6.2	—	—	35
Ir/Al ₂ O ₃	240	18.39	19.35	43	33.8	8×10 ¹⁵	6.4	—	—	35
Ir, 粉	180—230	17.51 ^{0.14}	18.51 ^{-0.13}	24	22.9	9×10 ¹²	8.5	≤0.05	~0.15	9
Pt/Al ₂ O ₃	240	18.39	19.35	34	25.3	1.5×10 ¹¹	11.1	—	—	35
Pt, 粉	370—460	17.51 ^{0.16}	18.81 ^{-0.16}	23	19.4	7×10 ⁹	11.6	~0.65	~0.33	19
Pt, 膜	300—400	17.02	18.02	22	29.5	2×10 ¹³	9.6	—	—	20
Pt-Re/Al ₂ O ₃ , 双金属 (X _{Re} =0.25)	240	18.39	19.35	36	27.4	5×10 ¹²	9.9	—	—	35
Pt-Re/Al ₂ O ₃ , 双金属 (X _{Re} =0.55)	240	18.39	19.35	40	30.1	3×10 ¹²	9.9	—	—	35
(X _{Re} =0.75)	240	18.39	19.35	43	31.6	6×10 ¹³	8.6	—	—	35
在 300°C										
Ni, 粉	315	18.2	0.0	44	27.8	1.3×10 ¹¹	11.0	—	—	13
Pd, 膜	276—310	17.10 ^{-0.13}	18.16 ^{0.16}	38	27.4	1×10 ¹³	6.0	~0.85	~0.11	10
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	—	1×10 ¹³	9.3	—	—	36
2%Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	—	1×10 ¹³	9.3	—	—	15
Pt, 膜	256—300	17.10 ^{0.17}	18.16	21	21.0	1×10 ¹³	8.0	~0.6	~0.3	10
Pt(111), 膜	320	17.10	18.16	~20	—	~6×10 ¹²	8.2	~0.6	~0.3	10
Pt(100), 膜	300	17.10	18.16	—	—	2×10 ¹³	7.7	~0.55	~0.4	10

表 8. A6 在金属催化剂上异丁烷氢解反应的动力学参数

催 化 剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kal·mol ⁻¹)	log A (分子·cm ⁻¹ ·s ⁻¹)	速 率 (分子·cm ⁻¹ ·s ⁻¹)	-logRP	ΔC ₃	ΔC ₂	参 考 文 献
在 150°C										
0.5%Ru/Al ₂ O ₃	150	18.35 ^{0.7}	19.35 ^{0.7}	36	32.8	4×10 ¹⁴	8.0	—	—	34
在 250°C										
Ni, 膜	200-220	17.10	18.16	30	26.8	2×10 ¹⁴	6.7	—	—	7
Pd, 膜	270-310	17.10 ^{-0.2}	18.16 ^{0.1}	21	21.0	2×10 ¹²	8.7	~0.94	~0.02	10
Ta, 膜	200-295	16.51	17.51	~3	~14	~3×10 ¹²	7.9	~0.0	~0.2	37
W, 膜	150-195	16.51	17.51	~12	~19	~4×10 ¹³	6.8	~0.7	~0.2	37
Re, 膜	200-270	16.51	17.51	~5	~15	~2×10 ¹²	8.1	~0.4	~0.3	37
Pt, 膜	265-299	17.10 ^{0.8}	18.16 ^{-1.4}	21	20.7	1×10 ¹²	9.0	~0.8	~0.04	10
在 300°C										
Pd, 膜	265-310	17.10	18.16	21	20.8	7×10 ¹²	8.1	~0.96	~0.02	38
Re-Au, 膜 (x _{Re} =0.71)	290-390	16.51	17.51	~16	~17	~3×10 ¹⁰	9.9	0.0	~0.8	37
(x _{Re} =0.51)	350-410	16.51	17.51	~3	~12	~7×10 ¹⁰	9.5	~0.2	~0.25	37
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	—	8×10 ¹²	9.4	—	—	36
Pt, 粉	370-460	17.51 ^{1.0}	18.81 ^{-1.7}	26	19.9	1×10 ¹⁰	11.4	~0.6	0.2	19
Pt, 膜	265-299	17.10 ^{0.5}	18.16 ^{-1.4}	21	20.7	6×10 ¹²	8.3	~0.8	~0.04	10
Pt(111), 膜	294-305	17.10 ^{0.6}	18.16 ^{-1.4}	19	18.7	3×10 ¹¹	9.5	~1.0	0.0	10
Pt(100), 膜	299	17.10 ^{0.6}	18.16 ^{-1.4}	—	—	7×10 ¹²	8.2	~0.6	~0.6	10
在指定T(°C)										
Pt/Na-Y(10Å)	320	18.19	19.36	—	—	2×10 ¹³	8.8	—	—	39
Pt/Na-Y(15-20Å)	320	18.19	19.36	—	—	4×10 ¹²	9.5	—	—	39
Pt, 膜	360	17.02	18.02	—	—	2×10 ¹³	7.8	—	—	20

表 8. A7 在金属催化剂上甲基环丙烷开环反应的动力学参数

催 化 剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	E_a ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\log A$ ($\text{分子}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	速 率 ($\text{分子}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-\log RP$	S_{sc}	S_{ic}	文 献
在指定 $T(^{\circ}\text{C})$										
Ni, 膜	-46	17.51	18.51	—	—	2×10^{13}	8.3	0.23	0.77	26
Pd, 膜	-23	17.51	18.51	—	—	2×10^{13}	8.1	0.15	0.85	29
Pt, 膜	-64	17.51	18.51	—	—	1×10^{13}	8.4	0.02	0.98	26
在 0°C										
7.1%Pt/SiO ₂	0	18.21	19.36	9	22	$0.3-1.2 \times 10^{15}$	7.1	0.05	0.95	40
27%Pt/SiO ₂	0	18.21	19.36	9	22	$3-9 \times 10^{14}$	7.2	0.06	0.94	40
81%Pt/SiO ₂	0	18.21	19.36	9	22	$3-9 \times 10^{14}$	7.2	0.03	0.97	40
27%Pt/SiO ₂	0	18.21	19.36	10	22.3	2×10^{14}	7.8	0.06	0.94	32
0.5%Pt/SiO ₂	0	17.51	18.21	—	—	6×10^{13}	7.7	0.04	0.96	41
0.5%Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (BF)	0	17.51	18.21	—	—	6×10^{14}	6.6	1.0	0.0	41
2.5%Pt/SiO ₂	0	17.51	18.21	—	—	2×10^{13}	8.2	0.04	0.96	41
在 24°C										
Pt, 粉	24	17.09	19.37	—	—	4×10^{12}	8.4	0.05	0.95	33
0.3%Pt/Al ₂ O ₃	24	17.09	19.97	—	—	3×10^{13}	7.5	0.13	0.97	33
4.8%Pt/Al ₂ O ₃	24	17.09	19.37	—	—	2×10^{14}	7.7	0.13	0.87	33
3%Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (BF)	24	17.09	19.37	—	—	2×10^{14}	6.7	0.12	0.88	33

表 8. A8 在金属催化剂上正戊烷氢解反应的动力学参数

催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	$\frac{E_a}{\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}}$	log A	速率 (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S _{C4}	S _{C5}	文献
在 100°C										
0.5%Rh/Al ₂ O ₃	100	17.51	18.51	—	—	8×10 ¹¹	9.9	~0.12	~0.88	42
1.9%Rh/Al ₂ O ₃	100	17.51	18.51	—	—	2×10 ¹²	10.1	~0.15	~0.85	42
8.7%Rh/Al ₂ O ₃	100	17.51	18.51	—	—	9×10 ¹⁰	10.4	~0.60	~0.40	42
12.4%Rh/Al ₂ O ₃	100	17.51	18.51	—	—	7×10 ¹⁰	10.6	~0.66	~0.34	42
在 185°C										
Rh, 粉	130—170	17.51	18.51	28	28.2	9×10 ¹⁴	6.4	—	—	9
5.5%Rh/Al ₂ O ₃	110—140	17.51 ^{1.0}	18.51 ^{1.0}	27 17	$\begin{cases} 25.1(\text{对C}_3+\text{C}_2) \\ 21.0(\text{对C}_4+\text{C}_1) \end{cases}$	7×10 ¹²	8.5	~0.8	~0.2	43
Os/Al ₂ O ₃	185	18.35	19.35	—	—	2×10 ¹³	9.0	—	—	44
0.6%Re/Al ₂ O ₃	185	18.35	19.35	—	—	4×10 ¹²	9.6	~0.14	~0.20	44
0.6%Ir/Al ₂ O ₃						1×10 ¹²	10.2	0.1	0.84	44
0.6%Re-Ir/Al ₂ O ₃										
双金属										
(X _{Re} =0.88)	185	18.35	19.35	—	—	6×10 ¹²	9.4	—	—	44
(X _{Re} =0.45)	185	18.35	19.35	—	—	8×10 ¹²	9.3	~0.22	~0.56	44
(X _{Re} =0.10)	185	18.35	19.35	—	—	4×10 ¹²	9.6	—	—	44

在 250°C

5%Fe/SiO ₂	375-450	18.79 ^{0.5}	20.09 ^{-1.6}	23	22.8	2×10 ¹³	9.5	0.0	~0.08	45
5%Co/SiO ₂	275-375	18.79 ^{0.9}	20.09 ^{-1.5}	31	27.2	2×10 ¹⁴	8.4	~0.12	~0.1	45
5%Ni/SiO ₂	175-375	18.79 ^{0.8}	20.09 ^{-1.8}	31	27.4	3×10 ¹⁴	8.2	~.66	~.16	45
5%Ru/SiO ₂	230-290	18.79 ^{1.8}	20.09 ^{-1.8}	29	29.4	2×10 ¹⁷	5.4	—	—	45
Ru/C	250-325	18.79 ^{1.0}	20.09 ^{-1.5}	37	32.1	5×10 ¹⁶	6.0	~0.06	~0.14	45
5%Rh/SiO ₂	250-325	18.79 ^{1.0}	20.09 ^{-1.8}	30	28.0	3×10 ¹⁵	7.2	~0.04	~0.28	45
Rh/C	290-375	18.79 ^{1.0}	20.09 ^{-1.8}	31	27.8	7×10 ¹⁴	7.8	~0.08	~0.30	45
5%Pd/SiO ₂	370-480	18.79 ^{0.9}	20.09 ^{-1.6}	49	31.5	1×10 ¹¹	11.6	~0.62	~0.36	45
Pd/Al ₂ O ₃	250	18.35	19.35	—	—	8×10 ⁹	11.6	—	—	44
Rc, 膜	190-330	16.51	17.51	~0	~12	~7×10 ¹¹	8.5	~0.56	~0.4	37
5%Ir/SiO ₂	275-360	18.79 ^{1.0}	20.09 ^{-1.5}	~32	27.3	9×10 ¹⁵	8.7	~0.08	~0.38	45
0.25%Ir/Al ₂ O ₃	250	18.35	19.35	—	—	4×10 ¹⁴	7.6	—	—	44
0.25%Ir:Cu(Al ₂ O ₃)										
双金属										
(X _{Cu} =0.20)	250	18.35	19.35	—	—	4×10 ¹³	8.6	—	—	44
(X _{Cu} =0.50)	250	18.35	19.35	—	—	3×10 ¹²	9.8	—	—	44
(X _{Cu} =0.80)	250	18.35	19.35	—	—	4×10 ¹¹	10.6	—	—	44
Ir, 粉	210-270	17.51	18.51	25	22.7	2×10 ¹²	10.2	—	—	9
5%Pt/SiO ₂	350-500	18.79 ^{0.7}	20.09 ^{-1.4}	28	27.0	2×10 ¹⁵	7.3	0.44	0.56	45
Pt/Al ₂ O ₃	250	18.35	19.35	—	—	4×10 ¹⁰	11.6	—	—	44
0.33%Ru/Al ₂ O ₃	450	18.61	19.31	~27	~22	7×10 ¹³	8.6	—	—	46
0.86%Ru/Al ₂ O ₃	490	18.61	19.31	—	—	1×10 ¹⁴	8.4	—	—	46

	320	16.51	17.51	—	—	$\sim 1 \times 10^{11}$	9.3	100% C ₁	47	
Rh, 膜										
Rh-Cu, 膜										
($X_{Cu} = 0.06$)	330	16.51	17.51	—	—	$\sim 9 \times 10^{10}$	9.4	—	47	
($X_{Cu} = 0.92$)	310	16.51	17.51	—	—	$\sim 2 \times 10^{10}$	10.1	—	47	
($X_{Cu} = 1.0$)	310	16.51	17.51	—	—	$\sim 4 \times 10^9$	10.8	—	47	
Rh-Ag, 膜										
($X_{Ag} = 0.19$)	320	16.51	17.51	~ 20	~ 18	$\sim 2 \times 10^{10}$	10.1	—	47	
Rh-Sn, 膜										
($X_{Sn} = 0.17$)	280	16.51	17.51	—	—	$\sim 1 \times 10^{11}$	9.2	—	47	
Rh-Au, 膜										
($X_{Au} = 0.23$)	320	16.51	17.51	29	20	$\sim 4 \times 10^9$	10.8	—	47	
Re-Au, 膜										
($X_{Au} = 0.14$)	280	16.51	17.51	~ 5	—	$\sim 3 \times 10^{12}$	8.8	~ 0.5	37	
($X_{Au} = 0.68$)	290	16.51	17.51	~ 15	—	$\sim 2 \times 10^{10}$	10.1	~ 0.0	37	
($X_{Au} = 0.93$)	290	16.51	17.51	~ 14	—	$\sim 2 \times 10^{10}$	10.1	~ 0.0	37	
16%Pt/SiO₂										
($D \sim 0.3$)	312	18.39	19.34	~ 28	~ 21	$\sim 3 \times 10^{10}$	11.8	~ 0.14	~ 0.72	48
16%Pt-Au/SiO₂										
双金属										
($D \sim 0.3$)										
($X_{Au} = 0.975$)	370	18.39	19.34	~ 39	~ 22	$\sim 3 \times 10^8$	13.8	~ 0.5	~ 0.5	48
($X_{Au} = 0.875$)	350	18.39	19.34	~ 45	~ 25	$\sim 2 \times 10^8$	13.0	~ 0.4	~ 0.45	48
1.3%Pt/SiO₂(14Å)	283	18.03 ^{0.4}	19.05 ^{-0.2}	—	—	2×10^{12}	9.6	—	49	
0.2%Pt/SiO₂(195Å)	283	18.63 ^{0.4}	19.65 ^{-0.2}	—	—	4×10^{11}	10.3	—	49	

表 8. A9 在金属催化剂上异戊烷氢解反应的动力学参数

催 化 剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E_a (kcal·mol ⁻¹)	log A (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	速 率 (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S _{rcs}	S _{scs}	文 献
0.5%Ru/Al ₂ O ₃	110	18.35 ^a	19.35 ¹	43	37.5	1×10 ¹³	9.1	~0.78	~0.1	34
Pd, 膜	310	17.10	18.16	—	—	2×10 ¹²	8.7	~0.32	~0.5	10
2%Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	—	2×10 ¹³	9.0	—	—	15
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	—	2×10 ¹³	8.9	~0.76	—	30
Pt, 膜	278	17.10	18.16	—	—	3×10 ¹²	8.6	—	~0.38	10

表 8. A10 在金属催化剂上新戊烷氢解的动力学参数

催 化 剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal· mol ⁻¹)	log d	速 率 (分子· cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S _{rc}	S _{C3}	文 献
0.5%Ru/Al ₂ O ₃	125—155	18.35 ^{0.9}	19.35 ^{-0.9}	43	35.7	4×10 ¹³	8.6	~0.16	~0.08	34
Rh, 砒	110—150	17.51	18.51	40	33.4	8×10 ¹²	8.5	—	—	9
在 150°C										
Ni ₂ 膜	220—265	17.10	18.16	32	26.3	1×10 ¹³	8.0	—	—	7
5%Ru/SiO ₂	160—180	18.35	19.35	36	30	1×10 ¹⁵	7.2	~1.0	—	50
5%Rh/SiO ₂	170—200	18.35	19.35	53	37	8×10 ¹⁴	7.3	~1.0	—	50
5.5%Rh/Al ₂ O ₃	160—200	17.51 ¹	18.51 ^{-1.6}	20	22.6	2×10 ¹⁴	8.2	—	—	43
W, 膜	200—220	17.10	18.16	11	17.5	9×10 ¹²	8.0	—	—	7
10%Os/SiO ₂	130—180	18.35	19.35	32	28.4	1×10 ¹⁵	7.1	~1.0	—	50
10%Ir/SiO ₂	180—200	18.35	19.35	46	33	6×10 ¹³	8.4	~1.0	—	50
1%Pt/SPheron	310—370	18.35	19.35	59	33	2×10 ¹⁵	13.9	~1.0	—	50
3%Pt/Na-Y(10Å)	200—240	18.07	19.37	37	27.6	2×10 ¹²	9.6	~0.8	~0.08	51
3%Pt/Ca-Y(10Å)	200—240	18.07	19.37	35	27.3	6×10 ¹²	9.2	~0.6	~0.2	51
3%Pt/La-Y(10Å)	200—240	18.07	19.37	33	26.9	1.6×10 ¹³	8.7	~0.5	~0.34	51
2%Pt/SiO ₂ (12Å)	260—300	18.07	19.37	35	26.4	7×10 ¹¹	10.1	~0.5	~0.1	51
0.9%Pt/SiO ₂ (40Å)	280—320	18.07	19.37	28	23.8	1.5×10 ¹²	9.8	~0.6	~0.1	51
0.9%Pt/SiQ ₂ (70Å)	280—320	18.07	19.37	25	22.5	1.3×10 ¹²	9.8	~0.5	~0.2	51
2.5%Pt/SiO ₂	190—360	17.91 ^{1.0}	16.39 ^{1.0-0.3}	35	28.1	4×10 ¹³	8.2	—	—	52

6.3%Pt-Mo/SiO ₂ (X _{Mo} =0.47)	190—360	17.91 ¹⁰	19.39 ¹⁰⁻⁰	16	22.4	5×10 ¹⁰	6.1	—	—	52
6.8%Pt-W/SiO ₂ (X _W =0.6)	190—360	17.91 ¹⁰	19.39 ¹⁰⁻⁰	21	53.6	7×10 ¹⁴	6.9	—	—	52
Pt, 膜	240—295	17.10	18.16	21	20.8	1×10 ¹²	8.9	~0.7	—	10
Pt Pd, 膜	250	16.34	17.34	—	—	9×10 ¹⁰	9.3	~0.96	—	53
(X _{Pd} =0.0)	250	16.34	17.34	—	—	2×10 ¹⁰	9.9	~0.6	~0.4	53
(X _{Pt} =0.2)	250	16.34	17.34	—	—	—	在 250°C			
(X _{Pd} =0.3)	250	16.34	17.34	—	—	2×10 ¹¹	8.9	~0.9	~0.1	53
(X _{Pd} =0.54)	250	16.34	17.34	—	—	1×10 ¹²	8.1	~0.5	~0.3	53
(X _{Pd} =0.8)	250	16.34	17.34	—	—	2×10 ¹¹	8.9	~0.7	~0.3	53
(X _{Pd} =1.0)	250	16.34	17.34	—	—	2×10 ¹²	8.0	~0.7	~0.2	53
Pd, 膜	310	17.10	18.16	—	—	9×10 ¹²	8.0	~0.7	~0.2	10
Pd, 膜	265—310	17.10	18.16	~0	—	3×10 ¹²	8.5	—	—	38
2%Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	—	1×10 ¹²	9.2	—	—	15
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	—	8×10 ¹²	9.4	—	—	36
1%Pt/C	370	18.35	19.35	—	—	5×10 ¹²	8.5	~1.0	—	54
6%Pt-6%Fe/C	370	18.35	19.35	—	—	1.5×10 ¹²	10.0	~1.0	—	54
0.6%Pt/γ-Al ₂ O ₃	307	18.35	19.35	—	—	3×10 ¹²	9.8	~1.0	—	55
2%Pt/γ-Al ₂ O ₃	307	18.35	19.35	—	—	4×10 ¹²	9.7	~1.0	—	55

在指定 T(°C)

续表

4.3%Pt/SiO ₂	307	18.35	19.35	—	—	2×10 ¹⁰	8.9	~1.0	—	55
1%Pt/spheron	307	18.35	19.35	—	—	6×10 ¹⁰	11.4	~1.0	—	55
2%Pt/η-Al ₂ O ₃	307	18.35	19.35	—	—	7×10 ¹⁰	9.4	~1.0	—	55
Pt, 粉	307	18.35	19.35	—	—	1.2×10 ¹¹	11.1	~1.0	—	55
5%Pt/Ca-Y										
(D=1.0)	272	18.35	19.35	—	—	1.8×10 ¹¹	8.9	~1.0	—	56
2%Pt/η-Al ₂ O ₃										
(D=0.64)	272	18.35	19.35	—	—	4×10 ¹¹	10.7	~1.0	—	56
2%Pt/η-Al ₂ O ₃										
(D=0.08)	272	18.35	19.35	—	—	6×10 ¹¹	10.4	~1.0	—	56
Pt, 膜										
新鲜的	360	17.02	18.02	—	—	7×10 ¹⁵	7.0	—	—	20
稳态的	360	17.02	18.02	—	—	4×10 ¹⁵	8.3	—	—	20
Au, 粉	450	18.35	19.35	51	20	~10 ⁸	17	—	—	50

表 8. A11 在金属催化剂上环戊烷开环和氢解的动力学参数

催化剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$ (kcal·mol ⁻¹)	E_a	$\log A$ (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	速率	$-\log RP$	S_{D_5}	文献
在 250 ^o C									
Re/Al ₂ O ₃	240	18.39	19.35	12	17.9	8×10 ¹²	9.4	~0.5	35
Os/Al ₂ O ₃	240	18.39	19.35	18	21.8	3×10 ¹⁴	7.9	—	35
Ir/Al ₂ O ₃	240	18.39	19.35	28	27.6	8×10 ¹⁵	6.4	—	35
Pt/Al ₂ O ₃	240	18.39	19.35	35	27.7	1.4×10 ¹³	9.1	~1.0	35
Pt-Re/Al ₂ O ₃ , 双金属									
在指定 T(°C)									
(X _{Re} =0.25)	240	18.39	19.35	40	29.6	8×10 ¹²	9.4	—	35
(X _{Re} =0.50)	240	18.39	19.35	26	24.2	2×10 ¹⁵	9.0	—	35
(X _{Re} =0.75)	240	18.39	19.35	23	24.8	1×10 ¹⁵	7.1	—	35
Rh, 粉	150	17.51	18.51	18	21.2	9×10 ¹¹	9.4	—	9
1%Pd/Al ₂ O ₃	290	18.51	19.33	40	23.4	9×10 ¹²	9.4	1.0	57
(D=0.3-0.8)									
0.25%Pd/Al ₂ O ₃	250	18.51	19.33	40	28.5	1.4×10 ¹³	9.2	1.0	57
(D=0.8-1.0)									
0.25-3%Pd/Al ₂ O ₃	290	18.51	19.33	40	28.6	9-13×10 ¹²	9.3	1.0	58
0.7%Pd/Si ₂ O ₂ (D=0.04)	290	18.51	19.33	—	—	3×10 ¹²	9.9	1.0	58
1.3%Pd/SiO ₂	290	18.51	19.33	—	—	2×10 ¹³	9.1	1.0	58
(D=0.32)									
Pd, 膜	300	16.41	17.41(D ₂)	~28	~23	~1×10 ¹²	8.3	~0.95	59
Pd-Au, 膜									
(X _{Au} =0.21)	330	16.41	17.41(D ₂)	—	—	~2×10 ¹¹	9.0	~1.0	59
(X _{Au} =0.34)	310	16.41	17.41(D ₂)	—	—	~9×10 ¹⁰	9.3	~1.0	59
(X _{Au} =0.86)	400	16.41	17.41(D ₂)	—	—	~3×10 ¹²	7.8	~0.98	59
(X _{Au} =1.0)	500	16.41	17.41(D ₂)	—	—	~4×10 ¹¹	8.7	~0.85	59
2%Pt/SiO ₂	~300	~16.2	~17.8	—	—	6-9×10 ¹²	7.1	—	60
(D=0.5-1.0)									

表 8. A12 在金属催化剂上正己烷氢解的动力学参数

催 化 剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	E_a ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	速 率 ($\text{分子}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-\log RP$	S_{Ca}	S_{C_1}	S_{C_2}	文 献
2.9%Si/SiO ₂ ($D=0.15$)	330	18.69	19.29	—	$\sim 5 \times 10^6$	12.8	—	97% C ₁	—	61
5%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ($D=0.15$)	330	18.69	19.29	—	$\sim 2 \times 10^7$	15.3	—	—	—	61
7%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ($D=0.15$)	350	18.69	19.29	—	$\sim 1 \times 10^8$	14.5	—	—	—	61
16%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ($D=0.15$)	275	18.69	19.29	—	$\sim 2 \times 10^8$	14.3	—	—	—	61
3%Ni/Li-Y($D=0.3$)	300	18.42	19.34	—	$\sim 6 \times 10^{12}$	9.5	~ 0.3	~ 0.2	~ 0.1	14
在指定 $T(^{\circ}\text{C})$										
Ni-Cu, 粉										
($X_{Cu}=0.0$)	330	18.12	19.36	44	1×10^{14}	7.8	~ 0.4	~ 0.2	~ 0.1	62
($X_{Cu}=0.05$)	330	18.12	19.36	44	3×10^{13}	10.5	~ 0.5	~ 0.2	~ 0.1	62
($X_{Cu}=0.23$)	330	18.12	19.36	47	3×10^{13}	10.5	~ 0.7	~ 0.2	—	62
($X_{Cu}=0.47$)	330	18.12	19.36	55	$\sim 5 \times 10^{18}$	11.2	~ 0.4	~ 0.2	~ 0.4	62
Cu/SiO ₂	325	17.74	18.69	~ 18	$\sim 2 \times 10^{14}$	7.2	~ 0.1	~ 0.1	—	63
Rh/SiO ₂	175	17.74	18.69	~ 22	$\sim 4 \times 10^{14}$	6.9	~ 0.5	~ 0.4	~ 0.1	63
Rh-Cu/SiO ₂										
($X_{Cu}=0.85$)	300	17.74	18.69	~ 18	$\sim 2 \times 10^{13}$	8.2	~ 0.3	~ 0.3	~ 0.2	63
Rh-Cu, 膜										
($X_{Cu}=0.0$)	240	16.51	17.51	~ 12	$\sim 3 \times 10^{11}$	8.9	—	全部 C ₁	—	47
($X_{Cu}=0.03$)	280	16.51	17.51	~ 23	$\sim 1 \times 10^{12}$	10.3	—	67% C ₁	—	47
($X_{Cu}=0.55$)	270	16.51	17.51	~ 15	$\sim 9 \times 10^9$	10.4	—	全部 C ₁	—	47
($X_{Cu}=0.92$)	280	16.51	17.51	~ 20	$\sim 1 \times 10^{10}$	10.2	—	全部 C ₁	—	47
Rh-Cu, 膜										
($X_{Cu}=1.0$)	310	16.51	17.51	~ 10	$\sim 2 \times 10^{10}$	10.0	—	全部 C ₁	—	47

Rh-Sn, 膜 ($X_{Sn}=0.03$)	290	16.51	17.51	~20	~ 3×10^{10}	9.9	—	全部C ₁	—	47
($X_{Sn}=0.36$)	320	16.51	17.51	~14	~ 2×10^{10}	10.0	—	全部C ₁	—	47
Rh-Au, 膜 ($X_{Au}=0.87$)	300	16.51	17.51	~20	~ 1×10^{10}	10.3	—	全部C ₁	—	47
Rh-Ag, 膜 ($X_{Ag}=0.26$)	280	16.51	17.51	~16	~ 1×10^{10}	10.3	—	全部C ₁	—	47
10%Pd/Al ₂ O ₃ (D=0.3)	350	16.99	19.39	—	~ 4×10^{11}	9.2	~0.6	~0.1	~0.1	64
10%Pd-Au/Al ₂ O ₃ 双金属(D=0.3)										
($X_{Au}=0.5$)	350	16.99	19.39	—	~ 9×10^{10}	9.9	~0.7	~0.1	~0.1	64
($X_{Au}=0.65$)	350	16.99	19.39	—	~ 2×10^{10}	11.5	~0.5	~0.2	~0.3	64
Ta, 膜	370	16.51	17.51	—	~ 5×10^{10}	9.6	—	—	—	37
Ta-Au, 膜 ($X_{Au}=0.47$)	360	16.51	17.51	—	~ 4×10^{10}	9.7	—	—	—	37
Re, 膜	180	16.51	17.51	~0	~ 3×10^{12}	7.9	~0.4	~0.2	~0.2	37
Re-Au, 膜 ($X_{Au}=0.21$)	340	16.51	17.51	—	~ 3×10^{11}	8.9	~0.1	~0.2	~0.3	37
Ir-Au, 膜 ($X_{Au}=0.0$)	240	16.44	17.44	—	~ 6×10^{11}	8.5	~0.3	~0.3	~0.2	65
($X_{Au}=0.86$)	360	16.44	17.44	—	~ 2×10^{10}	10.0	—	—	~0.1	65
($X_{Au}=0.94$)	400	16.44	17.44	—	~ 1×10^{10}	10.3	—	—	~0.2	65
0.2%Pt/Al ₂ O ₃ (10Å)	300	18.3	19.35	—	9×10^{12}	9.2	~0.3	~0.3	~0.3	66
0.6%Pt/Al ₂ O ₃ (10Å)	300	18.3	19.35	—	7×10^{12}	9.3	~0.3	~0.3	~0.3	66

续表

1.7%Pt/Al ₂ O ₃ (10Å)	300	18.3	19.35	—	4×10 ¹²	9.5	~0.3	~0.3	~0.3	66
4.7%Pt/Al ₂ O ₃ (16Å)	300	18.3	19.35	—	4×10 ¹²	9.5	~0.3	~0.3	~0.3	66
9.5%Pt/Al ₂ O ₃ (55Å)	300	18.3	19.35	—	4×10 ¹²	9.5	~0.3	~0.3	~0.3	66
16%Pt/SiO ₂ (D=0.3)	300	18.14	19.35	~45	~1×10 ¹⁰	12.0	~0.3	~0.3	~0.4	48
16%Pt-Au/SiO ₂ (D=0.3)										
(X _{Au} =0.875)	370	18.14	19.37	—	~6×10 ⁸	13.2	~0.3	~0.3	~0.3	48
(X _{Au} =0.92)	320	18.14	19.37	—	~2×10 ⁸	13.7	~0.4	—	~0.1	48
(X _{Au} =0.99)	390	18.14	19.37	—	~7×10 ⁸	13.1	~0.2	~0.4	~0.3	48
Pt-Cu/SiO ₂ 双金属										
(X _{Cu} =0.0)	300	18.12	19.36	30-35	~6×10 ¹¹	10.2	~0.5	~0.3	~0.3	67
(X _{Cu} =0.15)	300	18.12	19.36	30-35	~4×10 ¹¹	10.3	~0.5	~0.3	~0.3	67
(X _{Cu} =0.25)	300	18.12	19.36	30-35	~2×10 ¹¹	10.6	—	—	—	67
(X _{Cu} =0.85)	300	18.12	19.36	30-35	~4×10 ¹⁰	11.3	~0.5	~0.2	~0.4	67
(X _{Cu} =1.0)	300	18.12	19.36	30-35	~5×10 ¹⁰	11.2	~0.4	~0.2	~0.4	67
Au/SiO ₂	300	17.74	18.60	—	6×10 ¹⁴	6.8	~0.4	~0.4	~0.3	63
Sn/SiO ₂	300	17.74	18.69	~18	1×10 ¹²	9.4	—	~100% C ₁	—	63
Pt-Sn/SiO ₂ (X _{Sn} =0.05)	340	17.74	18.69	—	9×10 ¹²	8.6	~0.9	—	~0.1	63
Pt-Au/SiO ₂ (X _{Au} =0.95)	316	17.74	18.69	~28	7×10 ¹²	8.7	~0.2	~0.3	~0.4	63
Pt-Au/SiO ₂ (X _{Au} =0.5)	320	17.74	18.69	~28	4×10 ¹²	8.0	~0.2	~0.2	~0.4	63
Pt, 膜(15Å)	273	17.47	18.47	≤20	4×10 ¹²	8.7	~0.3	~0.3	~0.4	68
Pt, 膜(30Å)	273	17.47	18.47	≤20	1.5×10 ¹²	9.1	~0.3	~0.3	~0.4	68
Pt, 膜(55Å)	273	17.47	18.47	≤20	6×10 ¹¹	9.6	~0.3	~0.4	~0.3	68
Pt, 膜(100Å)	273	17.47	18.47	≤20	4×10 ¹¹	9.7	~0.5	~0.2	~0.3	68

表 8. A13 在金属催化剂上 2-甲基戊烷氢解的动力学参数

催 化 剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	速 率 (分子 $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-\log RP$	S_{CS}	S_{CO}	S_{C_4}	文 献
10%Pd/Al ₂ O ₃									
(D=0.3)	350	17.11	19.39	$\sim 3 \times 10^{11}$	9.5	~ 0.9	~ 0.45	~ 0.05	64
10%Pd-Au/Al ₂ O ₃ , 双金属									
D=0.3									
(X _{Au} =0.5)	350	17.11	19.39	$\sim 1 \times 10^{10}$	10.9	~ 0.4	~ 0.4	~ 0.1	64
(X _{Au} =0.65)	350	17.11	19.39	$\sim 6 \times 10^9$	11.2	~ 0.3	~ 0.4	~ 0.1	64
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	3×10^{12}	8.7	—	—	—	36
Pt, 膜 (20Å)	273	17.47	18.47	5×10^{12}	7.8	~ 0.3	~ 0.2	~ 0.3	68
Pt, 膜 (38Å)	273	17.47	18.47	2×10^{12}	8.2	~ 0.25	~ 0.15	~ 0.3	68
Pt, 膜 (58Å)	273	17.47	18.47	1.3×10^{12}	8.4	~ 0.2	~ 0.15	~ 0.3	68
Pt, 膜 (>100Å)	273	17.47	18.47	5×10^{11}	8.6	~ 0.1	~ 0.15	~ 0.4	68

表 8. A14 在金屬催化劑上3-甲基戊烷羧基的動力學參數

催化劑	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	速率 (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S _{CO}	S _{CH₃}	S _{CO₂}	文獻
Re, 膜	295	16.51	17.51	~2×10 ¹¹	9.0	—	—	—	37
Re-Au, 膜									
(X _{Au} =0.27)	330	16.51	17.51	~2×10 ¹¹	9.1	—	—	—	37
Ir-Au, 膜									
(X _{Au} =0.0)	400	16.44	17.44	~4×10 ¹¹	8.7	—	—	—	69
(X _{Au} =0.4)	400	16.44	17.44	~1×10 ¹¹	9.3	—	—	—	69
(X _{Au} =0.8)	400	16.44	17.44	~1×10 ¹¹	9.3	—	—	—	69
(X _{Au} =1.0)	420	16.44	17.44	~1×10 ¹¹	9.3	—	—	—	69
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	4×10 ¹³	8.6	—	—	—	36
Pt, 膜(20Å)	273	17.47	18.47	1.5×10 ¹³	8.1	~0.65	~0.2	~0.2	68
Pt, 膜(58Å)	273	17.47	18.47	9×10 ¹²	8.4	~0.6	~0.15	~0.3	68
Pt, 膜(>100Å)	273	17.47	18.47	6×10 ¹²	8.5	~0.4	~0.1	~0.4	68

表 8.415 在金属催化剂上环乙烷氢解的动力学考数

催 化 剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal· mol ⁻¹)	速 率 (分子· cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	%C	文 献
Ni, 粉	200-300	17.47	18.47(D ₂)	21	~4×10 ¹²	8.7	—	70
1%Ru/SO ₂	316	18.62	19.31	—	6×10 ¹³	8.7	≥80	8
Ru, 粉(D=6×10 ⁻⁴)	316	18.62	19.31	—	~1.5×10 ¹⁴	8.3	≥90	71
5%Ru/SiO ₂ (D=0.24)	316	18.62	19.31	—	~8×10 ¹³	8.6	≥90	71
1%Ru/SiO ₂ (D=0.41)	316	18.62	19.31	—	~6×10 ¹³	8.7	≥90	71
0.1%Ru/SiO ₂ (D=1.0)	316	18.62	19.31	—	~2×10 ¹³	9.2	≥90	71
Ru-Cu, 粉 (X _{Cu} =0.0)	316	18.62	19.31	—	~5×10 ¹³	8.8	≥90	8
(X _{Cu} =0.005)	316	18.62	19.31	—	~2×10 ¹²	10.2	≥90	8
(X _{Cu} =0.011)	316	18.62	19.31	—	~4×10 ¹¹	10.9	≥90	8
1%Os/SiO ₂	316	18.62	19.31	—	1.2×10 ¹⁴	8.4	≥80	3
1.8%Os-Cu/SiO ₂ (X _{Cu} =0.5)	316	18.62	19.31	—	~1×10 ¹³	9.5	≥80	3
1.6%Os-Cu/SiO ₂ (X _{Cu} =0.67)	316	18.62	19.31	—	~1×10 ¹³	9.5	≥80	3
Pt(111)	300	17.69	18.51	~25	2.2×10 ¹² n-C ₆	9.2	—	72
Pt(557)	300	17.69	18.51	~25	1.7×10 ¹² C ₇ -C ₈	9.3	—	72
Pt(10, 8, 7)	300	17.69	18.51	~25	1.0×10 ¹² n-C ₆	9.5	—	72
Pt(25, 10, 7)	300	17.69	18.51	~25	1.0×10 ¹² C ₇ -C ₈	9.5	—	72
					7×10 ¹³ C ₇ -C ₈	9.7	—	

表 8. A16 在金属催化剂上甲基环戊烷开环反应的动力学参数

催 化 剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	速 率 (分子· $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-\log RP$	S_{Co}	S_{Pt}	S_{Al}	文 献
Ni-Cu, 粉									
($X_{\text{Cu}}=0.0$)	288	18.12	19.36	6×10^{14}	7.2	0.08	0.28	0.54	73
($X_{\text{Cu}}=0.05$)	280	18.12	19.36	$\sim 2 \times 10^{12}$	9.7	0.06	0.56	0.38	73
1%Rh-Co/SiO₂									
($X_{\text{Co}}=0.5$)	260	18.95	19.79	$\sim 6 \times 10^{13}$	9.0	0.20	0.52	0.28	74
Ir-Au, 膜									
($X_{\text{Au}}=0.0$)	335	16.44	17.44	$\sim 5 \times 10^{10}$	9.6	—	—	—	69
($X_{\text{Au}}=0.37$)	370	16.44	17.44	$\sim 6 \times 10^{10}$	9.5	—	—	—	69
0.3%Pt/Al₂O₃									
($D=0.9$)	470	19.94	20.63	$\sim 4 \times 10^{14}$	9.2	0.67	0.30	0.13	75
0.7%(Pt/SiO₂									
($D=0.9$)	485	19.92	20.61 ^{0.7}	$\sim 9 \times 10^{14}$	8.8	0.38	0.40	0.22	76
0.65%Pt/Al₂O₃									
($D=0.9$)	485	19.92	20.61 ^{0.7}	$\sim 2 \times 10^{15}$	8.5	—	—	—	76
10%Pt/Al₂O₃									
($D=0.3$)	230	19.12	18.17	$\sim 2 \times 10^{11}$	11.7	—	0.61	0.39	77
10%Pt/Al₂O₃									
($D=0.3$)	230	18.69	19.29	$\sim 1 \times 10^{12}$	10.5	—	0.77	0.23	77
Pt, 膜(20Å)	273	17.47	18.47	2.4×10^{13}	7.9	0.31	0.51	0.18	68
Pt, 膜(40Å)	273	17.47	18.47	1.4×10^{13}	8.2	0.18	0.60	0.22	68
Pt, 膜(>100Å)	273	17.47	18.47	8×10^{12}	8.4	0.02	0.64	0.34	68

表 8. A17 在金属催化剂上甲基环戊烷氢解的动力学参数

催 化 剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	速 率 (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	%C ₁	文 献
Ni-Cu, 粉							
(X _{Cu} =0.0)	280	18.12	19.36	~4×10 ¹⁴	7.4	59	73
(X _{Cu} =0.05)	280	18.12	19.36	~1×10 ¹²	9.9	59	73
1%Rh-Co/SiO₂							
(X _{Co} =0.5)	260	18.95	19.79	~3×10 ¹²	10.3	—	74
Rh-Cu, 膜							
(X _{Cu} =0.0)	310	16.51	17.51	~2×10 ¹¹	9.0	75	47
(X _{Cu} =0.03)	350	13.51	17.51	~4×10 ¹⁰	9.7	66	47
(X _{Cu} =0.06)	375	16.51	17.51	~4×10 ¹⁰	9.7	70	47
(X _{Cu} =0.95)	300	16.51	17.51	~2×10 ¹⁰	11.0	100	47
(X _{Cu} =1.0)	200	16.51	17.51	~4×10 ⁸	11.7	—	47
Re-Au, 膜							
(X _{Au} =0.0)	295	16.51	17.51	~1×10 ¹¹	9.2	—	37
(X _{Au} =0.22)	340	16.51	17.51	~6×10 ¹¹	8.6	—	37
(X _{Au} =0.47)	375	16.51	17.51	~1×10 ¹¹	9.3	—	37
Ir-Au, 膜							
(X _{Au} =0.0)	335	16.44	17.44	~9×10 ¹⁰	9.2	—	69
(X _{Au} =0.73)	370	16.44	17.44	~4×10 ¹⁰	9.6	—	69
0.3%Pt/Al₂O₃ (D=0.9)							
Pt, 膜 (20Å)	470	19.94	20.63	~4×10 ¹³	10.2	—	75
Pt, 膜 (40Å)	273	17.47	18.47	2×10 ¹²	9.0	—	68
Pt, 膜 (>100Å)	273	17.47	18.47	4×10 ¹¹	9.7	—	68
	273	17.47	18.47	4×10 ¹⁰	9.7	—	68

表 8. A18 在金属催化剂上苯氢解的动力学参数

催化剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	E_a ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\log A$	速率 ($\text{分子}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-\log RP$	文献
1%Ru/SiO ₂	130—170	16— (脉冲)	19.6	30	27.3	2×10^{14}	6.4	78
1%Ru/Al ₂ O ₃	145—190	16—8(脉冲)	19.6	30	27.4	2×10^{14}	6.3	78
1%Tc/SiO ₂	170—235	16—8(脉冲)	19.6	29	25.3	5×10^{12}	7.9	78
1%Tc/Al ₂ O ₃	170—235	16—8(脉冲)	19.6	29	25.6	1×10^{12}	7.7	78
1%Re/SiO ₂	205—235	16—8(脉冲)	19.6	32	26.2	2×10^{12}	8.4	78
1%Re/AlO ₂	200—250	16—8(脉冲)	19.6	32	25.7	7×10^{11}	8.8	78

在 227^oC




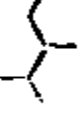

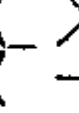
表 8.419 在金属催化剂上正庚烷氢解的动力学参数

催 化 剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal·mol ⁻¹)	log A (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-log R/P	S _{CS}	S _{CS}	S _{CS}	文献	
在 205%											
Pd, 粉	250-350	18.61	19.31	~28	~22.4	5×10 ¹³	12.7	0.92	0.08	—	79
Rh, 粉	100-125	18.61	19.31	~35	~31.1	1.5×10 ¹³	7.2	0.82	0.10	0.06	79
Ru, 粉	80-115	18.61	19.31	~35	~32.1	1.7×10 ¹⁴	6.2	~0.5	~0.2	~0.25	79
Ir, 粉	130-200	18.61	19.31	~30	~28.8	1.5×10 ¹³	7.2	~0.3	~0.3	~0.3	79
Pt, 粉	250-350	18.61	19.31	~27	23.0	5×10 ¹⁰	11.7	~0.3	~0.2	~0.3	79
在指定T(°C)											
0.3%Pt/Al ₂ O ₃ (D=0.9)	470	19.94	20.63	—	—	~2×10 ¹⁴	9.4	0.15	—	—	74
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	—	6×10 ¹²	9.4	—	—	—	36
Pt(111)	300	17.69	19.19	—	—	7×10 ¹²	8.6	~0.3	~0.3	~0.3	72
Pt(557)	300	17.69	19.19	—	—	6×10 ¹³	8.7	~0.3	~0.3	~0.3	72
Pt(10, 8, 7)	300	17.69	10.19	—	—	1.2×10 ¹³	8.4	~0.3	~0.3	~0.3	72
Pt(25, 10, 7)	300	17.69	19.19	—	—	2×10 ¹³	8.2	~0.3	~0.3	~0.3	72
1%Pt/Al ₂ O ₃ (D=0.8)	420	14.99	—	21	~19	~2×10 ¹²	6.5	—	—	—	80
										全部C ₁	

表 8. A20 在金属催化剂上氢苯临氢脱烷基和氢解的动力学参数

催化剂	T (°C)	$\log(HC)$	$\log(H_2)$	E_a (kcal·mol ⁻¹)	$\log A$	速率分子· cm ⁻² ·s ⁻¹	$-\log RP$	S_B	文献
在 380°C									
5%Ni/Al ₂ O ₃	290	13.39 ^{0.3}	18.95 ^{-0.4}	31	23.2	5×10 ¹⁴	7.5	0.94	81
1%Ru/Al ₂ O ₃	380	13.39 ^{0.2}	18.95 ^{1.6}	33	24.4	3×10 ¹³	8.8	0.82	81
Ru/Al ₂ O ₃	~380	~18.3	~19.3	29	21.9	2×10 ¹²	9.9	0.80	82
1%Rh/Al ₂ O ₃	320	18.39 ^{0.2}	18.95 ^{0.2}	32	25.1	2×10 ¹⁴	8.0	0.98	81
Rh/Al ₂ O ₃	~380	~18.3	~19.3	30	24.1	1×10 ¹⁴	8.1	0.96	82
1%Pd/Al ₂ O ₃	450	18.39 ^{0.5}	18.95 ^{-0.4}	39	25.0	1.1×10 ¹²	10.2	1.0	81
Pd/Al ₂ O ₃	~380	~18.3	~19.3	37	24.6	2×10 ¹²	9.9	0.99	82
10%Re/Al ₂ O ₃	450	18.29 ^{-0.2}	18.95 ^{1.7}	33	22.7	5×10 ¹¹	10.6	0.85	81
2%Os/Al ₂ O ₃	380	18.39 ^{0.0}	18.95 ^{1.4}	25	22.1	4×10 ¹³	8.6	0.93	81
2%Ir/Al ₂ O ₃	340	18.39 ^{0.2}	18.95 ^{0.5}	28	23.3	1×10 ¹⁴	8.2	0.95	81
2%Pt/Al ₂ O ₃	380	18.39 ^{0.5}	18.95 ^{-0.1}	34	24.0	5×10 ¹²	9.5	0.96	81
Pt/Al ₂ O ₃	~380	~18.3	~19.3	33	22.5	3×10 ¹¹	10.7	0.98	82
在指定T(°C)									
0.6%Rh/r-Al ₂ O ₃	475	18.35	19.35	13	17.7	9×10 ¹³	8.3	0.9	83
0.6%Rh/ α -Al ₂ O ₃	475	18.35	19.35	11	16.8	4×10 ¹³	8.6	0.9	83
0.6%Rh/玻璃	475	18.35	19.35	13	17.9	1.3×10 ¹⁴	8.1	0.9	83
0.6%Rh/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	475	18.35	19.35	10	16.0	1.3×10 ¹³	9.1	0.9	83
0.6%Rh/SiO ₂	475	18.35	19.35	12	17.2	5×10 ¹²	8.5	0.9	83
0.6%Rh/MgO	475	18.35	19.35	31	20.6	4×10 ¹¹	10.6	0.9	83
0.6%Rh/ZnO	475	18.35	19.35	38	24.1	1.3×10 ¹²	9.1	0.9	83
0.6%Rh/ α -Cr ₂ O ₃	475	18.35	19.35	19	19.2	5×10 ¹³	8.5	0.9	83
10%Pt/玻璃	76	18.29	19.36	8	18.7	5×10 ¹³	8.4	1.0	84

表 8. A21 在金属催化剂上其它氢解反应的动力学参数

烃	催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal·mol ⁻¹)	速率(分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	选择性	文献
	Ni, 膜	85-200	17.21	18.29	8	—	—	10% nC ₅ 90% iC ₅	85
	Pd, 膜	200	17.21	18.29	19	4×10 ¹⁰	10.5	28% nC ₅ 72% C ₅	85
	Pt, 膜	50-150	17.21	18.29	17	—	—	33% nC ₅ 33% nC ₅	85
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	2×10 ¹³	8.9		36
	3%Pt/La-Y(10Å)	200	18.07	19.37	12	~3×10 ¹²	9.4		51
	3%Pt/Ca-Y(10Å)	200	18.07	19.37	—	~2×10 ¹²	9.6		51
	3%Pt/Na-Y(10Å)	200	18.07	19.37	18	~1.5×10 ¹²	9.7		51
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	3×10 ¹³	8.7		36
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	1×10 ¹³	9.1		36
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	2×10 ¹³	8.9		36
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.36	19.35	—	2×10 ¹³	8.8		36
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	5×10 ¹³	8.5		36
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	6×10 ¹²	9.4		36
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	2×10 ¹³	8.8		36
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	2×10 ¹³	8.6		36

续表


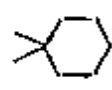


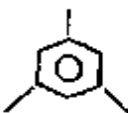


	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	—	3 × 10 ¹³	8.9	36
								
	Rh-Cu, 膜 (X _{Cu} =0.0)	260	16.61	17.51	—	~4 × 10 ¹¹	8.9	13%开环 47
	(X _{Cu} =0.88)	250	16.51	17.51	—	~5 × 10 ¹⁰	9.8	8%开环 47
	10%Pt/玻璃	76	18.29	19.36	8	5 × 10 ¹²	8.4	S _B =1.0 84
	10%Pt/玻璃	76	18.29	19.36	17	3 × 10 ¹²	8.7	84
	10%Pt/玻璃	76	18.29	19.36	28	4 × 10 ¹²	9.4	84

表 8. A22 在镍粉上裂解反应的动力学参数 [13]

烃	T(°C)	log(HC)	E _a (kcal·mol ⁻¹)	log A	速率(分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP
	315	18.21	36	25.6	1.3 × 10 ¹¹	11.3
C ₃ H ₄	315	18.21	37	24.6	4 × 10 ¹⁰	11.7
C ₃ H ₆	315	18.21	40	25.6	3 × 10 ¹⁰	11.9
	315	18.21	38	25.0	4 × 10 ¹⁰	11.6
	315	18.21	44	27.2	3 × 10 ¹⁰	11.6
	315	18.21	57	30.5	8 × 10 ¹⁰	13.2

在300°C

表 8. B1 在金属催化剂上乙烯加氢反应的动力学参数

催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal·mol ⁻¹)	log A	速率(分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP		文献
							在0°C	在50°C	
Cr, 膜	0	18.12	18.12	—	—	~3×10 ¹³	8.7	86	
Fe, 膜	0	18.12	18.12	—	—	~6×10 ¹⁴	7.4	86	
Ni, 膜	0	18.12	18.12	—	—	~2×10 ¹³	6.9	86	
Ni, 膜	0--72	17.91	17.91	10.5	22.5	1.4×10 ¹⁴	7.8	87	
Ni-Cu, 膜									
(X _{Cu} =0.18)	-12到-25	17.91	17.91	8.6	22.0	1.4×10 ¹⁴	6.8	87	
(X _{Cu} =0.6)	-11到-23	17.91	17.91	10.5	23.2	7×10 ¹⁴	7.1	87	
(X _{Cu} =0.56)	20--69	17.91	17.91	9.8	22.3	3×10 ¹⁴	7.4	87	
Tc, 膜	0	18.12	18.12	—	—	~3×10 ¹³	8.7	86	
Rh, 膜	0	18.12	18.12	—	—	~3×10 ¹⁷	4.7	86	
Pd, 膜	0	18.12	18.12	—	—	~3×10 ¹⁶	5.7	86	
Pd, 箔	0	17.51	17.51	—	—	4×10 ¹⁵	6.0	88	
Pd, 箔	0	17.51	17.51	—	—	8×10 ¹⁴	6.7	88	
Ta, 膜	0	18.12	18.12	—	—	~3×10 ¹³	8.7	86	
W, 膜	0	18.12	18.12	—	—	~3×10 ¹³	8.7	86	
Pt, 膜	0	18.12	18.12	—	—	~1×10 ¹³	6.2	86	
						在50°C			
Ni(100)	25	17.17°	18.17	—	—	~2×10 ¹³	~7.9	89	
Ni(110)	25	17.17°	18.17	—	—	3×10 ¹⁴	6.8	89	

续表

Ni(111)	25	17.17°	18.17	—	—	1×10 ¹⁵	6.3	89
Ni(111)晶体	25	17.17°	18.17	—	—	1.5×10 ¹⁵	6.1	89
0.05%Pt/SiO ₂	-70到-100	17.87	18.69	9	22.2	3×10 ¹⁵	6.5	90
0.05%Pt/SiO ₂	-70到-100	17.87	18.69	9	22.2	4×10 ¹⁵	6.3	90
±Al ₂ O ₃								
0.05%Pt/SiO ₂	-70到-100	18.87	18.69	9	22.4	7×10 ¹⁵	6.1	90
(先预氧化)								
在指定 T(°C)								
Ni-Cu, 膜								
(X _{Cu} =0.03)	-40	19.21 ¹⁹	19.21 ¹⁹	—	—	9×10 ¹²	11.3	91
Ni(100)	90	18.35	19.35	~4	~16	4×10 ¹³	8.8	92
Ni(110)	90	18.35	19.35	~6	~17	2×10 ¹³	9.1	92
Ni(111)	90	18.35	19.35	~8	~18	3×10 ¹³	8.9	92
Ni(321)	90	18.35	19.35	~5	~17	9×10 ¹²	8.5	92
Ni, 带	200	18.09	19.37	~12	~18	~6×10 ¹²	9.4	93
Ni, 带	200	18.09	19.37	—	—	~9×10 ¹²	7.2	93
		(+1.3ppmO ₂)						
Ni, 带	310	18.09	19.37	—	—	~2×10 ¹³	6.9	94
		(+22.6ppmO ₂)						
Ni-Au, 膜								
(X _{Au} =0.16)	180	17.91 ¹⁹	17.91 ¹⁹	4.2	16.9	8×10 ¹⁴	7.1	87
(X _{Au} =0.55)	180	17.91 ¹⁹	17.91 ¹⁹	3.6	16.4	5×10 ¹⁴	7.8	87
(X _{Au} =1.0)	486	17.91 ¹⁹	17.91 ¹⁹	—	—	6×10 ¹²	9.2	87

Ni-Pd, 膜												
($X_{Pd} = 0.0$)	-100	17.68	18.13	—	—	—	—	—	—	~4×10 ¹²	9.2	95
($X_{Pd} = 0.2$)	-100	17.68	18.13	—	—	—	—	—	—	~3×10 ¹³	8.8	95
($X_{Pd} = 0.5$)	-100	17.68	18.13	—	—	—	—	—	—	~5×10 ¹³	8.1	95
($X_{Pd} = 0.75$)	-100	17.68	18.13	—	—	—	—	—	—	~4×10 ¹³	8.2	95
($X_{Pd} = 1.0$)	-100	17.68	18.13	—	—	—	—	—	—	~2×10 ¹³	8.5	95
Cu, 膜	150	17.91 ^{1,9}	17.91 ^{1,9}	12	20.4	—	—	—	—	2×10 ¹⁴	7.6	87
Pt, 丝	120	17.93	18.57	10	23.1	—	—	—	—	4×10 ¹⁷	4.5	96
0.05%Pt/SiO ₂ +Al ₂ O ₃	100	17.87	18.69	17-20	—	—	—	—	—	2×10 ¹⁶	5.7	97
0.05%Pt/SiO ₂	100	17.87	18.69	17-20	—	—	—	—	—	1×10 ¹⁵	7.0	97
0.05%Pt/SiO ₂	40	17.87	18.69	16	24.3	—	—	—	—	1.5×10 ¹³	8.8	98
0.54%Pt/Na-Y	-84	17.87	18.69	—	—	—	—	—	—	8×10 ¹³	9.1	56
0.99%Pt/Ca-Y	-84	17.87	18.69	—	—	—	—	—	—	4×10 ¹³	8.4	56
0.6%Pt/Mg-Y	-84	17.87	18.69	—	—	—	—	—	—	4×10 ¹³	8.4	56
0.5%Pt/La-Y	-84	17.87	18.69	—	—	—	—	—	—	3×10 ¹³	8.5	56
0.53%Pt/SiO ₂	-84	17.87	18.69	—	—	—	—	—	—	1×10 ¹³	9.0	56
1.2-12%Pt/SiO ₂	-80	17.79	19.38	10-12	24-26	—	—	—	—	2-8×10 ¹²	9.0	99

表 8. B2 未端有双键的烯烃的加氢反应动力学参数

烃	催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal·mol ⁻¹)	log A	速率(分子· cm ⁻² ·s ⁻¹)	log RP	文献
C ₃ H ₆	7.81%Pt/SiO ₂	-57	18.09	19.37	~10	~24.2	6-15×10 ¹²	7.9	32
C ₄ H ₆	Pt(223)	25	17.36	18.36	—	—	1.3×10 ¹⁸	5.2	100
C ₄ H ₆	3.2%Ni/丝光								
	石沸								
	(D=0.2)	80	18.91	19.22	~12	~22.2	~7×10 ¹⁴	8.2	101
C ₆ H ₁₀	10 ⁻¹ %Au/SiO ₂	120	16.62	19.39	—	—	4×10 ¹¹	8.8	102
C ₆ H ₁₀	7×10 ⁻¹ %Au/ SiO ₂	120	16.62	19.39	—	—	8×10 ¹⁰	9.5	102
C ₆ H ₁₀	0.25%Au/SiO ₂	120	16.62	19.39	—	—	2×10 ¹⁰	10.2	102
H ₅ H ₁₀	1%Au/SiO ₂	120	16.62	19.39	—	—	8×10 ⁸	11.6	102
C ₆ H ₁₀	0.1-1%Au/ Al ₂ O ₃	120	16.62	19.39	—	—	4×10 ⁸	11.9	102

表 8. B3 在金属催化剂上苯加氢的动力学参数

催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal·mol ⁻¹)	log A	速率(分子· cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	文献
4.3-79%Ni/SiO ₂	60	18.58	19.31	14	22.1	4-9×10 ¹¹	10.4	103
Ni-Al, 粉						在 25°C		
(X _{Al} =0.44)	27-38	18.49	19.33	13	21.6	1×10 ¹²	10.3	104
(X _{Al} =0.58)	27-38	18.49	19.33	13	21.3	7×10 ¹¹	10.5	104
(X _{Al} =0.79)	27-38	18.49	19.33	12	20.4	5×10 ¹¹	10.6	104
4.3-52%Ni/SiO ₂								
(15-51Å)	25	18.37	19.29	—	—	1-1.7×10 ¹³	9.0	105
10%Ni/SiO ₂	30	18.36 ^{0.2}	19.29	—	—	~2×10 ¹³	8.9	106
Ni-Ti-Al, 粉								
(~50%按Al重量)								
(X _{Ti} =0.02)	27-38	17.67	19.38	12	20.8	1×10 ¹²	9.5	107
(X _{Ti} =0.07)	27-38	17.67	19.38	13	21.6	1×10 ¹²	9.5	107
(X _{Ti} =0.17)	27-38	17.67	19.38	13	21.5	1×10 ¹²	9.5	107
Ni-V-Al, 粉								
(~50%按Al重量)								
(X _V =0.03)	27-38	17.67	19.38	12	20.9	1×10 ¹²	9.5	107
(X _V =0.14)	27-38	17.67	19.38	13	21.5	1×10 ¹²	9.5	107
Ni-Cr-Al, 粉								
(~50%按Al重量)								
(X _{Cr} =0.03)	27-38	17.67	19.38	13	21.6	1×10 ¹²	9.5	107

续表

($X_{Co} = 0.11$)	27-38	17.67	19.38	12	20.7	9×10^{11}	9.6	107
Ni-Fe-Al, 粉								
(~50%按Al重量)								
($X_{Fe} = 0.1$)	27-38	17.67	19.38	13	21.5	1×10^{12}	9.5	107
($X_{Fe} = 0.41$)	27-38	17.67	19.38	12	20.3	4×10^{11}	9.9	107
($X_{Fe} = 0.61$)	27-38	17.67	19.38	12	20.1	2×10^{11}	10.2	107
Ni-Co-Al, 粉								
(~50%按Al重量)								
($X_{Co} = 0.10$)	27-38	17.67	19.38	12	20.8	1×10^{12}	9.5	107
($X_{Co} = 0.40$)	27-38	17.67	19.38	12	20.6	7×10^{11}	9.7	107
Ni-Mo-Al, 粉								
(~50%按Al重量)								
($X_{Mo} = 0.02$)	27-38	17.67	19.38					
($X_{Mo} = 0.37$)	27-38	17.67	19.38	12	20.9	1×10^{12}	9.5	107
5.4-7.5%Ni/Al ₂ O ₃	0-70	17.47	18.61	10	18.6	3×10^{11}	9.8	108
0.6%Re/Al ₂ O ₃	30	17.78	19.38	—	—	$\sim 1 \times 10^{13}$	8.6	44
Os/Al ₂ O ₃	30	17.78	19.38	—	—	$\sim 1 \times 10^{15}$	6.6	44
0.6%Ir/Al ₂ O ₃	30	17.78	19.38	—	—	$\sim 4 \times 10^{12}$	8.0	44
0.6%Ir-Re/Al ₂ O ₃								
双属金								
($X_{Re} = 0.1$)	30	17.78	19.38	—	—	$\sim 6 \times 10^{13}$	7.9	44
($X_{Re} = 0.45$)	30	17.78	19.38	—	—	$\sim 6 \times 10^{13}$	7.9	44
($X_{Re} = 0.86$)	30	17.78	19.38	—	—	$\sim 4 \times 10^{13}$	8.0	44
Pt/Na-Y(20Å)	25	18.36 ⁰⁰	19.35	11	21.9	5×10^{13}	8.3	109

Pt/Na-Y(10Å)	25	18.36 ^{0.0}	19.35	11	21.6	4×10 ¹³	8.6	109
3%Pt/Al ₂ O ₃	25	18.36 ^{0.0}	19.35	—	—	5×10 ¹³	8.5	102
10%Pt/玻璃	63	18.29	19.36	18	24.3	1.5×10 ¹¹	10.6	84
0.2—10%Pt/Al ₂ O ₃	50	18.26	19.36	10	21.0	8×10 ¹³	8.2	110
2.0—2.8%Pt/SiO ₂								
在100—500°C烧过	25	17.87	19.37	—	—	3—5×10 ¹³	8.1	111
2.0%Pt/SiO ₂							≤10	111
在600°C烧过	25	17.87	19.37	—	—	≤5×10 ¹¹	≤10	111
在 100°C								
10%Co/SiO ₂	70—175	17.99	19.09	14	16.5	1.1×10 ¹³	8.8	112
Ni/SiO ₂	70—140	18.99	20.14	14	22.6	3×10 ¹⁴	8.4	113
Ni, 粉	100	18.44 ^{0.0}	19.34	—	—	4×10 ¹³	8.6	114
10—85%Ni/Cr ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	100	18.44 ^{0.0}	19.34	—	—	4×10 ¹³	8.6	114
0.7—75%Ni/Al ₂ O ₃	100	18.44 ^{0.0}	19.34	—	—	4×10 ¹³	8.6	114
9—20%Ni/SiO ₂	100	18.44 ^{0.0}	19.34	—	—	4×10 ¹³	8.6	114
3—70%Ni/Cr ₂ O ₃	100	18.44 ^{0.0}	19.34	—	—	5×10 ¹³	8.5	114
11%Ni/SiO ₂	60	18.36	19.29 ^{0.0}	13	21.7	3×10 ¹⁴	7.7	115
10%Ni/SiO ₂	70—175	17.99	19.09	6	21.4	1.5×10 ¹³	8.7	112
1—5%Ni/SiO ₂	80—160	17.99 ^{0.2}	19.09 ^{1.5}	6	16.7	1.6×10 ¹³	8.7	116
10%Ni/SiO ₂	80—160	17.99 ^{0.2}	19.09 ^{1.5}	14	21.2	1.1×10 ¹³	8.9	116
1%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	80—160	17.99 ^{0.2}	19.09 ^{1.5}	—	—	≤10 ¹¹	—	116
5%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	80—160	17.99 ^{0.2}	19.09 ^{1.5}	8	17.1	3×10 ¹³	9.4	116
10%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	80—160	17.99 ^{1.2}	19.09 ^{1.2}	14	21.0	7×10 ¹²	9.0	116

1%Tc/SiO ₂	110—160	16.8 (脉冲)	19.6	11	18.4	9×10 ¹¹	8.7	78
1%Tc/Al ₂ O ₃	110—170	16.8 (脉冲)	19.6	9	17.7	5×10 ¹²	8.0	78
1%Ru/SiO ₂	95—130	16.8 (脉冲)	19.6	7	18.2	1×10 ¹⁴	6.7	78
1%Ru/Al ₂ O ₃	95—145	16.8 (脉冲)	19.6	8	18.7	1×10 ¹⁴	6.7	78
Pd/Al ₂ O ₃	70—140	18.99	20.14	14	22.8	4×10 ¹³	9.2	113
Pd/Al ₂ O ₃	100	17.78	19.38	—	—	4×10 ¹³	8.0	44
0.5—2.5%Pd/SiO ₂ (在300°C还原)	100	17.67	19.38	—	—	2×10 ¹³	8.2	117
0.5—2.5%Pd/SiO ₂ (在450°C还原)	100	17.67	19.38	—	—	7×10 ¹²	8.6	117
1%Pd/SiO ₂	105—150	16.8 (脉冲)	19.6	9.5	18.2	4×10 ¹²	8.1	78
1%Pd/Al ₂ O ₃	105—160	16.8 (脉冲)	19.6	9.5	17.5	2×10 ¹²	8.4	78
Pd, 膜	80—250	16.33	17.54(D ₂)	5.1	17.4	3×10 ¹⁴	5.7	118
Pd-Au, 膜 (X _{Au} =0.17)	80—250	16.33	17.54(D ₂)	4.3	16.2	5×10 ¹³	6.5	118
(X _{Au} =0.38)	80—250	16.33	17.54(D ₂)	6.8	17.2	2×10 ¹³	6.9	118
1%Re/SiO ₂	130—190	16.8 (脉冲)	19.6	11	17.9	3×10 ¹¹	9.2	78

1%Re/Al ₂ O ₃	140—185	10.8	19.6	11	17.5	1×10 ¹¹	9.7	78
Os/Al ₂ O ₃	100	18.09	19.37	—	—	1.7×10 ¹⁴	7.7	35
Ir/Al ₂ O ₃	100	18.09	19.37	—	—	8×10 ¹⁴	7.0	35
0.25%Ir/Al ₂ O ₃	100	17.78	19.33	—	—	5×10 ¹⁴	6.9	44
0.25%Ir+Cu/Al ₂ O ₃								
双金属								
(X _{Cu} =0.2)	100	17.78	19.38	—	—	3×10 ¹⁴	7.2	44
(X _{Cu} =0.5)	100	17.78	19.38	—	—	1×10 ¹⁴	7.6	44
(X _{Cu} =0.8)	100	17.78	19.38	—	—	5×10 ¹³	7.9	44
Pt/Al ₂ O ₃	70—140	18.99	20.14	13	23.4	7×10 ¹⁴	8.0	113
Pt-Ir/Al ₂ O ₃								
(X _{Ir} =0.5)	105	18.55°	19.30	—	—	7×10 ¹³	8.5	119
0.5%Pt/Al ₂ O ₃	40—90	18.26	19.23	10	20.2	2×10 ¹⁴	7.8	120
0.4%Pt-0.5%Sn/Al ₂ O ₃								
(共浸渍)	40—90	18.26	19.23	10	19.2	2×10 ¹³	8.8	120
0.4%Pt-0.7%Sn/Al ₂ O ₃								
[Pt(II)Cl ₂								
(SnCl ₂) ₂ ·2	40—90	18.26	19.23	10	20.0	1.5×10 ¹⁴	7.9	120
Pt/Al ₂ O ₃	100	18.09	19.37	—	—	5×10 ¹⁴	7.2	35
Pt-Re/Al ₂ O ₃ , 双金属								
(X _{Re} =0.0)	100	18.09	19.37	—	—	5×10 ¹³	8.3	35
(X _{Re} =0.2)	100	18.09	19.37	—	—	6×10 ¹³	8.2	35
(X _{Re} =0.5)	100	18.09	19.37	—	—	3×10 ¹³	8.5	35
(X _{Re} =0.6)	100	18.09	19.37	—	—	7×10 ¹³	8.1	35

Ni(110)	170	17.17	18.17	—	—	2.5×10 ¹³	7.6	89
Ni(111)	170	17.17	18.17	—	—	1.6×10 ¹²	7.8	89
Ni(111) 晶体	170	17.17	19.36	11	19.6	1.5×10 ¹³	7.8	89
9.1%Ru/Na-A	80	18.62	19.31	—	—	3×10 ¹²	10.0	123
14—24%Ru/Na-X	80	18.62	19.31	—	—	2×10 ¹³	9.2	123
4—5%Ru/Na-Y	80	18.62	19.31	—	—	4×10 ¹³	8.9	123
0.9%RuNa-L	80	18.62	19.31	—	—	1×10 ¹⁴	8.5	123
4.3%Ru/Na-L	80	18.62	19.31	—	—	1.4×10 ¹²	9.3	123
2.4%Ru/丝光沸石	80	18.26	19.31	—	—	5×10 ¹³	8.8	123
0.25—8%Pd/Al ₂ O ₃	140	18.62	19.36	—	—	1—1.4×10 ¹⁴	8.0	58
0.7—1.3%Pd/SiO ₂	140	18.26	19.36	—	—	4—6×10 ¹³	8.3	58
0.2—1%Pd/Al ₂ O ₃	140	18.26	19.36	—	—	8×10 ¹²	9.2	124
2.1%Pd/A/h ₂ O ₃	150	18.07 ^{0.0}	19.37	—	—	3×10 ¹³	8.0	125
2.2%Pd/Al ₂ O ₃	150	17.85	19.39	—	—	1.5—5×10 ¹³	5.6	126
0.1%Pt/Al ₂ O ₃								
(D=0.9)	85	18.87	19.24	—	—	~1×10 ¹⁴	8.7	127
+0.3%SO ₃ ²⁻	85	18.87	19.24	—	—	~6×10 ¹³	8.9	127
0.1%Pt/Al ₂ O ₃								
(D=0.9)								
+0.6%SO ₃ ²⁻	85	18.87	19.24	—	—	~2×10 ¹²	10.4	127

0.7%Pt/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (D=0.1-0.5)	120	18.44	19.34	—	—	4×10 ¹⁵	6.6	128
0.7%Pt/Al ₂ O ₃ (D=0.2-0.8)	120	18.44	19.34	—	—	5×10 ¹⁵	6.6	128
0.4%Pt/Al ₂ O ₃ (D=0.8)	150	18.55 ^{a,b}	19.32	—	—	~9×10 ¹⁴	7.4	129
0.6%Pt/Al ₂ O ₃ (D=0.9)	150	18.55	19.32	—	—	~1×10 ¹⁴	8.4	130
+0.2%N ₂ ⁺	150	18.55	19.32	—	—	~7×10 ¹³	8.6	130
+0.6%N ₂ ⁺	150	18.55	19.32	—	—	~5×10 ¹³	8.7	130
0.2-1.0%Pt/Al ₂ O ₃ 1%Pt-Pd/Al ₂ O ₃	50	18.26	19.23	—	—	5×10 ¹³	8.4	124
双金屬								
(X _{Pd} =0.2-0.8)	50	18.26	19.23	—	—	1.5×10 ¹³	8.9	124
3.9%Pt/SiO ₂	20	18.21	18.99	—	—	3×10 ¹³	8.6	131
5%Pt-5%Mo/SiO ₂	20	16.21	18.99	—	—	2×10 ¹⁴	7.8	131
							cm ⁻¹ .Pt	

表 8. B4 被金属催化的其它加氢反应的动力学参数

烃	催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal· mol ⁻¹)	log A	速率 (分子· cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	选择性	文献
H ₂ C=C =CH ₂	Co/SiO ₂	100	18.21	18.51 ^{±0.6}	9	~20	~1×10 ¹⁵	7.2	~75% C ₃ H ₆	132
	Ni/SiO ₂	100	18.21	18.51 ^{±0.6}	11	~22	~3×10 ¹⁵	6.7	~100% C ₃ H ₆	132
	Ru/SiO ₂	100	18.21	18.51 ^{±0.6}	5	~18	~1×10 ¹⁵	7.2	~75% C ₃ H ₆	132
	Rh/SiO ₂	100	18.21	18.51 ^{±0.6}	8	~21	~2×10 ¹⁶	5.9	~75% C ₃ H ₆	132
	Pd/SiO ₂	100	18.21	18.51 ^{±0.6}	8	~22	~1×10 ¹⁷	5.2	~75% C ₃ H ₆	132
	Ir/SiO ₂	100	18.21	18.51 ^{±0.6}	9	~20	~3×10 ¹⁴	7.7	~75% C ₃ H ₆	132
C ₆ H ₆	Pt/SiO ₂	100	18.21	18.51 ^{±0.6}	16	~25	~1×10 ¹⁶	6.2	~75% C ₃ H ₆	132
	3.2%Ni/ 丝光沸石									
	(D=0.2)	80	18.91	19.22	—	—	~2×10 ¹⁴	8.5		101
C ₆ H ₆	3.2%Ni/ 丝光沸石									
	(E=0.2)	80	18.91	19.22	—	—	~3×10 ¹⁴	8.3		101
	4.3-79% Ni/SiO ₂	100	18.79	19.26	1	—	7-15×10 ¹³	8.5	33-45% 1-C ₄ H ₈ 67-55% 反-2-C ₄ H ₈	103
H ₃ CC≡ CCH ₃	Pd-Au, 粉								在25°C	
	(X _{Au} =0.0)	-100-10	17.46	17.86	13	26.7	1.7×10 ¹⁷	4.2		133
	(X _{Au} =0.25)	60-120	17.46	17.86	14	24.4	1.6×10 ¹⁴	7.2		133
	(X _{Au} =0.40)	110-170	17.46	17.86	13	23.0	3×10 ¹³	7.9		133

□	($X_{Au}=0.85$)	200—260	17.46	17.86	14	22.0	6×10^{11}	9.6	133
	($X_{Au}=0.94$)	300—330	17.46	17.86	14	20.8	4×10^{10}	10.8	133
	0.1—2%	20	~17.39 ^{0.0}	19.39	—	—	1.5×10^{10}	5.6	134
	Pt/SiO ₂								
	0.3—1.2%	20	~17.39 ^{0.0}	19.39	—	—	1.0×10^{10}	5.8	134
	Pt/Al ₂ O ₃								
○	0.6—3.8%	0	17.39 ^{0.0}	18.41 ^{0.5}	9.3	22.4	1.1×10^{15}	6.2	135
	Pd/SiO ₂								
	0.5%Pt/Ca-Y	303	20.07	20.84	—	—	~ 1×10^{10}	7.9	136
	0.4—3.7%	22	17.61 ^{0.0}	18.39 ^{0.5-0.8}	8	21.5	4×10^{15}	5.9	137
	Pt/SiO ₂								
⊙	Pt(223)	25	17.36	18.36	5	19.3	4×10^{15}	5.6	100
	4—39%Ni/SiO ₂	90	18.55	19.32	15	21.8	3— 6×10^{12}	9.6	103
	51%Ni/SiO ₂	90	18.55	19.32	—	—	9×10^{12}	9.4	103
	79%Ni/SiO ₂	90	18.55	19.32	—	—	1.1×10^{15}	9.3	103
	10%Pt/玻璃	63	18.55	19.36	17	23.2	1.5×10^{12}	9.9	84
⊙	Pd—Au, 膜								
	($X_{Au}=0.0$)	100	16.40	17.54	—	—	1.8×10^{14}	5.9	68%反式 118
	($X_{Au}=0.07$)	100	16.40	17.54	—	—	1.5×10^{14}	6.0	59%反式 118
	($X_{Au}=0.18$)	100	16.40	17.54	—	—	8×10^{13}	6.3	60%反式 113
	($X_{Au}=0.37$)	100	16.40	17.54	—	—	3×10^{13}	6.7	63%对式 113
	10%Pt/玻璃	76	18.29	19.36	28	29.0	4×10^{11}	10.4	84
⊙	10%Pt/玻璃	76	18.29	19.36	31	29.4	6×10^{10}	11.3	84

表 8. C1 在金屬催化劑上環己烷脫氫成苯的動力學參數

催化劑	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	E_a ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\log A$	速率(分子· $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-\log RP$	文獻
Ni-Cu, 粉								
($X_{\text{Cu}}=0.0$)	316	18.62	19.31	—	—	$\sim 2 \times 10^{14}$	8.2	5
($X_{\text{Cu}}=0.2-0.9$)	316	18.62	19.31	—	—	$\sim 4 \times 10^{14}$	7.9	5
($X_{\text{Cu}}=1.0$)	316	18.62	19.31	—	—	$\sim 4 \times 10^{12}$	8.9	5
Ni, 粉	300	17.47	18.47(D ₂)	21	20.7	6×10^{12}	8.5	70
1%Cu/SiO ₂	316	18.62	19.31	—	—	$\sim 1 \times 10^{12}$	10.5	3
0.81%Pd/Al ₂ O ₃	225	19.05	19.12	16	21.3	$\sim 2 \times 10^{14}$	8.6	138
0.2-1%Pd/Al ₂ O ₃	190	18.21	18.46	16	20.8	2×10^{13}	8.7	139
1%Ru/SiO ₂	316	18.62	19.31	—	—	$\sim 2 \times 10^{14}$	8.2	3
Ru, 粉	316	18.62	19.31	—	—	$\sim 5 \times 10^{13}$	8.8	71
5%Ru/SiO ₂	316	18.62	19.31	—	—	$\sim 7 \times 10^{13}$	8.6	71
0.1%Ru/SiO ₂	316	18.62	19.31	—	—	$\sim 1.1 \times 10^{14}$	8.4	71
1%Ru-0.66%Cu/SiO ₂	316	18.62	19.31	—	—	$\sim 2 \times 10^{14}$	8.2	71
Ru-Cu, 粉								
($X_{\text{Cu}}=0.0$)	316	18.62	19.31	—	—	$\sim 2 \times 10^{13}$	9.2	8

续表

($X_{Cu}=0.005$)	316	18.62	19.31	—	—	~ 9×10^{12}	9.5	8
($X_{Cu}=0.011$)	316	18.62	19.31	—	—	~ 1×10^{13}	9.5	8
1% Os/SiO_2	316	18.62	19.31	—	—	~ 2×10^{14}	8.2	3
1% $Os-0.33\% Cu/SiO_2$	316	18.62	19.31	—	—	~ 2×10^{14}	8.2	3
0.06% $Pt/Al_2O_3 (D=0.8)$	150	19.39	0.0	19	22.2	~ 3×10^{12}	9.6	140
初期的	150	19.39	0.0	—	—	~ 2×10^{12}	9.8	140
稳态的	350	18.79	19.27	—	—	~ 4×10^{15}	7.0	141
0.55% Pt/Al_2O_3	300	18.65	19.30	—	—	~ 4×10^{15}	6.8	142
0.1—2% Pt/Al_2O_3	315	18.61	19.31	—	—	~ 3×10^{16}	7.0	143
2% $Pt/Al_2O_3 (D=0.8)$	250	18.55	19.30	17	23.3	~ 1.9×10^{16}	6.1	119
Pt/Al_2O_3	250	18.55	19.30	17	23.2	~ 1.4×10^{16}	6.2	119
$Pt-Ir/Al_2O_3$	271	18.55	—	20	~21.7	~ 5×10^{13}	8.5	144
16% $Pt/C (D=0.2)$	230	18.28	19.36	—	—	~ 2×10^{13}	8.8	145
0.2—0.56% $Pt/SiO_2 \cdot Al_2O_3$	230	18.28	19.36	—	—	~ 8×10^{13}	8.2	145
($D=0.9$)	230	18.28	19.36	—	—	~ 1×10^{14}	8.1	145
(13% Al_2O_3)	190	18.21	16.46	16	22.5	~ 1.0×10^{15}	7.0	139
(1.9% Al_2O_3)								
(0.5% Al_2O_3)								
0.2—1% Pt/Al_2O_3								

0.2%Pt-0.8%Pd/Al ₂ O ₃	190	18.21	18.46	15	21.5	3×10 ¹⁴	7.6	139	
0.4%Pt-0.6%Pd/Al ₂ O ₃	190	18.21	18.46	15	21.3	1.8×10 ¹⁴	7.8	139	
0.8%Pt-0.2%Pd/Al ₂ O ₃	190	18.21	18.46	15	21.4	2×10 ¹⁴	7.7	139	
Pt(111)	260	17.69	18.51	~18	~23	1.2×10 ¹⁴	5.5	72	
Pt(557)	260	17.69	18.51	~19	~23	5×10 ¹⁴	5.8	72	
Pt(25,10,7)	260	17.69	18.51	~18	~23	2×10 ¹⁴	5.2	72	
Pt,粉	300	17.47	18.47(D ₁)	19	20.7	3×10 ¹⁴	7.8	70	
2-2.4%Pt/SiO ₂	300	16.21	17.84	19	~21	1.3×10 ¹⁴	5.9	60	
(D=0.05-0.98)									
2%Pt/SiO ₂	300	16.21	17.84	—	—	6×10 ¹⁴	5.3	60	
(D=0.98,预氧化)									
2%Pt/SiO ₂	300	16.21	17.84	—	—	1.7×10 ¹⁴	5.8	60	
(D=0.5,预氧化)									
脱氢成环乙烯									
Pt(111)	300	17.69	18.51	—	—	1.0×10 ¹⁴	8.5	72	
Pt(557)	300	17.69	18.51	—	—	5×10 ¹⁴	7.8	72	
Pt(25,10,7)	300	17.69	18.51	—	—	3×10 ¹⁴	9.0	72	

表 8. C2 金属催化的其它脱氢反应动力学参数









烃	催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	$\frac{E_a}{\text{mol}^{-1}}$ (kcal)	log A	速率(分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-log R/P	S _v	文献	
  	Pt-Au, 粉										
	($\bar{X}_{Au}=0.0$)	360	17.99 ^{±0.2}	19.67 ^{±0.1}	30	23.8	4×10 ¹²	9.4	—	146	
	($\bar{X}_{Au}=0.86$)	360	17.99 ^{±0.2}	19.67 ^{±0.2}	27	21.1	8×10 ¹¹	10.0	—	146	
	($\bar{X}_{Au}=0.93$)	360	17.99	19.67	—	—	3×10 ¹¹	10.5	—	146	
	($\bar{X}_{Au}=0.975$)	360	17.99 ^{±0.2}	19.67 ^{±0.2}	27	20.4	1.5×10 ¹¹	10.8	—	146	
	($\bar{X}_{Au}=0.995$)	360	17.99 ^{±0.2}	19.67 ^{±0.2}	27	19.7	3×10 ¹⁰	11.5	—	146	
	($\bar{X}_{Au}=1.0$)	360	17.99	19.67	—	—	4×10 ⁹	12.4	—	146	
	W, 膜	425	16.51	17.51	—	—	—	—	~0.9	37	
	Re-Au, 膜										
	($\bar{X}_{Au}=0.29$)	330	16.51	17.51	~13	~16	~2×10 ¹¹	9.1	~0.7	37	
($\bar{X}_{Au}=0.49$)	350	16.51	17.51	—	—	~5×10 ¹⁰	9.7	~0.6	37		
 	0.33—0.86%Ru/Al ₂ O ₃	496	18.61	19.31	~27	~22.2	2—3×10 ¹⁴	8.0	—	46	
	1.3%Pt/C(20Å)	460	18.89	19.23	—	—	2×10 ¹⁴	6.4	—	147	
	2.8%Pt/C(50Å)	460	18.89	19.23	—	—	7×10 ¹³	6.9	—	147	
	Pt(223)	150	17.36	18.36	9	~19.4	6×10 ¹⁴	6.4	~0.01	100	
 	16%Pt/C(D=0.2)	263	18.35	—	15	~19.0	~9×10 ¹²	9.2	—	144	
	Re/Al ₂ O ₃	310	19.39	0.0	—	—	3×10 ¹²	10.7	—	35	
	Os/Al ₂ O ₃	310	19.39	0.0	—	—	3×10 ¹²	10.7	—	35	
	Ir/Al ₂ O ₃	310	19.39	0.0	—	—	4×10 ¹²	10.5	—	35	
	Pt/Al ₂ O ₃	310	19.39	0.0	—	—	8×10 ¹²	9.2	—	35	
	Pt-Re/Al ₂ O ₃ , 双金属										
	($\bar{X}_{Re}=0.2$)	310	19.39	0.0	—	—	5×10 ¹²	9.4	—	35	
	($\bar{X}_{Re}=0.75$)	310	19.39	0.0	—	—	2×10 ¹²	9.8	—	35	

表 8. D1 在金属催化剂上正丁烷异构化的动力学参数

催化剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{C}_2)$	E_a ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\log A$	速率(分子· $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-\log RP$	S_1	文献
Pd, 膜	300	17.10	18.16	~38	25.4	1×10^{11}	10.0	~0.01	10
Rh, 粉	130	17.51	18.51	—	—	$\sim 2 \times 10^{11}$	10.1	~0.02	9
Ir, 粉	200	17.51	18.51	—	—	$\sim 2 \times 10^{10}$	11.1	~0.02	9
2%Pt/Al ₂ O ₃	300	18.89	19.35	—	—	1.1×10^{13}	9.3	~0.49	15
Pt/Al ₂ O	300	18.39	19.35	—	—	3×10^{11}	10.9	~0.03	36
Pt, 粉	370	17.51 ¹⁶	18.81 ¹⁷	24	19.2	1.2×10^{11}	10.3	~0.15	19
Pt, 膜	300	17.10	18.16	~21	20.1	1.4×10^{12}	8.9	~0.11	10
Pt(111), 膜	320	17.10	18.16	—	—	1.7×10^{12}	8.8	~0.12	10
Pt(100), 膜	300	17.10	18.16	—	—	4×10^{12}	8.4	~0.16	10
Pt, 膜	360	17.02	18.02	22	20.2	4×10^{12}	8.3	~0.38	20

表 8.D2 在金属催化剂上异丁烷异构化的动力学参数

催化剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	E_a ($\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\log A$	速率(分子· $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-\log RP$	S_1	文献
Pd, 膜	300	17.10	18.16	~21	19.5	4×10^{11}	9.4	~0.03	10
Pd, 膜	310	17.10	18.16	21	19.3	3×10^{11}	9.5	~0.05	38
Ta, 膜	200	16.51	17.51	~5	~14	$\sim 1 \times 10^{11}$	9.4	~0.05	37
W, 膜	155	16.51	17.51	~12	~18	$\sim 4 \times 10^{11}$	8.8	~0.12	37
Re, 膜	200	16.51	17.51	—	—	$\sim 2 \times 10^{11}$	9.1	~0.17	37
Pt, Al_2O_3	300	18.39	19.35	—	—	5×10^{11}	10.6	~0.06	36
Pt, 粉	375	17.51 ^{0.2}	18.81 ^{0.2}	29	21.3	4×10^{11}	9.8	~0.65	19
Pt, 膜	300	17.10	18.16	~21	20.7	6×10^{12}	8.2	~0.50	10
Pt, 膜	300	17.10	18.16	~21	20.5	2×10^{12}	8.3	~0.67	10
Pt(111), 膜	300	17.10	18.16	19	19.4	2×10^{11}	8.7	0.83	10
Pt(100), 膜	300	17.10	18.16	—	—	9×10^{12}	8.0	~0.59	10
Pt, 膜									
新鲜的	360	17.02	18.02	—	—	3×10^{12}	7.5	~0.64	20
稳态的	360	17.02	18.02	—	—	$\sim 3 \times 10^{12}$	8.5	~0.32	20

表 8. D3 在金属催化剂上正戊烷异构化的动力学参数

催化剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	E_a (kcal·mol ⁻¹)	$\log A$	速率(分子· cm ⁻³ ·s ⁻¹)	$-\log RP$	S_1	文献
5%Pd/SiO ₂	400	19.09 ^{0.9}	20.39 ^{-1.4*}	49	29.0	1.5×10 ¹²	9.8	~0.26	45
Pd/Al ₂ O ₃	250	18.35	19.35	—	—	~2×10 ⁹	13.0	~0.10	44
Rh, 膜	270	16.51	17.51	—	—	~8×10 ²	12.4	~0.01	47
0.25%Ir/Al ₂ O ₃	250	18.55	19.35	—	—	~4×10 ¹¹	10.7	~0.01	44
0.25%Ir+Cu/Al ₂ O ₃									
($X_{\text{Cu}}=0.4$)	250	18.35	19.35	—	—	~3×10 ¹¹	10.8	~0.06	44
($X_{\text{Cu}}=0.6$)	250	18.35	19.35	—	—	~2×10 ¹¹	11.0	~0.15	44
($X_{\text{Cu}}=0.9$)	250	18.35	19.35	—	—	~1×10 ¹¹	11.3	~0.30	44
5%Pt/SiO ₂	400	19.09 ^{1.0}	20.39 ^{-2.7}	63	31.1	1.0×10 ¹⁴	9.0	~0.15	45
Pt/C	400	19.09 ^{1.0}	20.39 ^{-2.2}	57	32.2	7×10 ¹²	9.1	~0.15	45
0.6%Pt/Al ₂ O ₃ (BF)									
($D=0.9$)	450	18.79	19.27	—	—	~2×10 ¹⁰	7.4	—	130
0.6%Pt-0.5%N ⁺ /Al ₂ O ₃									
(BF)($D=0.9$)	450	18.79	19.27	—	—	~2×10 ¹⁴	8.4	—	130
0.6%Pt-2.5%N ⁺ /Al ₂ O ₃									
($D=0.9$)	450	18.79	19.27	—	—	~5×10 ¹²	9.0	—	130
16%Pt/SiO ₂ ($D=0.3$)	312	18.39	19.34	—	—	~8×10 ¹⁰	11.4	~0.67	48
16%Pt-Au/SiO ₂ , 双金属									
($D=0.3$)									
($X_{\text{Au}}=0.875$)	350	18.39	19.34	—	—	~5×10 ⁹	12.6	~0.26	48
($X_{\text{Au}}=0.975$)	370	18.39	18.34	~34	~22	~1×10 ¹⁰	12.8	~0.96	48
($X_{\text{Au}}=0.99$)	343	18.39	19.34	~23	~17	~2×10 ⁹	13.0	1.0	48
1.3%Pt/SiO ₂ ($D=0.56$)	283	18.03 ^{0.8}	19.05 ^{-1.2*}	—	—	8×10 ¹¹	10.0	~0.29	49
8.2%Pt/SiO ₂ ($D=0.07$)	283	18.03 ^{0.8}	19.05 ^{-1.2*}	—	—	1×10 ¹²	9.9	~0.74	49

表 8. D4 在金屬催化劑上新戊烷異構化的動力學參數

催化劑	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal·mol ⁻¹)	logA	速率(分子· cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S ₁	文獻
10%Ir/SiO ₂	200	18.35	19.35	50	34	1.1×10 ¹¹	7.2	~0.13	50
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.35	19.35	—	—	5×10 ¹¹	10.6	~0.05	36
1%Pt/sPheron	300	18.35	19.35	49	~31	~2×10 ¹²	10.0	~0.97	50
0.6%Pt/Al ₂ O ₃	307	18.35	19.35	—	—	4×10 ¹²	9.6	~0.36	55
2%Pt/Al ₂ O ₃	307	18.35	19.35	—	—	8×10 ¹²	9.3	~0.29	55
4.3%Pt/SiO ₂	307	18.35	19.35	—	—	6×10 ¹²	9.5	~0.23	55
1%Pt/spheron	307	18.35	19.35	—	—	1.7×10 ¹²	10.0	~0.95	55
Pt, 粉	307	18.35	19.35	—	—	1.1×10 ¹²	10.2	~0.90	55
6%Pt-6%Fe/C	370	18.35	19.35	—	—	4×10 ¹²	9.6	~0.71	54
1%Pt/C	370	18.35	19.35	—	—	1.3×10 ¹⁴	8.1	~0.72	54
3%Pt/Na-Y(10Å)	225	18.07	19.37	~37	~26	3×10 ¹⁰	11.5	~0.11	51
3%Pt/Ca-Y(10Å)	225	18.07	19.37	~35	~25	3×10 ¹⁰	11.5	~0.03	51
0.9%Pt/SiO ₂ (40Å)	315	18.07	19.37	~28	~24	2.6×10 ¹²	8.5	~0.47	51
1/0.9%Pt/SiO ₂ (70Å)	315	18.07	19.37	~25	~23	1.8×10 ¹²	8.7	~0.58	51
2%Pt/SiO ₂ (12Å)	315	18.07	19.37	~35	~26	2.2×10 ¹²	8.6	~0.40	51
3.5%Pt/SiO ₂	300	17.91 ¹⁰	19.39 ¹⁰⁻¹⁰	34	27.4	2.6×10 ¹⁴	7.4	~0.22	52
2.8%Pt-4%W/SiO ₂	300	17.91 ¹⁰	19.39 ¹⁰⁻¹⁰	—	—	9×10 ¹²	7.8	~0.02	52
Pt, 膜	275	17.10	18.16	—	—	~5×10 ¹²	8.3	~0.76	38
Pt, 膜	275	17.10	18.16	~21	21.0	5×10 ¹²	8.3	~0.59	10
Au, 粉	450	18.35	19.35	48	~25	~4×10 ¹³	10.6	~0.99	50

表 8. D5 在金属催化剂上正乙烷异构化的动力学参数

催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	E _a (kcal·mol ⁻¹)	速率(分子· cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S _i	S _{AMP}	\bar{S}_{AMP}	文献
5%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (BF) (D=0.3)	330	18.69	19.29	—	~2×10 ⁸	14.2	0.86	—	—	61
7%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (BF) (D=0.3)	350	18.69	19.29	—	~4×10 ⁸	12.9	0.95	—	—	61
16%Ni/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ (BF) (D=0.3)	275	18.69	19.29	—	~1×10 ⁸	14.5	0.19	—	—	61
3%Ni/Li·Y(BF)(D=0.3)	300	18.42	19.34	—	~4×10 ¹¹	10.6	~0.07	0.66	0.34	14
Ni-Cu, 粉 (X _{Cu} =0.0)	330	18.12	19.36	~44	~6×10 ¹²	9.2	~0.04	0.7	0.3	62
(X _{Cu} =0.05)	330	18.12	19.36	~44	~2×10 ¹²	11.2	~0.08	0.66	0.34	62
(X _{Cu} =0.47)	330	18.12	19.36	~55	~7×10 ¹⁰	11.1	~0.61	0.78	0.22	62
Mo/MoO ₃	330	18.69	19.29	—	—	—	~0.98	—	—	61
Rh-Cu/SiO ₂ , 双金属 (X _{Cu} =0.0)	175	17.74	18.69	—	~4×10 ¹³	8.0	~0.08	0.9	0.1	63
(X _{Cu} =0.85)	300	17.74	18.69	—	~4×10 ¹²	9.0	~0.08	0.66	0.33	63
(X _{Cu} =1.0)	325	16.99	19.39	—	~2×10 ¹²	9.3	~0.01	0.66	0.33	63
10%Pd/Al ₂ O ₃ (D=0.3)	350	16.99	19.39	—	~6×10 ¹⁰	10.0	~0.06	0.0	0.4	64
10%Pd-Au/Al ₂ O ₃ , 双金属 (D=0.3)										
(X _{Au} =0.5)	350	16.99	19.39	—	~1.3×10 ¹⁰	10.7	~0.09	0.64	0.36	64
(X _{Au} =0.35)	350	16.99	19.39	—	~2×10 ⁸	12.5	~0.04	0.6	0.4	64
Pd/Na·Y(BF)	350	16.99	19.29	—	—	—	~0.91	—	—	61
Re, 膜	180	16.51	17.51	0	~7×10 ¹⁰	9.5	~0.03	1.0	—	37
0.5%Pt/Al ₂ O ₃ (D=0.2-0.6)	490	19.67	20.27	—	1-1.5×10 ¹⁵	8.3	~0.65	0.67	0.33	148
10%Pt/Al ₂ O ₃ (D=0.2-0.6)	490	19.67	20.27	—	1-1.5×10 ¹⁵	8.3	~0.65	0.67	0.33	148
Pt/Al ₂ O ₃	330	18.69	19.35	—	—	—	0.93	—	—	61
0.2-9.5%Pt/Al ₂ O ₃ (D=0.2-1.0)	300	18.3	19.29	—	6-8×10 ¹²	9.2	0.3-0.6	0.74	0.26	66

Pt-Au, 粉										
($X_{Au}=0.0$)	360	17.77	19.67	—	$\sim 4 \times 10^{11}$	10.0	—	1.0	—	146
($X_{Au}=0.86$)	360	17.77	19.67	—	$\sim 2 \times 10^7$	14.3	—	1.0	—	146
($X_{Au}=0.93$)	360	17.77	19.67	—	$\sim 1 \times 10^8$	16.6	—	1.0	—	146
16% Pt/SiO ₂ ($D=0.3$)	295	18.14	19.37	45	$\sim 2 \times 10^{10}$	11.7	0.58	0.63	0.37	48
16% Pt-Au/SiO ₂ , 双金属 ($D=0.03$)										
($X_{Au}=0.875$)	370	18.14	17.47	—	$\sim 3 \times 10^8$	12.5	0.50	0.23	0.77	48
($X_{Au}=0.92$)	320	18.14	19.67	—	$\sim 2 \times 10^8$	12.7	0.90	0.41	0.59	48
($X_{Au}=0.99$)	390	18.14	19.67	—	$\sim 5 \times 10^8$	12.3	0.76	0.41	0.59	48
Pt-Cu/SiO ₂ , 双金属										
($X_{Cu}=0.0$)	300	18.12	19.36	~ 60	$\sim 2 \times 10^{12}$	9.6	~ 0.63	0.66	0.33	67
($X_{Cu}=0.39$)	300	18.12	19.36	~ 60	$\sim 8 \times 10^{10}$	11.0	~ 0.30	—	—	67
($X_{Cu}=0.98$)	300	18.12	19.36	~ 60	$\sim 1 \times 10^{10}$	11.9	~ 0.08	0.6	0.4	67
Pt-Sn/SiO ₂										
($X_{Sn}=0.0$)	300	17.74	18.69	—	1.1×10^{10}	6.5	0.63	0.65	0.35	63
($X_{Sn}=0.05$)	340	17.74	18.69	—	1.7×10^{12}	9.3	0.12	0.84	0.16	63
Pt-Au/SiO ₂										
($X_{Au}=0.5$)	320	17.74	18.69	—	5×10^{12}	7.9	0.50	0.55	0.45	63
($X_{Au}=0.95$)	320	17.74	18.69	—	8×10^{12}	9.7	0.08	0.93	0.07	63
Pt, 膜 (15Å)	273	17.47	18.47	—	2.4×10^{12}	7.9	0.84	—	—	68
Pt, 膜 (20Å)	273	17.47	18.47	—	1.8×10^{12}	8.0	0.89	—	—	68
Pt, 膜 (38Å)	273	17.47	18.47	—	8×10^{12}	8.4	0.94	—	—	68
Pt, 膜 (58Å)	273	17.47	18.47	—	4×10^{12}	8.7	0.92	—	—	68
Pt, 膜 (>100Å)	273	17.47	18.47	—	1.3×10^{12}	8.2	0.73	—	—	68

表 8. D6 在金属催化剂上 2-甲基戊烷异构化的动力学参数

催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	速率(分子· cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S _i	S _{noa}	S _{amp}	文献
10%Pd/Al ₂ O ₃									
(D=0.3)	350	17.11	19.39	~1×10 ¹¹	9.9	0.16	~0.45	~0.55	64
10%Pd-Au/Al ₂ O ₃									
双金属									
(D=0.3)									
(X _{Au} =0.5)	350	17.11	19.39	~3×10 ⁹	11.4	0.20	~0.5	~0.5	64
(X _{Au} =0.65)	350	17.11	19.39	~4×10 ¹⁰	11.3	0.25	~0.5	~0.5	64
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	1.0×10 ¹³	9.2	0.23	—	—	56
Pt, 膜(20Å)	273	17.47	18.47	5×10 ¹⁴	6.6	~0.94	—	—	68
Pt, 膜(38Å)	273	17.47	18.47	4×10 ¹⁴	6.7	~0.96	—	—	68
Pt, 膜(58Å)	273	17.47	18.47	1.5×10 ¹⁴	7.1	~0.95	—	—	68
Pt, 膜(>100Å)	273	17.47	18.47	6×10 ¹³	7.5	~0.92	—	—	68

表 8. D7 在金属催化剂上 3-甲基戊烷异构化的动力学参数

催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	速率(分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S ₁	S _{acs}	S _{1/2}	文献
Ir-Au, 膜	400	16.44	17.44	~8×10 ¹⁰	9.4	~0.12	0.40	0.6	69
				(X _{Au} =0.0)					
				(X _{Au} =0.6)					
(X _{Au} =0.19)	400	16.44	17.44	~4×10 ¹⁰	9.7	~0.06	--	1.0	69
Pt/Al ₂ O ₃	400	16.44	17.44	~1×10 ¹⁰	10.3	~0.03	--	--	69
Pt, 膜(30Å)	300	18.39	19.55	4×10 ¹³	8.6	0.42	--	--	36
Pt, 膜(40Å)	273	17.47	18.47	7×10 ¹²	7.5	0.83	--	--	68
Pt, 膜(58Å)	273	17.47	18.47	8×10 ¹⁴	6.8	0.96	--	--	68
Pt, 膜(>100Å)	273	17.47	18.47	2×10 ¹⁴	7.0	0.96	--	--	68
	273	17.47	18.47	7×10 ¹³	7.5	0.92	--	--	68

表 8. D8 在金属催化剂上正庚烷异构化的动力学参数

催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	速率(分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S ₁	文献
Ru, 粉	88	18.67	19.31	~1×10 ¹⁰	12.4	~0.07	79
Rh, 粉	115	18.61	19.31	~2×10 ¹⁰	12.1	~0.07	79
Pd, 粉	300	18.61	19.31	~4×10 ¹²	11.8	~0.05	79
Ir, 粉	125	18.61	19.31	~4×10 ¹¹	10.8	~0.13	79
Pt, 粉	275	18.61	19.31	~2×10 ¹²	10.1	~0.47	79
0.3%Pt/Al ₂ O ₃ (BF) (D=0.9)	471	19.94	20.63	~1×10 ¹⁵	8.7	0.82	75
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	~6×10 ¹¹	10.4	~0.05	36

表 8. D9 金属催化剂的其它异构化反应的动力学参数

烃	催化剂	T(°C)	log(HC)	log(H ₂)	速率 (分·f·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S ₁	文献
dbm	{ 3.2%Ni/丝光沸石 (D=0.2) { Pt(223)	80	18.91	19.22	E _a ~12kcal·mol ⁻¹ ~2×10 ¹⁴	8.5	~0.2 36%顺式	101
		25	17.36	18.36	2×10 ¹⁶	6.0	~0.15 60%顺式	100
~	{ 2%Pt/Al ₂ O ₃ Pt,膜	300	18.39	19.35	1.6×10 ¹³	9.0	0.48	15
		278	17.10	18.16	7×10 ¹¹	9.1	0.27	10
X	{ Pt/Al ₂ O ₃ 3%Pt/La-Y(BF) 3%Pt/Ca-Y(BF) 3%Pt/Na-Y(BF)	300	18.39	19.35	3×10 ¹¹	10.7	0.02	36
		200	18.07	19.37	~1.5×10 ¹³	8.7	~0.6	51
		200	18.07	19.37	~3×10 ¹²	9.4	~0.61	51
X	{ Pt/Al ₂ O ₃ Pt/Al ₂ O ₃ Pt/Al ₂ O ₃	200	18.07	19.37	~8×10 ¹¹	10.0	~0.35	51
		300	18.39	19.35	5×10 ¹¹	10.5	~0.02	36
		300	18.39	19.35	7×10 ¹¹	10.3	~0.06	36
X	{ Pt/Al ₂ O ₃ Pt/Al ₂ O ₃ Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	3×10 ¹³	8.7	~0.47	36
		300	18.39	19.35	3×10 ¹³	8.7	~0.52	36
		300	18.39	19.35	3×10 ¹³	8.7	~0.37	36
X	{ Pt/Al ₂ O ₃ 4.8%Pd/C	300	18.39	19.35	2×10 ¹¹	10.9	0.01	36
		73	17.12	18.03	8×10 ¹⁶	10.0	E _a =18kcal·mol ⁻¹	149
顺式	19%Pd/C	73	17.12	18.03	2×10 ¹⁶	10.6	E _a =20kcal·mol ⁻¹	149

立体异构

表 8. E1 在金属催化剂上正戊烷脱氢环化的动力学参数

催化剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	速率 (分子· $\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-\log RP$	S_c	文献
Rh, 膜	320	16.51	17.51	$\sim 1 \times 10^{10}$	10.4	~ 0.07	47
Rh-Cu, 膜							
($X_{\text{Cu}}=0.06$)	330	16.51	17.51	$\sim 2 \times 10^{10}$	10.1	~ 0.15	47
($X_{\text{Cu}}=0.92$)	310	16.51	17.51	$\sim 4 \times 10^{10}$	9.8	~ 0.78	47
Rh-Au, 膜							
($X_{\text{Au}}=0.23$)	320	16.51	17.51	$\sim 4 \times 10^{10}$	10.8	~ 0.5	47
Rh-Sn, 膜							
($X_{\text{Sn}}=0.03$)	260	16.51	17.51	$\sim 6 \times 10^{10}$	9.0	~ 0.55	47
($X_{\text{Sn}}=0.17$)	280	16.51	17.51	$\sim 8 \times 10^{10}$	9.5	~ 0.34	47
Pd/Al ₂ O ₃	250	18.35	19.35	$\sim 3 \times 10^{10}$	12.7	~ 0.33	44
0.25% Ir + Cu/Al ₂ O ₃							
($X_{\text{Cu}}=0.5$)	250	18.35	19.35	$\sim 6 \times 10^{10}$	11.4	~ 0.02	44
($X_{\text{Cu}}=0.9$)	250	18.35	19.35	$\sim 3 \times 10^{10}$	11.7	~ 0.08	44
Pt/Al ₂ O ₃	250	18.35	19.35	$\sim 3 \times 10^{11}$	10.7	~ 0.50	44
16% Pt/SiO ₂							
($D=0.3$)	312	18.39	19.34	$\sim 1 \times 10^{10}$	12.2	~ 0.08	48
16% Pt-Au/SiO ₂							
双金属							
($D=0.3$)							
($X_{\text{Au}}=0.875$)	350	18.39	19.34	$\sim 8 \times 10^8$	12.3	~ 0.61	48

表 8. E2 在金属催化剂上正乙烷脱氢环化的动力学参数

催化剂	T(°C)	log(HIC)	log(H ₂)	速率 (分子·cm ⁻² ·s ⁻¹)	-logRP	S _c	S _{MCN}	S _{0a}	文献
Ni-Cu, 粉									
(X _{Cu} =0.0)	330	18.12	19.36	~1.5×10 ¹²	9.8	~0.014	~0.35	~0.65	62
(X _{Cu} =0.05)	330	18.12	19.36	~4×10 ⁸	12.3	~0.01	~0.5	~0.5	62
(X _{Cu} =0.23)	330	18.12	19.36	~8×10 ⁸	12.0	~0.03	~0.75	~0.25	62
(X _{Cu} =0.47)	330	18.12	19.36	~9×10 ⁸	12.0	~0.07	~0.8	~0.2	62
Rh-Cu/SiO₂									
双金属									
(X _{Cu} =0.85)	300	17.74	18.69	~1×10 ¹³	8.6	~0.24	~0.1	~0.9	63
(X _{Cu} =1.0)	325	17.74	18.69	~2×10 ¹³	8.3	~0.03	~0	~1.0	63
Rh, 膜	240	17.74	18.69	~1×10 ¹¹	10.6	~0.25	—	—	47
Rh-Cu, 膜									
(X _{Cu} =0.03)	280	17.74	18.69	~5×10 ¹⁰	10.9	~0.77	—	—	47
(X _{Cu} =0.58)	270	17.74	18.69	~1×10 ¹³	11.6	~0.63	—	—	47
(X _{Cu} =0.92)	280	17.74	18.69	~9×10 ⁸	11.6	~0.41	—	—	47
Rh-Sn, 膜									
(X _{Sn} =0.03)	290	17.74	18.69	~4×10 ¹⁰	11.0	~0.60	—	—	47
(X _{Sn} =0.36)	320	17.74	18.69	~8×10 ¹⁰	10.7	~0.84	—	—	47
Rh-Au, 膜									
(X _{Au} =0.87)	300	17.74	18.69	~2×10 ¹⁰	11.3	~0.75	—	—	47
Rh-Ag, 膜									
(X _{Ag} =0.26)	280	17.74	18.69	~1×10 ¹⁰	11.6	~0.50	—	—	47
10%Pd/Al ₂ O ₃									
(D=0.3)	350	16.99	19.39	~2×10 ¹¹	9.5	~0.22	~0.65	~0.35	64

10%Pd-Au/Al ₂ O ₃									
双金属(D=0.3)									
(X _{Au} =0.5)	350	16.99	19.39	~5×10 ¹⁰	10.1	~0.21	~0.6	~0.4	64
(X _{Au} =0.65)	350	16.99	19.39	~1.3×10 ⁹	11.7	~0.10	~0.6	~0.4	64
Re, 膜	300	16.51	17.51	~5×10 ¹⁰	9.6	~0.14	—	—	37
Re-Au, 膜									
(X _{Au} =0.79)	355	16.51	17.51	~1×10 ¹¹	9.3	~0.64	—	—	37
W, 膜	370	16.51	17.51	~1.4×10 ¹¹	9.2	~1.0	—	—	37
W-Au, 膜									
(X _{Au} =0.33)	410	16.51	17.51	~2×10 ¹¹	9.0	~1.0	—	—	37
Ta, 膜	375	16.51	17.51	~4×10 ¹¹	8.7	~0.9	—	—	37
Ta-Au, 膜									
(X _{Au} =0.47)	365	16.51	17.51	~5×10 ¹¹	8.6	~0.9	—	—	37
Ir-Au, 膜									
(E _a =10—15kcal·mol ⁻¹)									
(X _{Au} =0.0)	390	16.44	17.44	~8×10 ¹⁰	9.4	~0.33	—	—	65
(X _{Au} =0.86)	360	16.44	17.44	~3×10 ¹⁰	9.8	~0.65	—	—	65
(X _{Au} =0.94)	400	16.44	17.44	~5×10 ¹⁰	9.6	~0.81	—	—	65
0.5%Pt/Al ₂ O ₃									
(D=0.2—0.65)	490	19.67	20.27	2-3×10 ¹⁴	9.0	≤0.3	~0.5	~0.5	148
10%Pt/Al ₂ O ₃									
(D=0.2—0.65)	490	19.67	20.27	2-3×10 ¹⁴	9.0	≤0.3	~0.5	~0.5	148
0.2%Pt/Al ₂ O ₃									
(D=1.0)	300	18.3	19.35	9×10 ¹²	9.2	~0.34 ^b	1.0	—	66




1.7%Pt/Al ₂ O ₃	300	18.3	19.35	1.6×10 ¹²	9.9	~0.13	1.0	—	66
9.5%Pt/Al ₂ O ₃ (D=0.2)	300	18.3	19.35	8×10 ¹¹	10.2	~0.07	1.0	—	66
Pt-Cu/SiO ₂ , 双金属 (E _a =30-40kcal/mol)									
(X _{Cu} =0.0)	300	18.12	19.36	~310 ¹¹	10.5	~0.1	~0.9	~0.1	67
(X _{Cu} =0.39)	300	18.12	19.36	~1×10 ¹¹	11.0	~0.4	—	—	67
(X _{Cu} =0.71)	300	18.12	19.36	~5×10 ¹⁰	11.3	~0.45	—	—	67
(X _{Cu} =0.98)	300	18.12	19.36	~4×10 ¹⁰	11.4	~0.33	~0.6	~0.4	67
16%Pt/SiO ₂									
(D=0.3)	295	18.14	19.37	~4×10 ⁸	12.4	~0.12	0.78	0.22	48
16%Pt-Au/SiO ₂ , 双金属 (D=0.3)									
(X _{Au} =0.875)	370	18.14	19.37	~2×10 ⁸	12.7	~0.40	0.88	0.12	48
(X _{Au} =0.99)	390	18.14	19.37	~9×10 ⁸	13.0	~0.14	0.77	0.23	48
Pt/SiO ₂	300	17.74	18.69	4×10 ¹⁴	8.0	~0.02	0.95	0.05	63
Pt-Sn/SiO ₂									
(X _{Sn} =0.05)	340	17.74	18.69	4×10 ¹²	9.0	~0.25	0.86	0.14	63
Pt-Au/SiO ₂ , 双金属									
(X _{Au} =0.5)	316	17.74	18.69	1×10 ¹³	8.6	~0.10	0.5	0.5	63
(X _{Au} =0.95)	320	17.74	18.69	2×10 ¹²	9.3	~0.24	1.0	—	63

表 8. E3 金属催化的其它脱氢环化反应的动力学参数

烃	催化剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	速率 (分子 $\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)	$-\log RP$	S_{σ}	文献
~	10%Pd/Al ₂ O ₃ ($D=0.3$)	350	17.11	19.39	$\sim 3 \times 10^{11}$	9.5	~ 0.41	64
	10%Pd-Au/Al ₂ O ₃ 双金属 ($D=0.3$)							
	($X_{\text{Au}}=0.5$)	350	17.11	19.39	$\sim 7 \times 10^8$	11.0	~ 0.38	64
	($X_{\text{Au}}=0.65$)	350	17.11	19.39	$\sim 6 \times 10^8$	11.1	~ 0.42	64
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	4×10^{12}	9.6	0.10	36
	Re, 膜	380	16.51	17.51	$\sim 5 \times 10^{10}$	9.6	~ 0.28	37
	Re-Au, 膜 ($X_{\text{Au}}=0.27$)	330	16.51	17.51	$\sim 8 \times 10^{10}$	9.4	~ 0.28	37
	Ir-Au, 膜							
	($A_{\text{Au}}=0.0$)	400	16.44	17.44	$\sim 3 \times 10^{11}$	8.8	~ 0.38	69
	($X_{\text{Au}}=0.4$)	400	16.44	17.44	$\sim 5 \times 10^{11}$	8.6	~ 0.80	69
~	($X_{\text{Au}}=0.8$)	400	16.44	17.44	$\sim 3 \times 10^{11}$	8.8	~ 0.66	69
	Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	$\sim 1 \times 10^{12}$	9.2	0.11	36
	Pd, 粉	300	18.61	19.31	$\sim 2 \times 10^{10}$	12.1	~ 0.03	79
	0.3%Pt/Al ₂ O ₃ ($D=0.9$)	471	19.94	20.63	$\sim 7 \times 10^{13}$	9.9	~ 0.04	75
	Pt, 粉	275	18.61	19.31	$\sim 8 \times 10^{11}$	10.5	~ 0.16	79

Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	6×10 ¹²	9.4	~0.45	36
Pt(111)	300	17.69	19.19	1.8×10 ¹³ E _a ~ 44kcal·mol ⁻¹	9.2	~0.1-0.2	72
Pt(557)	300	17.69	19.19	~2×10 ¹³ E _a ~34kcal·mol ⁻¹	8.2	~0.1-0.2	72
Pt(10, 8, 7)	300	17.69	19.19	~2×10 ¹³	8.2	~0.1-0.2	72
Pt(25, 10, 7)	300	17.69	19.19	~1.0×10 ¹³	8.5	~0.1-0.2	72
1%Pt/Al ₂ O ₃				E _a ~34kcal·mol ⁻¹			
(D=0.8)	420	14.99	--	~1×10 ¹³ 到 T ₀₁			
1%Pt/Al ₂ O ₃				E _a ~10kcal·mol ⁻¹	3.8	~0.83	80
(D=0.8)	420	14.99	--	~2×10 ¹⁴ 到 B ₂			
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	6×10 ¹²	9.4	0.11	36
Pt/Al ₂ O ₃	300	18.39	19.35	1×10 ¹³	9.2	0.17	36

表 8. E4 金属催化的加氢和脱氢异构化反应的动力学参数

烃	催化剂	$T(^{\circ}\text{C})$	$\log(\text{HC})$	$\log(\text{H}_2)$	速率 (分子·cm ⁻¹ ·s ⁻¹)	$-\log R/P$	S_{D}	文献
	0.5%Pt/Ca-Y(BF) ($D=0.8$)	303	19.96	20.81 ^{-0.3}	$\sim 4 \times 10^{10}$ ($E_a \sim 30 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	9.2	~ 0.04	136
	0.5%Pt/Ca-Y(BF) ($D=0.8$)	288	20.07	20.84 ^{-0.3}	$\sim 2 \times 10^{10}$ ($E_a \sim 33 \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	9.6	1. 全部MCP	150
	Ni-Cu, 粉 ($X_{\text{Cu}}=0.05$)	280	18.12	19.30	$\sim 8 \times 10^{10}$	11.1	~ 0.03	73
	Rh, 膜	310	16.51	17.51	$\sim 1 \times 10^{10}$	10.3	~ 0.06	47
	Rh-Cu, 膜							
	($X_{\text{Cu}}=0.03$)	350	16.51	17.51	$\sim 1 \times 10^{10}$	10.3	~ 0.27	47
1%Rh-Co/SiO ₂	($X_{\text{Co}}=0.06$)	375	16.51	17.51	$\sim 5 \times 10^{10}$	9.6	~ 0.57	47
	($X_{\text{Co}}=0.5$)	260	18.95	19.79	$\sim 4 \times 10^{12}$	10.2	~ 0.07	74
Re, 膜		333	16.51	17.51	$\sim 9 \times 10^{10}$	9.4	~ 0.45	37
Re-Au, 膜	($X_{\text{Au}}=0.22$)	380	16.51	17.51	$\sim 3 \times 10^{11}$	8.9	~ 0.22	37
	($X_{\text{Au}}=0.47$)	315	16.51	17.51	$\sim 1.4 \times 10^{11}$	9.2	~ 0.95	37
Ir, 膜		335	16.44	17.44	$\sim 2 \times 10^{11}$	9.0	~ 0.57	69
Ir-Au, 膜	($X_{\text{Au}}=0.73$)	370	16.44	17.44	$\sim 1 \times 10^{11}$	9.3	~ 0.47	69
	0.3%Pt/Al ₂ O ₃ (BF) ($D=0.9$)	471	19.94	20.63	$\sim 2 \times 10^{14}$	9.5	~ 0.3	75
Pt, 膜(40Å)		273	17.47	18.47	$\sim 1 \times 10^{14}$	9.8	~ 0.03	68

参考文献

1. J. H. Sinfelt, *Adv. Catal.* **23**, 91 (1973); J. H. Sinfelt, *Catal. Rev.* **9**, 147 (1974), and references cited therein.
2. J. H. Sinfelt, W. F. Taylor, and D. J. C. Yates, *J. Phys. Chem.* **69**, 95 (1965).
3. J. H. Sinfelt, *J. Catal.* **29**, 308 (1973).
4. D. J. C. Yates and J. H. Sinfelt, *J. Catal.* **8**, 348 (1967).
5. J. H. Sinfelt, J. L. Carter, and D. J. C. Yates, *J. Catal.* **24**, 283 (1972).
6. L. Babernics, L. Guzzi, K. Matusek, A. Sarkany, and P. Tétényi, *Proc. 6th Int. Congr. Catal., Lond.*, 456 (1976).
7. J. R. Anderson and B. G. Baker, *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A271**, 402 (1963).
8. J. H. Sinfelt, Y. L. Lam, J. A. Cusumano, and A. E. Barnett, *J. Catal.* **42**, 227 (1976).
9. A. Sárkány, K. Matusek, and P. Tétényi, *Faraday Trans.* **73**, 1699 (1977).
10. J. R. Anderson and N. R. Avery, *J. Catal.* **5**, 446 (1966).
11. D. C. Tajbl, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Develop.* **8**, 365 (1969).
12. R. S. Hansen, Private communication.
13. J. Freel and A. K. Galwey, *J. Catal.* **10**, 277 (1968).
14. J. T. Richardson, *J. Catal.* **21**, 122 (1971).
15. G. Leclercq, L. Leclercq, and R. Maurel, *J. Catal.* **44**, 68 (1976).
16. C. P. Huang and J. T. Richardson, *J. Catal.* **52**, 332 (1978).
17. T. J. Plunkett and J. K. A. Clarke, *Faraday Trans.* **68**, 500 (1972).
18. Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, and Y. A. Ryndin, *J. Catal.* **42**, 73 (1976).
19. L. Guzzi, A. Sárkány, and P. Tétényi, *Faraday Trans.* **70**,

- 1971 (1974).
20. R. S. Dowie, D. A. Whan, and C. Kemball, *Faraday Trans.* **68**, 2150 (1972).
 21. C. Naccache, N. Kaufherr, M. Dufaux, J. Pandiera, and B. Imelik, in *Molecular Sieves*, vol 2, J. R. Katzer, ed., American Chemical Society, Washington, D. C., 1977, p. 538.
 22. D. W. Mckee and F. J. Norton, *J. Catal.* **3**, 252 (1964).
 23. C. M. Machiels and R. B. Anderson, *J. Catal.* **58**, 253 (1979).
 24. F. E. Shephard, *J. Catal.* **14**, 148 (1969).
 25. L. Guzzi, A. Sárkány, and P. Tétényi, *Proc. 5th Int. Congr. Catal.*, Miami, paper 78, p. 1111(1972).
 26. J. R. Anderson and N. R. Avery, *J. Catal.* **8**, 48 (1967).
 27. T. S. Sridhar and D. M. Ruthven, *J. Catal.* **24**, 153 (1972); A. Verma and D. M. Ruthven, *J. Catal.* **46**, 160 (1977); A. Verma and D. M. Ruthven, *J. Catal.* **19**, 401(1970).
 28. R. A. Dalla Betta, J. A. Cusumano, and J. H. Sinfelt, *J. Catal.* **19**, 343 (1970).
 29. D. R. Kahn, E. E. Petterson, and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **34**, 294 (1974).
 30. M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, and G. C. Harkins, *J. Catal.* **6**, 92 (1966).
 31. N. A. Dougharty, Ph. D. thesis, University of California, Berkeley, 1964.
 32. P. H. Otero-Schipper. W. A. Wachter, J. B. Butt, R. L. Burwell, Jr., and J. B. Cohen, *J. Catal.* **50**, 494(1977).
 33. P. A. Camagnon, C. Hoang-Van. and J. C. Teichner, *Proc. 6th Int. Congr. Catal.*, Lond., 117 (1976).
 34. J. C. Kempling and R. B. Anderson, *Proc. 5th Int. Congr. Catal.*, Miami, 1099 (1972); *Ind, Eng. Chem. Proc. Res. Develop.* **11**, 146 (1972).

35. C. Bolivar, H. Charcosset, R. Frety, L. Tournayan, C. Betizeau, G. Leclercq, and M. Maurel, *J. Catal.* **45**, 179 (1976).
36. C. Leclercq, L. Leclercq, and R. Maurel, *J. Catal.* **50**, 87 (1977).
37. J. K. A. Clarke and J. F. Taylor, *Faraday Trans.* **71**, 2063 (1975).
38. J. R. Anderson and N. R. Avery, *J. Catal.* **2**, 542 (1963).
39. I. Datka, P. Gallezot, J. Massardier, and B. Imelik, in *Proc. 5th Ibero-Am. Symp. Catal.*, Lisbon (1976).
40. P. H. Otero-Schipper, W. A. Wachter, J. B. Butt, R. L. Burwell, Jr., and J. B. Cohen, *J. Catal.* **53**, 414 (1978).
41. J. C. Schlatter and M. Boudart, *J. Catal.* **25**, 93 (1972).
42. H. C. Yao, Y. F. Yu Yao, and K. Otto, *J. Catal.* **56**, 21 (1979).
43. H. C. Yao and M. Shelef, *J. Catal.* **56**, 12 (1979).
44. J. P. Brunelle, R. E. Montarnal, and A. A. Sugier, *Proc. 6th Int. Congr. Catal.*, Lond., 844 (1976).
45. E. Kikuchi, M. Tsurumi, and Y. Morita, *J. Catal.* **22**, 226 (1971).
46. V. Ragaini, L. Forni, and Le Van Mao, *J. Catal.* **37**, 339 (1975).
47. A. Peter and J. K. A. Clarke, *Faraday Trans.* **72**, 1201 (1976).
48. J. R. H. van Schaik, R. P. Dessing, and V. Ponec, *J. Catal.* **38**, 273 (1975).
49. J. P. Brunelle, A. Sugier, and J. F. LePage, *J. Catal.* **43**, 273 (1976).
50. M. Boudart and L. D. Ptak, *J. Catal.* **16**, 90 (1970).
51. K. Fogar and J. R. Anderson, *J. Catal.* **54**, 318 (1978).
52. B. N. Kuznetsov, Yu. I. Yermakov, M. Boudart, and J. P. Collman, *J. Mol. Catal.* **4**, 49 (1978).

53. Z. Karpinski and T. Kóscieliski, *J. Catal.* **56**, 430 (1979).
54. C.H. Bartholomew and M. Boudart, *J. Catal.* **25**, 173 (1972).
55. M. Boudart, A.W. Aldag, L.D. Ptak, and J.E. Benson, *J. Catal.* **11**, 35 (1968).
56. R.A. Dalla Betta and M. Boudart, *Proc. 5th Int. Congr. Catal.*, Miami, Paper 96, p. 1329(1972).
57. S. Fuentes and F. Figueras, *J. Catal.* **54**, 397 (1978).
58. S. Fuentes and F. Figueras, *Faraday Trans.* **74**, 174(1978).
59. J.K.A. Clarke and J.F. Taylor, *Faraday Trans.* **72**, 917 (1976).
60. A.N. Mitrofanova, V.S. Boronin, and O.M. Poltorak, *Russ. J. Phys. Chem.* **46**, 32 (1972), and references cited therein.
61. R. Burch, *J. Catal.* **58**, 220(1979).
62. V. Ponec and W.M.H. Sachtler, *Proc. 5th Int. Congr. Catal.*, Miami, paper 43, p. 645(1972).
63. J.K.A. Clarke T. Manning, and T. Baird, *J. Catal.* **54**, 230(1978).
64. A. O Cinneide and F.G. Gault. *J. Catal.* **37**, 311(1975).
65. T.J. Plunkett and J.K.A. Clarke, *J. Catal.* **35**, 330(1974).
66. E. Santacesaria, D. Gelosa, S. Carra and T. Adami, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **17**, 68 (1978).
67. H.C. DeJongste, F.J. Kuijers, and V. Ponec, *Proc. 6th Int. Congr. Catal.*, London, 1976, p. 915.
68. J.R. Anderson and Y. Shimoyama, *Proc, 5th Int. Congr. Catal.*, Miami, paper 47, p. 695 (1972).
69. Z. Karpinski and J.K.A. Clarke, *Faraday Trans.* **71**, 2310 (1975).
70. A. fárkány, I. Guzzi, and T. Tétényi, *J. Catal.* **39**, 181 (1975).
71. Y.L. Lam and J.H. Sinfelt, *J. Catal.* **42**, 319 (1976).

72. W. D. Gillespie and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, to be Published (1981).
73. A. Roberti, V. Ponc, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **28**, 381 (1973).
74. J. R. Anderson and D. E. Mainwaring, *J. Catal.* **35**, 162 (1974).
75. J. H. Sinfelt, H. Hurwitz, and J. C. Rohrer, *J. Catal.* **1**, 481 (1962).
76. J. G. Brandenberger, W. L. Callender, and W. K. Meerbott, *J. Catal.* **42**, 282 (1976).
77. C. Corolleur, F. G. Gault, and L. Beránek, *React. Kinet. Catal. Lett.* **5**, 459 (1976).
78. H. Kubicka, *J. Catal.* **12**, 223 (1968).
79. J. L. Carter, J. A. Cusumano, and J. H. Sinfelt, *J. Catal.* **20**, 223 (1971).
80. A. V. Sklyarov, O. V. Kyrlov, and G. Keulks, *Kinet. Katal.* **18**, 1213 (1977).
81. D. G. Grenoble, *J. Catal.* **56**, 32 (1979).
82. V. N. Mozhaiko, G. L. Rabinovich, G. N. Maslyanskii, and L. P. Erdyakova, *Neftekhimiya* **15**, 95 (1975).
83. K. Kochloefl, *Proc. 6th Int. Congr. Catal., Lond.*, 1122 (1976).
84. G. Lietz and J. Völter, *J. Catal.* **45**, 121 (1976).
85. G. Marie, G. Plouid, J. C. Prudhomme, and F. G. Gault, *J. Catal.* **4**, 556 (1967).
86. O. Beek, *Rev. Mod. Phys.* **17**, 61 (1945), and references cited therein.
87. J. S. Campbell and P. H. Emmett, *J. Catal.* **7**, 252 (1967).
88. I. Yasumori, H. Shinohara, and Y. Inoue, *Proc. 5th Int. Congr. Catal., Miami*, paper 52, p. 771 (1972).
89. G. Dalmai-Imelik and J. Massardier, *Proc. 6th Int. Congr. Catal. Lond.*, 90 (1976).

90. J. C. Schlatter and M. Boudart, *J. Catal.*, **24**, 482(1972).
91. A. Frackiewicz and Z. Karpinski, *Proc. 5th Int. Congr. Catal., Miami*, paper **42**, p. 635(1972).
92. R. E. Cunningham and A. T. Gwathmey, *Adv. Catal.* **9**, 25 (1975).
93. P. Pareja. A. Amariglio, and H. Amariglio, *J. Catal.* **36**, 379(1975).
94. P. Pareja. A. Amariglio, and H. Amariglio, *React. Kinet. Catal Lett.* **4**, 459(1976).
95. R. L. Moss. D. Pope. and H. R. Gibbens, *J. Catal.* **46**, 204 (1977).
96. V. B. Kazanskii and V. P. Strunin, *Kinet Katal* **1**, 553 (1960).
97. J. H. Sinfelt and P. J. Lucchesi, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3365(1963).
98. J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.* **68**, 856 (1964).
99. T. A. Dorling. M. J. Eastlake, and R. L. Moss, *J. Catal.* **14**, 23 (1969).
100. S. M. Davis and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **65**, 78 (1980).
101. P. Chatoransky, Jr., and W. L. Kranich. *J. Catal.* **21**, 1 (1971).
102. P. A. Sermon, G. C. Bond, and P. B. Wells, *Faraday Trans.* **75**, 2885(1979).
103. R. A. Ross, G. D. Martin. and W. G. Cook, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **14**, 151(1975).
104. G. D. Lyubarskii, L. I. Ivanovskaya, and G. G. Isaeva, *Kinet. Katal.* **1**, 235 (1960).
105. J. W. E. Coenen, R. Z. C. Van Meerten, and H. Th. Rijnten, *Proc. 5th Int. Congr. Catal., Miami, 1972*, paper **45**, p. 671.
106. R. Z. C. Van Meerten, A. C. M. Verhaak, and J. W. E. Coenen, *J. Catal.* **44**, 217(1976).
107. G. D. Lyubarskii, L. I. Ivanovskaya, G. L. Isaeva. D. I.

- Lanier, and N. M. Kogan, *Kinet. Katal.* **1**, 358(1960).
108. G. M. Dixon and K. Singh, *Faraday Trans.* **65**, 1129(1969).
109. P. Gallezot, V. Datka, J. Massardier, M. Primet, and B Imelik, *Proc. 6th Int. Congr. Catal., Lond.*, 696(1976).
110. J. M Bassett, G. Dalmai-Imelik. M. Primet, and R. Mutin, *J. Catal.* **37**, 22(1975).
111. T. A. Dorling and R. L. Moss, *J. Catal.* **5**, 111(1966).
112. W. F. Taylor, *J. Catal.* **9**, 99(1967).
113. P. C. Aben, J. C. Platteeuw, and B Southamer, *Proc. 4th Int. Congr. Catal., Moscow, 1968*, paper 31.
114. M. S. Borisova, V. A. Dzisko. and Yu. O. Bulgakova, *Kinet, Katal.* **12**, 344(1971).
115. R. Z. C. Van Meerten and J. W. E. Coenen. *J. Catal.* **37**, 37 (1975).
116. W. F. Taylor and H. K. Staffin, *Faraday Trans.* **63**, 2309 (1967).
117. R. L. Moss, D. Pope, B. J. Davis, and D. H. Edwards, *J. Catal.* **58**, 206(1979).
118. A. O. Cinneide and J. K. A. Clarke. *J. Catal.* **26**, 233 (1972).
119. A. V. Ramaswamy, P. Ratnasamy. S. Sivasanker, and A. J. Leonard, *Proc. 6th Int. Congr. Catal., Lond.*, 855(1976).
120. A. Compero, M. Ruiz, and R. Gómez, *React. Kinet. Catal Lett.* **5**, 177(1976).
121. Yu. S. Snagovskii, G. D. Lyubarskii, and G. M. Ostrovskii, *Kinet. Katal.* **7**, 232(1964).
122. P. Van Der Plank and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **12**, 35 (1968).
123. B. Coughlan, S. Narayanan, W. A. McCann, and W. M. Carroll. *J. Catal.* **49**, 97(1977).
124. R. Cómez, S. Fuentes, F. J. Fernández del Valle, A. Campero, and J. M. Ferreira, *J. Catal.* **38**, 47(1975).

125. M. A. Vannice and W. C. Neikam, *J. Catal.* **23**, 401(1971).
126. K. M. Sancier, *J. Catal.* **23**, 404, (1971).
127. R. Maurel, G. Leclercq, and J. Barbier, *J. Catal.* **37**, 324 (1975).
128. R. Ratnasamy, *J. Catal.* **31**, 466(1973).
129. G. N. Maslyanskii, B. B. Zharkoy, and A. Z. Rubinov, *Kinet. Katal.* **12**, 699(1971).
130. N. R. Bursian, S. B. Kogan, N. M. Dvorova, L. P. Erdyakova, I. A. Korchagina, and N. K. Volnykhina, *Kinet. Katal.* **18**, 197(1977).
131. Yu. J. Ermakov, B. N. Kuznetsov, Yu. A. Ryndin, and V. K. Duplyakin, *Kinet. Katal.* **15**, 978(1974).
132. C. P. Khulbe and R. S. Mann, *Proc. 6th Int. Congr. Catal., Lond.*, 447(1976).
133. H. G. Rushford and D. A. Whan, *Faraday Trans.* **67**, 3377 (1971).
134. R. L. Burwell Jr., H. H. Kung, and R. J. Pellet, *Proc. 6th Int. Congr. Catal., Lond.*, 108(1976).
135. E. E. Gonzo and M. Boudart, *J. Catal.* **52**, 462(1978).
136. V. I. Garanin, U. M. Kurkchi, and Kh. M. Minachev, *Kinet. Katal.* **9**, 889(1968).
137. E. Segal, R. J. Madon, and M. Boudart, *J. Catal.* **52**, 45 (1978).
138. R. Maatman, W. Ribbens, and B. Vonk, *J. Catal.* **31**, 384 (1973).
139. J. Haro, R. Gómez, and J. M. Ferreira, *J. Catal.* **45**, 326 (1976).
140. R. w. Maatman, P. Mahaffy, P. Hoekstra, and C. Addink, *J. Catal.* **23**, 105(1971).
141. M. Kraft and H. Spindler, *Proc. 4th Int. Congr. Catal., Moscow*, paper 69(1968).
142. N. M. Zaidman, V. A. Dzis'ko, A. P. Karnaukhov, N. P.

- Krasilenko, N. G. Koroleva, and G. P. Vishnyakova, *Kinet. Katal.* **9**, 709 (1968).
143. J. A. Cusumano, G. W. Debinski, and J. H. Sinfelt, *J. Catal.* **5**, 471 (1966).
 144. I. Horescu and A. P. Rudenko, *Russ. J. Phys. Chem.* **44**, 1601 (1970).
 145. F. Figueras, B. Menciaer, L. DeMorgues, C. Naccache, and Y. Trambouze, *J. Catal.* **19**, 315 (1970).
 146. P. Biloen, F. M. Dautzenberg, and W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **50**, 77 (1977).
 147. N. Nakamura, M. Yamoda, and A. Amano, *J. Catal.* **39**, 125 (1975).
 148. F. M. Dautzenberg and J. C. Platteuw, *J. Catal.* **19**, 41 (1970).
 149. J. K. A. Clarke, E. McMahon, and A. D. O'Conneide, *Proc. 5th Int. Congr. Catal., Miami*, paper 46, p. 685 (1972).
 150. U. M. Kurkchi, V. I. Garanin, and Kh. M. Minachev, *Kinet. Katal.* **9**, 472 (1968).

(吴通好 译)

第九章 烃类在铂上的转化

§ 9.1 引言

铂是具有多种用途的最万能的复相金属催化剂之一。在还原条件下(氢过量时),用铂可将脂肪直链炔转化成芳香族分子(脱氢环化)和支链分子(异构化);而且在化学工业和石油精制工业中的加氢作用^[1]中大规模地使用铂。铂还是生产化肥的重要步骤氨氧化的氧化催化剂^[2]。在控制汽车尾气排气方面,铂是一氧化碳和未燃烧烃的氧化催化剂^[3]。在电化学电池中,铂也许应用最广并且对催化剂反应来说是最活泼的电极^[4]。铂在氧化和还原两种情况下所表现的化学稳定性使得它在许多应用中成为理想的催化剂。在南非和苏联开采的铂几乎都和铑共存(铑是作为铂矿的杂质而存在的),由于很稀少,价格昂贵。所以它的再生和回收必定是使用这种金属的工艺过程的重要组成部分。

因此,在原子水平上对铂的催化活性进行详细研究和了解,是什么原因使铂这种金属可作为万能的催化剂,以及用适当方法制备的铂对一些重要的催化转化有那么高的选择性,是颇为重要的。一旦催化活性的原理被揭示出来,那么对这种金属的利用就可能更经济,或许能发现一些方法合成新催化剂体系,以代替这个极好然而却是稀缺的催化剂。

我们来讨论一下关于烃类转化反应过程中,在还原条件下对铂表面进行原子水平的研究。在此情况,H—H,C—H和C—C键的断裂是基本过程。图9.1列出了各类烃有关的转化情况。脱氢

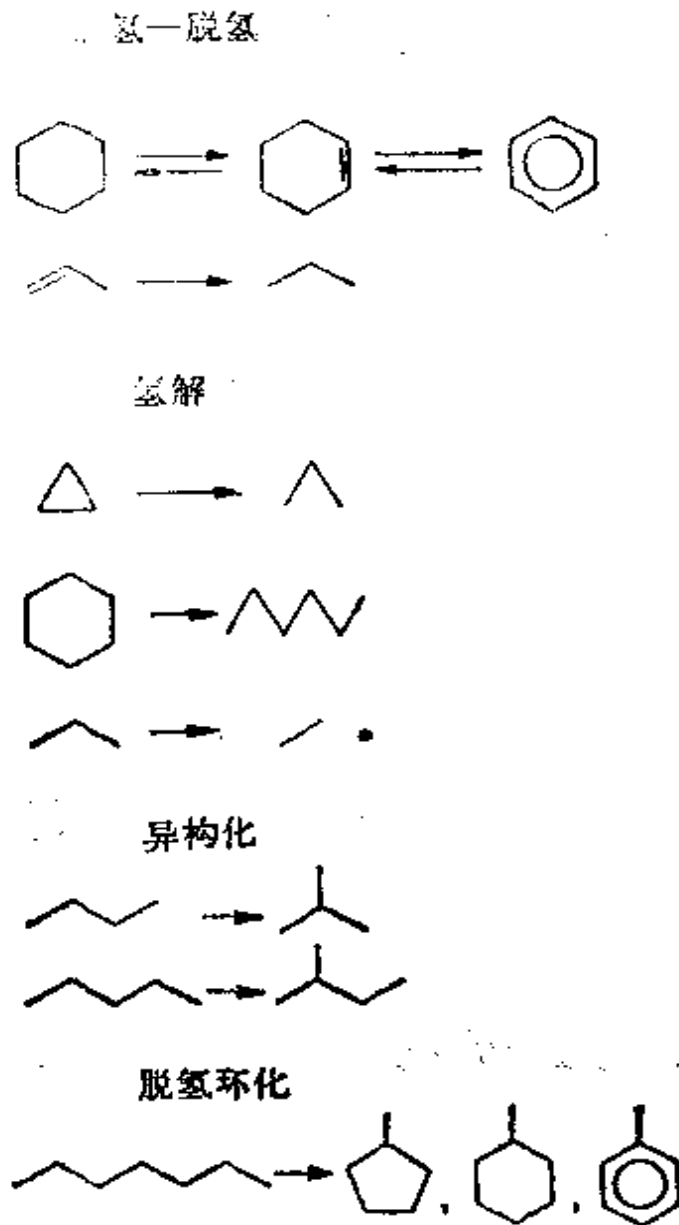


图 9.1 在铂催化剂表面上几种竞争的烃类反应

只涉及 C—H 键的断裂，而氢解则以 C—C 键断裂为条件。脱氢环化必须包括脱氢和环闭合的复杂过程。

图 9.1 所列的是几个用铂催化的反应。这些较简单的加氢和脱氢反应，在普通的化学工艺中通常使用的条件(400 到 600 K, 反应物及过量氢为几个大气压)下，转换频率在 0.1 到 10 秒⁻¹ 范围^[5]。然而，铂真是做为一个卓越的催化剂而受到重视，铂可以用于

比较复杂的脱氢环化反应(例如由正庚烷生成甲苯)和异构化反应(例如由正庚烷生成二甲基丁烷)。这些反应在类似的更容易进行的实验条件下,其转换频率大约为 $10^{-4} \sim 10^{-2}$ 秒^[6]。以分子水平研究铂催化的烃类反应的关键问题之一是研究这种金属如何有选择性地催化复杂的、低转换频率的反应,而阻止较简单的脱氢和加氢反应以及较慢的、但不想要的氢解反应。这种研究是在用适当方法制备铂催化剂之后而在其与反应混合物接触之前进行的。Boudart 等人^[7]报导了新季戊烷异构化(反应)的选择性,与它在经过高温(900°C)预处理的耐载型铂催化剂上进行的氢解反应的选择性相比,增加了 27 倍。当制备方法不同时,铂同样可以作为某种极好的和富有选择性的氢解或脱氢催化剂^[1]。由于在氧气中热处理使铂表面上沉积了部分单层的强结合的氧,这种方法可以使正庚烷或其它烷炔氢解作用的速率增加 10 倍或更多^[8]。一些系统的研究已经对复杂的异构化反应和脱氢环化反应的反应途径提出了建议^[9]。Anderson 和 Avery^[10]已经研究了正丁烷、异丁烷、新季戊烷、异戊烷在蒸发形成的铂薄膜上的反应。他们所报导的证据表明了吸附分子和金属表面间多重键的重要性。他们认为有双吸附和三吸附的中间物;由键位移而产生的分子内重排是导致异构体形成的原因^[11]。(Csicsery 和 Burnett^[12]认为异构化和脱氢环化都涉及环中间物的形成。其它几个研究组^[9,13-15]也得出了同样的结论。普遍认为存在 C₆ 环中间物是必要的。图 9.2 示出正庚烷异构化的不同途径,可见都包括环中间物。环己烷中间物脱氢形成了芳香族分子,而开环的氢解反应则形成了正庚烷异构体。

某些研究者发现键位移机理占优势的证据时,其它一些研究者则建议仅仅是环开机理起作用,尽管如此,他们似乎都同意异构化和脱氢环化反应是结构敏感的。也就是说,这些反应的速率和选择性随着催化剂的粒度大小而明显变化。Boudart 已对这些行

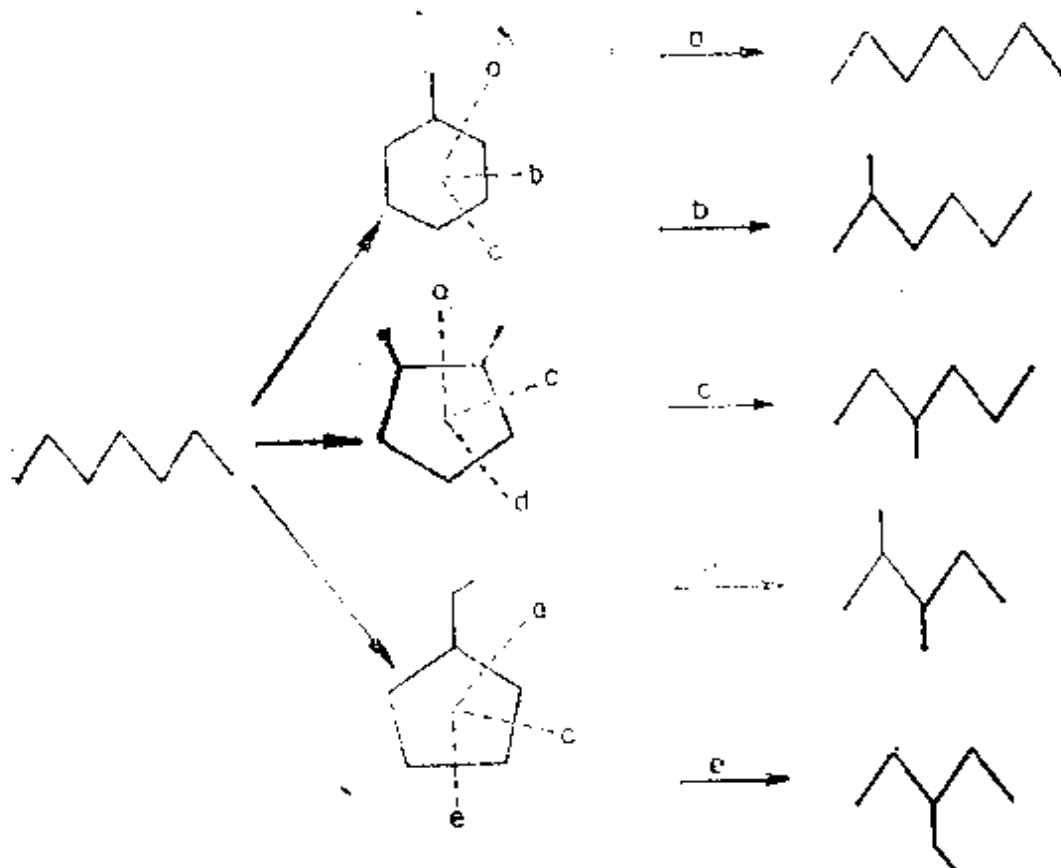


图 9.2 正庚烷经五元环或六元环中间物异构化的可能的反应途径

为加以分类^[16], 近来 Monogne 和 Katzer^[17]以及 Blakely 和 Somorjai^[18]又更精心进行了分类。Boudart 的分类是把反应分成两组。在第一组反应比速依赖于催化剂平均粒度的大小; 在第二组反应比速与催化剂平均粒度的大小无关。金属平均粒度大小的变化一般是伴有催化剂的结块并意味着金属颗粒表面结构的变化, 尽管还不知道是如何变化的。

除了刚刚描述过的异构化反应外, 也对许多其它反应进行了分类。环己烷脱氢^[19]和苯加氢^[20]反应与以多晶箔形式存在于附载型催化剂上的金属粒度的大小无关。在附载型催化剂^[21]和单晶这两种催化剂上^[22], 环丙烷加氢生成丙烷的反应是结构不敏感的反应。发现在高压时, 在附载型催化剂上氢-重氢交换反应是结构不敏感的, 但是 Bernasek 和 Somorjai 发现这个反应在单晶催

化剂上于低压时^[23]是结构敏感的。可能所有的结构不敏感的反应都通过一个结构敏感的步骤，但是该敏感步骤在其实验条件下不是速率的控制步骤。

这些宏观反应速率及选择性的研究对于了解铂对烃类催化作用的重要特征是很有价值的。速率的敏感性和产物分布都与催化剂表面结构有关。也已揭示了^[24]添加物如氧对反应机理影响的重要性。

催化剂的失活和再生是研究催化作用的一个重要方面。一套使用分散的铂催化剂进行脱氢环化和异构化反应的典型的催化重整设备，可装浸渍约1000磅适当制备的铂或双金属(Pt-Re, Pt-Sn等)的催化剂颗粒20万磅。当催化剂开始失活时(从转化速率的降低可以看出)，则一定要增加反应器的温度以保持其反应速率。增加温度也会增加失活过程的速率，并最终导致催化剂的完全失活，这主要是因为积碳或输入反应物中杂质的沉积。为此，必须利用氧化作用加热处理催化剂，然后还原使催化剂再生。在全部化学过程中，为避免频繁和高耗地更换催化剂床层，最根本的是保持催化剂的活性表面结构和大的表面积。因此，金属颗粒生长和重新分散的动力学是催化领域中的热门研究课题^[25]。

在过去的十年中，为了识别H—H、C—H、C—C键断裂反应发生的活性位置，我们在不同原子结构的单晶铂表面上研究了儿种炔类反应^[26]。这些反应包括：H₂和D₂交换反应；环己烷脱氢和氢解反应；环己烯的脱氢、加氢和氢解反应；以及正庚烷的脱氢环化和氢解反应。这些反应是在低压(总压<10⁻⁴torr)和高压(>10torr)两种情况下进行的。低压时，初始速率和产物分布具有清洁金属表面上初速及产物分布的特征；高压时，几秒钟之内表面就被一个近于单层的含碳沉积物所覆盖，所以反应速率和产物分布具有被覆盖的铂表面的特征。

从这些研究得到了几个重要的发现。其一是可以识别H—H、C—H和C—C键断裂反应的活性位置：原子台阶及组结。此外，我们也发现活性含碳单层沉积物的重要性，这些在铂表面上形成的沉积物可控制烃类转化反应的选择性。并且发现氧和氯之类的添加物与表面的不规则性台阶和组结一起对导致反应的选择性也是要紧的。铂就是因此而著称^[27]。这些研究的结果便展现出一幅工作状态时铂催化剂原子水平的图象。因此，也就可识别以铂作为催化剂的催化作用中起关键作用的两个重要因素：^[28]

1. 表面的不规则性，台阶和组结，对H—H、C—H和C—C键的断裂有很好的活性。利用精心制备的表面或杂质的封闭作用导致失活都能够显著地改变烃类转化反应的选择性。

2. 由于催化剂的预处理（如用氧或氯）或从反应混合物沉积（含碳层）而导致的，存在于催化剂表面上的添加物，是影响工作的铂催化剂选择性和活性的基本化学组成。添加物也可以引起结构的重构，因而强烈地改变催化剂的行为。

§ 9.2 具有不同催化活性的洁净单晶铂表面的结构

有三种类型容易区别化学活性的铂表面。如图9.3所示：低密勒指数Pt(111)面与平台上表面原子数(1.5×10^{15} 原子/平方厘米)相比具有很低的表面缺陷密度；高密勒指数晶面，如Pt(557)和Pt(679)晶面，其特征是具有稳定的台阶结构，表面原子数的10%到40%定位于单原子高的台阶上；Pt(679)晶面，除了高的台阶密度外，在台阶上还有高组结密度。这些就是甚至比台阶原子活性位置配位数更低的活性位置。

可以用切割相对于(111)或(100)低密勒指数晶面有明确取向的单晶，制备具有不同平台宽度和在台阶上具有不同组结密度的表面。这些高密勒指数表面的结构和制备在第3章中已详细讨论

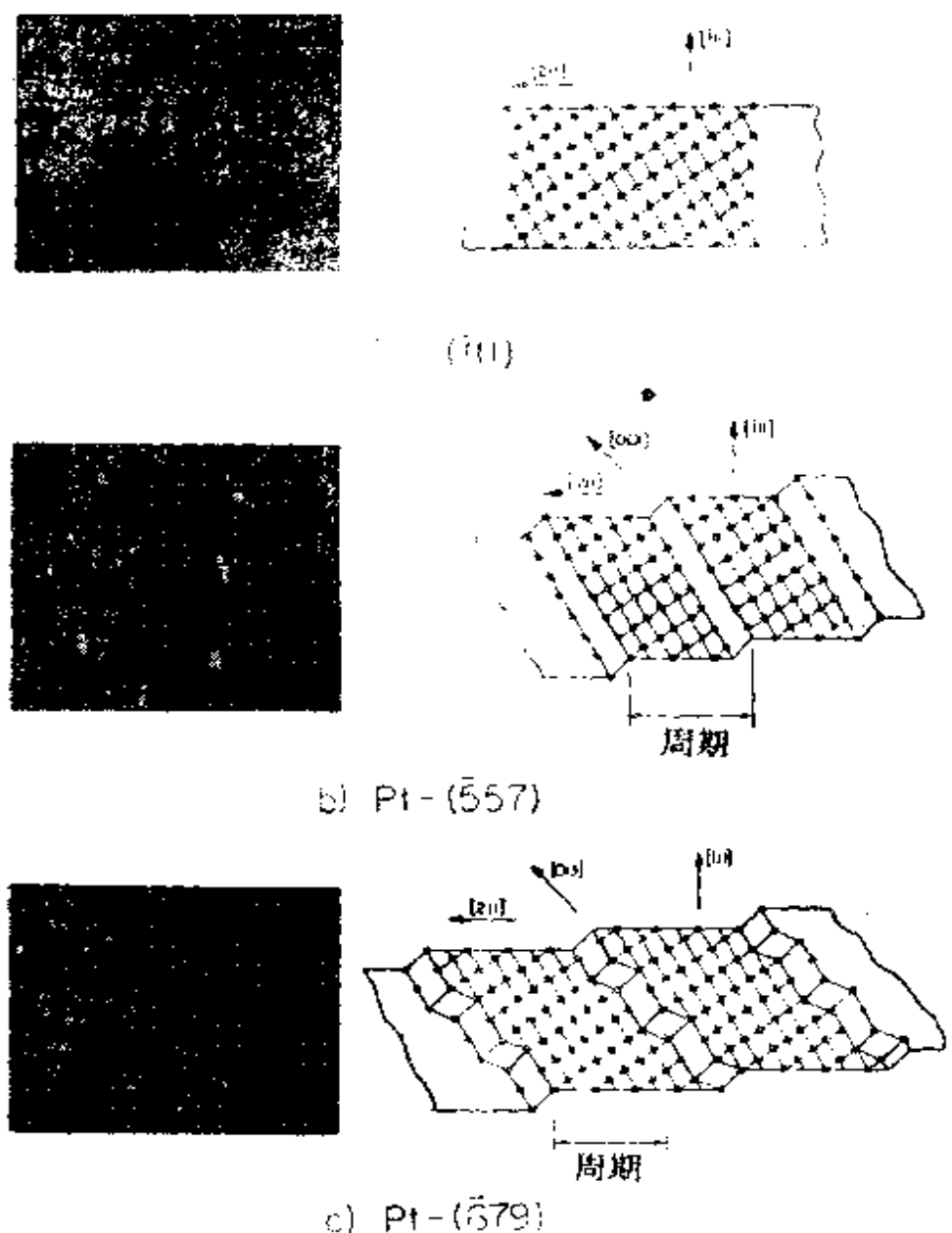


图 9.3 单晶铂表面构型的低能电子衍射谱图和图象: a) 缺陷数少于 10^2 个/ cm^2 的 $\text{Pt}(111)$ 面; b) 平均间隔为六个原子的台阶, 含有 2.5×10^{14} 台阶原子/ cm^2 的 $\text{Pt}(557)$ 晶面; c) 平均间隔为 7 个原子的台阶和平均间隔为 3 个原子的组结, 含 2.3×10^{14} 台阶原子/ cm^2 和 7×10^{14} 组结原子/ cm^2 的 $\text{Pt}(579)$ 晶面

过。只要台阶结构是周期的就可用低能电子衍射测定平台的宽度和台阶的高度。

§ 9.3 烃类反应过程中洁净铂表面结构敏感的失活作用

从洁净的铂晶面入手,在低压时($10^{-3} \sim 10^{-4}$ torr)可以研究几种烃类的催化反应。图 9.4 表示在平坦的(111)面,台阶表面和组

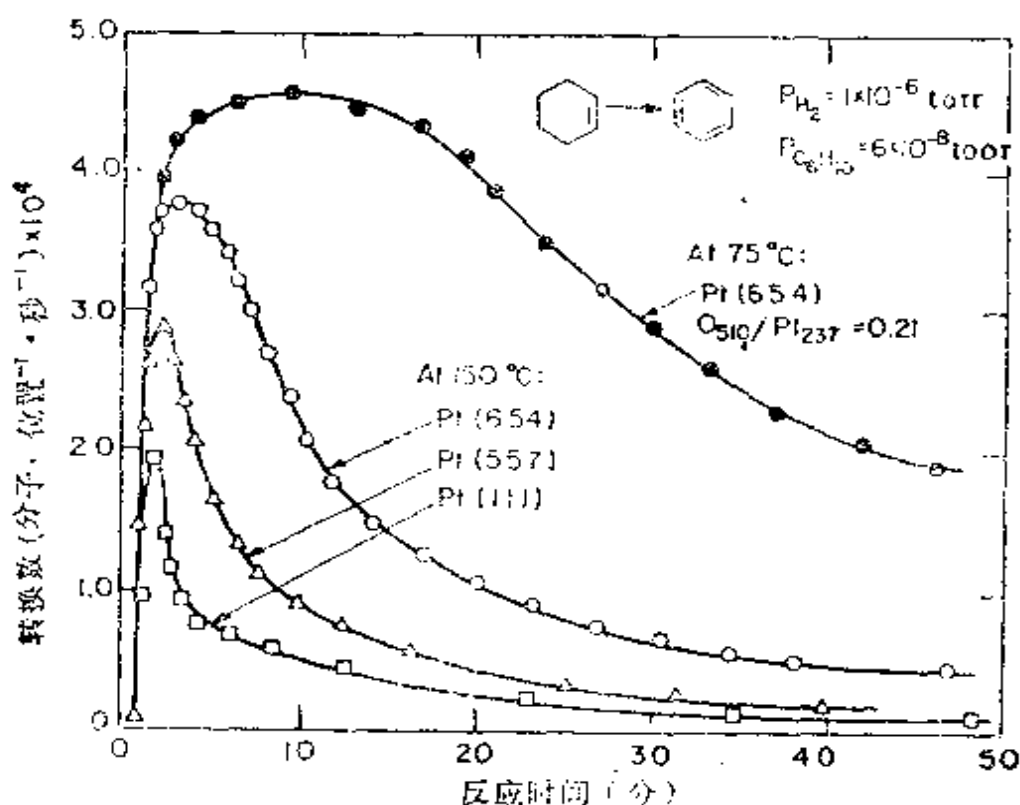


图 9.4 在定压(6×10^{-8} torr 的烷烃和 1×10^{-6} torr 的氢) 环己烯脱氢生成苯的过程中与时间有关的中毒行为。表面结构和温度以及表面氧的存在等效应均已示出

结表面上环己烯脱氢转换数对反应时间的作图。速率随时间而增加并达到极大值,然后当失活开始则速率下降。失活速率最快的是(111)晶面,其次是台阶表面,最缓慢的是组结表面[即(111) > 阶梯 > 组结]。有意思的是组结表面不仅仅中毒最慢,而且最活泼。实际上,活性的变化遵守一种相反的趋势,对在洁净表面上的这个反应来说,其活性的顺序为组结 > 台阶 > (111)面。

在低压时催化剂失活的原因是含碳沉积物覆盖在全部三个晶面上,这可以用俄歇电子能谱(AES)来监测。其结果示于图 9.5,

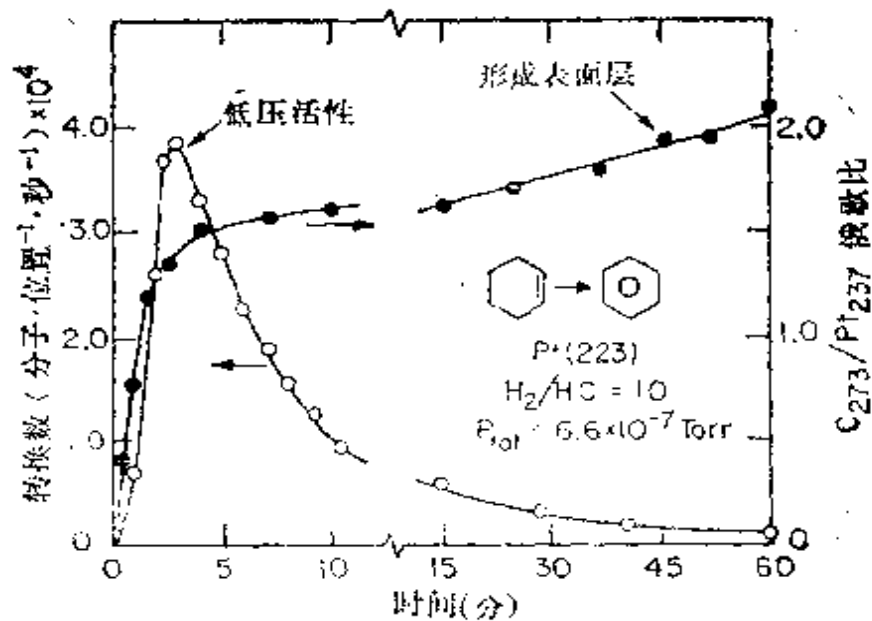


图 9.5 在 150°C 低压时环己烯于 Pt(223) 上的脱氢速率与同时累积的不可逆化学吸附表面积碳比较, 与单层覆盖相对应的 $\text{C}_{273}/\text{Pt}_{237}$ 比率为 2.85

图中从反应速率和碳与铂的俄歇峰比, 分别对时间作图。可清楚地看到当含碳沉积物占单层表面的 5% 以上时, 则可与铂表面的迅速失活关联。

为什么最活泼的组结铂表面中毒速率最慢, 而最不活泼的 Pt(111) 晶面中毒速率最快? 这好象是氢与钮结和台阶活性位置的结合要比与平台活性位置的结合更强。这可由氢从具有不同表面结构的洁净铂表面的热脱附谱(图 6.2) 加以证实。对 Pt(111) 晶面在近 700 K 处有一个热脱附峰; 而台阶的铂表面, 则有两个脱附峰, 其中一个峰出现的温度比 Pt(111) 晶面的那个热脱附峰的温度高。对组结表面则有三个热脱附峰, 其中之一的脱附温度是最高的, 它比任何铂表面的脱附峰都高。

组结的铂表面同氢键合以及保留氢的能力强, 似乎减慢了由于碳沉积引起的活作用。不能与氢结合那么强的其它表面则中毒就更快。因为含碳沉积物在不同的铂晶面上成核和生长的速度不

同，对于失活的结构敏感性也可能还有其它与含碳沉积物结构有关的原因。关于碳沉积物的结构和成键，目前正在进行深入的研究。

§ 9.4 洁净铂晶面上H—H、C—H 和 C—C 键断裂的结构敏感性

在化学活性方面，表面结构重要性的一个突出证明来自于分子束表面散射的研究^[30]。将含有 H₂ 和 D₂ 混合物的分子束对准铂单晶的台阶表面，可以看出形成 HD 的几率明显的依赖于台阶相对于入射束的取向，如图 7.13 所示。在各种各样的反应条件下，当入射角随晶体旋转而变化时，HD 生成速率降低 50% (曲线 A)。当射束射在台阶的开边缘(open edge)时，反应几率最高；而当台阶的底部遮蔽时，则反应几率最低。当 H₂—D₂ 混合射束平行于台阶，在所有的晶体旋转角度入射时，HD 的生成速率与入射角无关(曲线 B)。这些结果和简单的计算表明，铂台阶和平台之间的地方，对氢分子解离吸附的活性大约是平台铂原子活性的 7 倍。

对分子束散射数据^[31]的详细动力学分析揭示了平台的铂表面上，台阶和平台原子活性位置上活性不同的原因。氢的解离吸附看来是在 Pt (111) 表面上的一个活化过程，其势垒是 0.5 到 1.5 kcal/mol。另一方面，氢在铂台阶表面上的原子化不需要活化能。这仅仅说明这两种表面位置有不同的反应几率。

尽管氢分子在台阶面上解离的几率明显地高于 Pt(111)面，但在解离发生以后，在台阶和低密勒指数的这两种铂表面上 HD 生成的动力学和机理却是相同的。

H 和 D 原子在这两种表面上复合生成 HD 遵循平行反应机理，在 25~800C° 的整个温度范围内并有一支化(branch)反应。在台阶表面上此支化反应的活化能 $E_1 = 13.0 \text{ kcal/mol}$ ，准一级反

应的指数前因子 $A = 8 \times 10^4 \text{秒}^{-1}$; 在 Pt(111) 面上, 则 $E_1 = 15.6 \text{ kcal/mol}$ 和 $A_1 = 2.7 \times 10^5 \text{秒}^{-1}$ 。

在 300C° 以上, 观测到了第二个支化反应, 但在这两个晶体的任何一个晶体都不能确定其唯一的准一级反应的指数前因子和活化能的数值。低于 300C° 时, 出现了与第一支化反应串连的第三个过程。因此, 在低压时, 用分子束技术研究 $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交换机理是相当复杂的, 并肯定是结构敏感的。因为反应机理随覆盖度而变化。在较高压力下得到的是氢的表面覆盖度高时, 结构敏感性会消失。

现在, 我们集中讨论在铂表面上那些不规则性, 台阶和组结对 C—H 和 C—C 键断裂的反应活性。为此, 我们改变台阶和组结密度, 监测了只涉及 C—H 键断裂的环己烷和环己烯的脱氢反应。同时, 也监测了环己烷氢解生成正-己烷的反应^[18]。后一反应涉及 C—C 键的断裂。通过测定苯对正-己烯的比率, 可以分别找出在某一给定表面上 C—H 键和 C—C 键断裂的效率。

在所有这些低压研究中^[18,32] 测定和报导的最佳速率都是在催化剂开始失活之前所得到的。因此, 所报导的这些反应活性是洁净铂表面上的特性。

图 9.6 和图 9.7 表示的是具有不同台阶浓度的一系列铂表面上脱氢和氢解反应的研究结果。应该注意到, 环己烯在低压时的脱氢速率比环己烷的加氢速率约快两个数量级^[18,32]。如图 9.6 A 所示, 环己烯的脱氢速率随台阶密度增加而增加。这就证明了这些台阶对断裂这些分子中的 C—H 键确是活性的。从我们以前对 $\text{H}_2\text{-D}_2$ 交换研究中知道, 台阶表面对断裂 H—H 键也是活性的。在图 9.6 B 中, 可见组结密度是可变化的, 而台阶密度是恒定的。^[18,32] 尽管脱氢速率也许有一点小的增加, 但是其结果并不能确定, 因为数据太分散了。然而, 图 9.7 却揭示了台阶和组结表面之

间在化学性质上的重要区别。环己烷的脱氢与台阶密度无关。这个反应与环己烯脱氢相比是缓慢的，是结构不敏感的。随着台阶密度增加而缓慢增加的氢解反应的程度是可以检测到的。但在组结表面上，氢解反应的速率比在台阶表面上的速率大一个数量级。比较图 9.7 A 和 B 中的氢解速率对组结浓度作图的斜率，可以清楚地看出组结密度改变 3 倍时氢解速率增加一个数量级。事实上我们能得出结论：台阶表面残余的氢解活性大概是在台阶上受热而

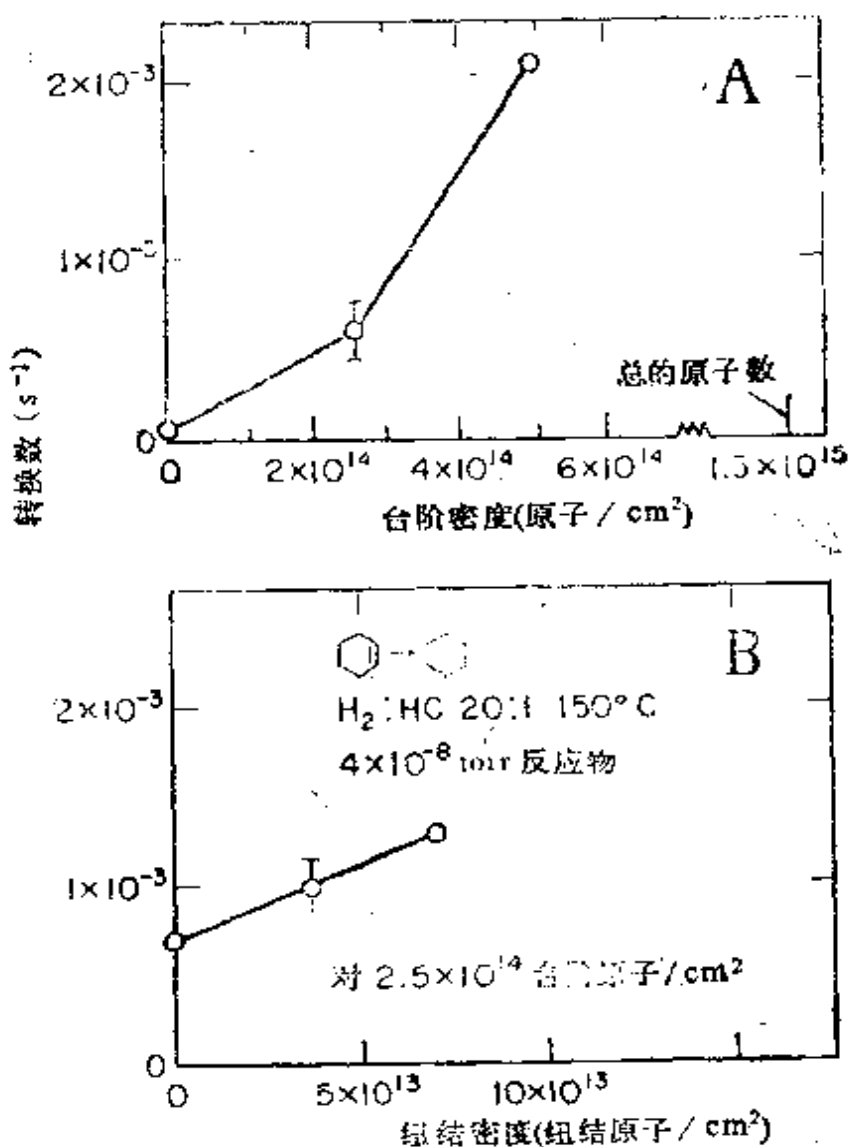


图 9.6 环己烯脱氢得苯作为台阶密度(A)的函数，
作为组结密度(B)的函数

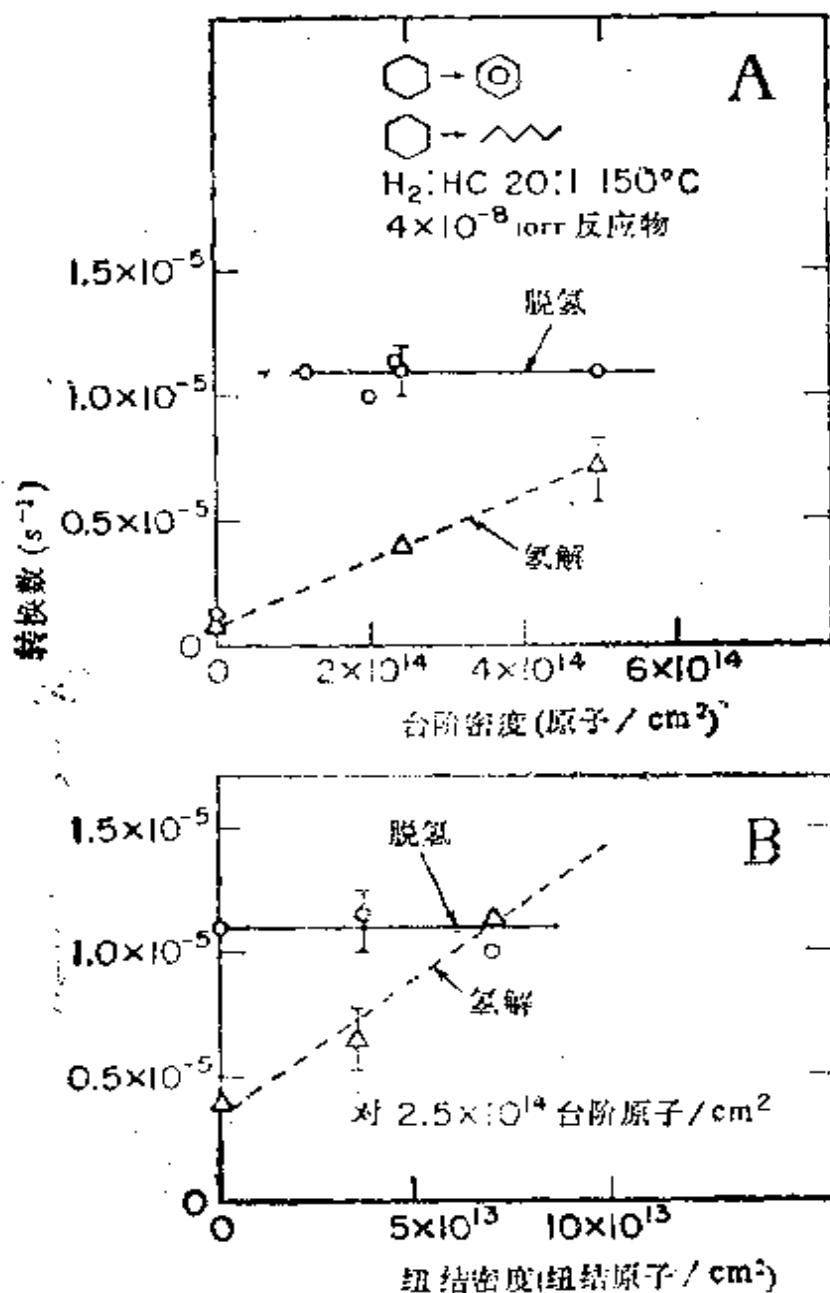
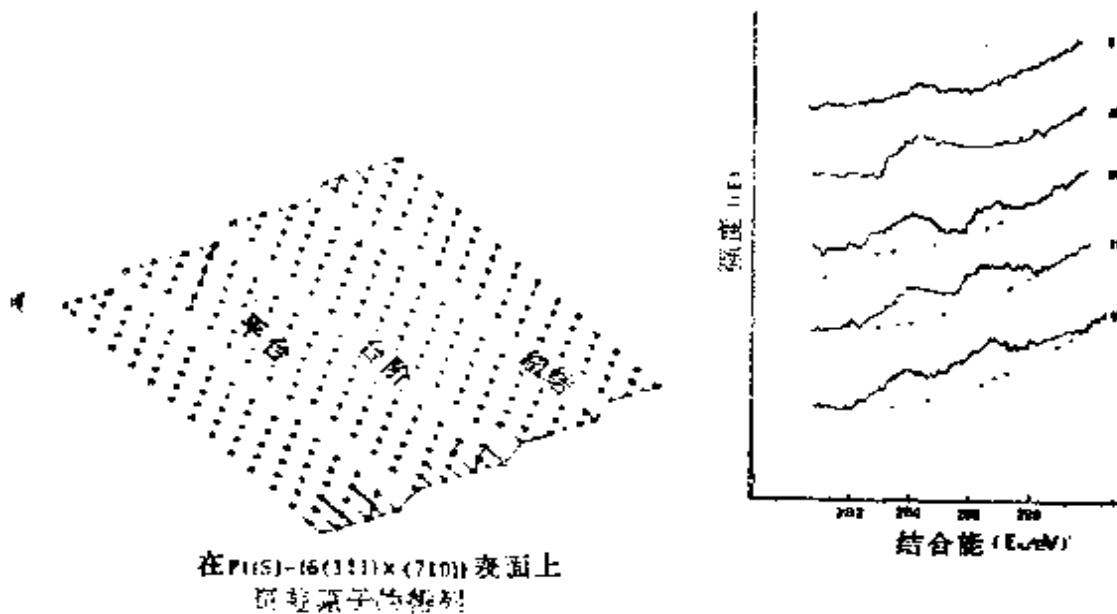


图 9.7 环己烷脱氢得苯和氢解得正-己烷(A)作为台阶密度函数；
(B) 当台阶密度恒定在 $2.0 \times 10^{14}/cm^2$ 时，作为纽结密度的函数

产生纽结引起的。看来台阶对断裂 H—H 和 C—H 键是活性的，而纽结除了对断裂 C—H 和 H—H 键是活性的，对断裂 C—C 键也是活性的。在铂表面上存在两种可以区分的，不同结构的活性位置^[33]。

通过 CO 在铂组结表面上化学吸附的光电子能谱研究很好地证明了在铂上组结活性位置断裂强化学键的独特能力^[34]。低表面覆盖度时, CO 的表面浓度低于组结浓度, 仅可检测到对应于 C_{1s} 结合态的一个光电子峰。当 CO 覆盖度增加至 CO 表面浓度高于组结浓度时, 则还检测到对应于 CO 分子中碳的光电发射的第二个光电子峰。在不同的暴露量对于铂上所得到的能够提供 CO 光电子活性位置的能谱示于图 9.8。看来只要能够提供自由的组结活性位置, CO 就会解离。一旦所有的组结活性位置被碳覆盖时, (这些活性位置似乎是被封闭了), 又出现分子的 CO。众所周知, 实际上, 铂不能离解一氧化碳。这个小浓度的组结活性位置能够断裂很强的键(与 H—H, C—H 和 C—C 键相比), (离解能 ~256 kcal), 但若组结活性位置被封闭就没有活性了。



在 Pt(111)-[6(111) × (710)] 表面上
铂原子排列

图 9.8 Pt(s)-[6(111) × (710)]-CO 表面的 XPS 和 C(1s) 结合能(在 71.1eV 时对应于 Pt 4f 7/2); 清洁表面相继吸附 (i) 0.05L CO, (ii) 0.10L CO, (iii) 0.2L CO (iv) 2.0L CO 和 (v) 160L CO

常可发现, 在一种金属催化剂例如铂、铈或钨中加入少量的第二组份, 即非催化的金属组份, 则会迅速降低氢解(即断裂 C—C

键)活性, 而只稍微影响脱氢或异构化反应的活性。^[26,35] 做成合金的催化剂可增加催化剂的选择性, 这在许多工业催化剂体系中有着重要的应用。例如把铜加到钨中对这种金属催化剂脱氢和氢解活性的影响可参阅图 8.7。可见对环己烷脱氢没有影响, 而己烷的氢解速率由于加入少量的铜(20%原子)而显著减少。把少量的金加到铑和铂表面上也得到类似结果。第二种金属组份金或银加入到催化剂的表面上, 使氢解(作用)活性显著下降, 其原因是第二种金属组份极其有效地封闭了催化剂表面上使 C—C 断裂的组结活性位置。组结活性位置的表面浓度相当少, 每个单层不多于 5% 到 10%。当这些活性位置被封闭时, C—C 键断裂反应在很大程度上被削弱, 而由于有效活性表面积减少的不多, 所以对不发生 C—C 键断裂的其它反应的影响不大。

台阶原子结构可随晶面角和取向而改变。图 4.15 示出具有不同台阶结构的台阶表面。一种结构是由 (111) 取向的微晶面构成, 另一种结构是由 (100) 取向的微晶面构成。这些不同的台阶结构对键的断裂、结合, 或重排反应具有不同的化学活性, 它们迟早总会被探索和鉴别清楚的。同样, 制备的具有各种原子结构的组结表面也具有不同的化学活性, 对它们也尚须进一步探索。

§ 9.5 高压下单晶和分散铂催化剂对结构不敏感反应 ——环丙烷开环反应具有相同反应速率

在台阶的单晶铂表面和铂 (111) 晶面上研究了总压为 1 大气压时环丙烷的开环反应。^[22] 因为各个实验室在研究环丙烷开环反应时积累了大量数据和经验, 所以选环丙烷的氢解作为试验反应。在附载型铂催化剂上, 该反应的速率是相当高的, 甚至在室温下也如此。在低于 150°C 时, 只有一种产物丙烷生成, 因此便于分析。表 8.4 中, 总结了所得到的结果, 并把大气压下在台阶单晶铂

表面上所得到的结果与在附载型铂催化剂上所得到的结果作了比较。由此可见,对环丙烷氢解反应来说,台阶单晶铂表面的行为很象高分散的附载型的铂催化剂。此外,在 Pt(111)晶面上所进行的同样研究,发现其反应速率与在铂台阶晶面上的反应速率相同。这些观察结果支持了下面的论点,即精细的单晶表面可作为附载型的多晶金属催化剂的极好模型。他们也力图论证环丙烷氢解反应是属于 Boudart 分类中结构不敏感反应的一个例子。在单晶铂表面上,初始的反应比速(可重复性在 10% 以内),等于早期发表的该反应在分散铂催化剂上所得到的数值的两倍。除该反应的转换数外,所观测到的该反应的活化能与在各种铂表面上所观测到的十分相似,可以说符合得极好。

§ 9.6 可调变铂催化行为的添加物的作用

有两种类型的添加物在用铂和其它一些过渡金属的复相催化作用中起着重要的作用。^[27-28]第一种类型的添加物是在烃类反应时,在反应条件下(给定的压力和温度)通过反应混合物沉积在催化剂表面上。这是一种含碳的沉积物,它可逆或不可逆地被吸附在金属表面上。在氧化条件下,这种沉积物可以是一种氧化层。因为,催化表面反应发生在沉积物的顶部或者同此沉积物内的原子或分子进行交换,沉积物的化学行为是催化过程的一个主要部分。

第二种类型的添加物主要是对铂或其它过渡金属的催化活性能产生深远影响的添加物,它们是在反应以前,在制备催化剂过程中引入的。最常用的方法是用氧、氯预处理或者添加钾、铯及其它的强碱金属。这些添加物可以明显地影响催化剂的寿命、活性和选择性。在上述情况下添加物称为助剂,能使表面失活的、不希望出现的添加物称为催化剂毒物。

§ 9.6.1 含碳沉积物

图 9.5 示出碳在铂表面上的沉积作用随时间变化的情况。在研究反应过程中用 AES 可以容易地监测低压时 ($<10^{-4}$ torr) 和任何反应温度下, 碳在金属表面上的结构。反应物压力高时 (≥ 10 torr), 在催化的烃类反应通常所用的氢-烃混合物中, 数秒钟内就可生成单层的含碳沉积物。通过脱附或再加氢作用可以除去含碳沉积物, 但其过程与形成含碳沉积物有关的催化反应的转换率相比是很慢的。因此, 烃类反应可以发生在顶部或与这种含碳沉积物进行交换。图 9.9 是金属上的含碳沉积物的图示。这种表层

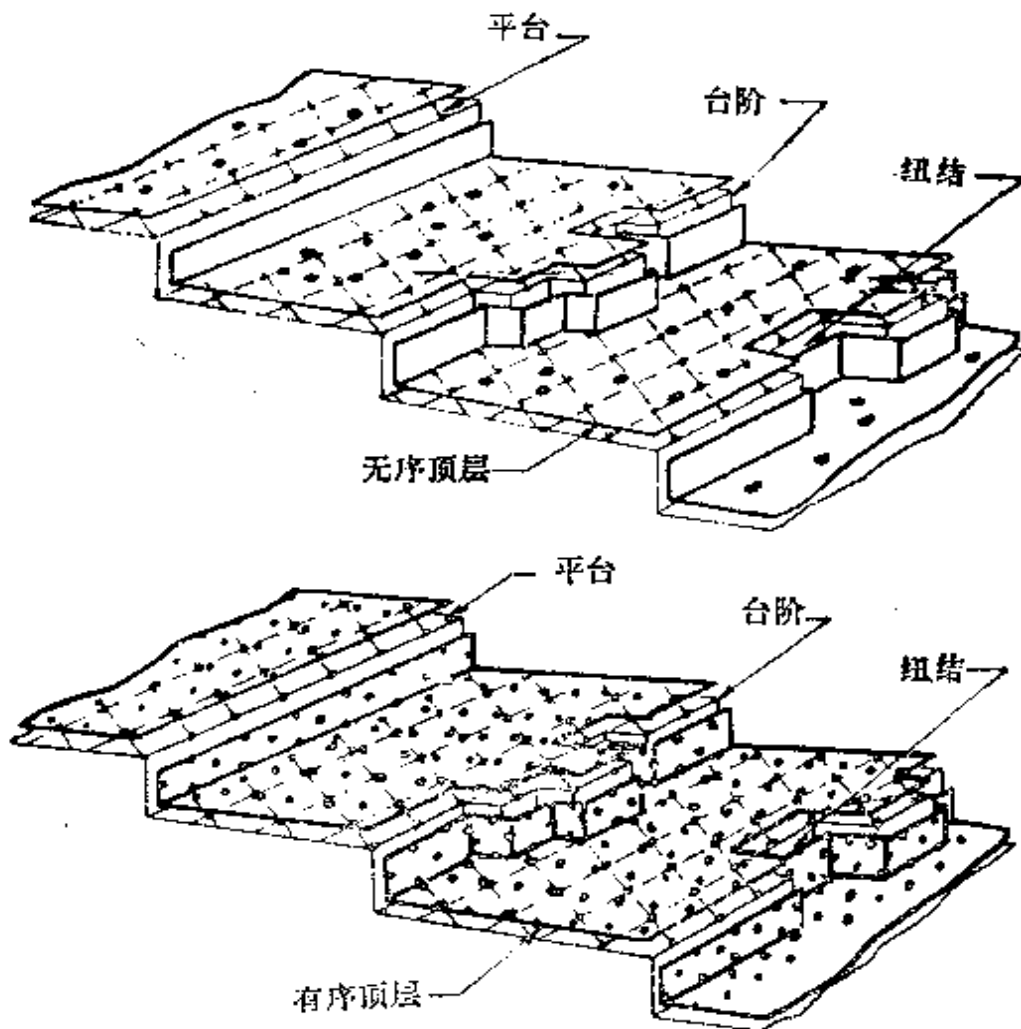


图 9.9 裸露出铂原子族的被单层含碳沉积物覆盖的铂催化剂的图示

和其与吸附物的相互作用以及其化学成键的特性一起，才是烃类转化反应的本质部分。这种在高压和定态时有选择地起作用的，经数千小时反应没有任何失活征候的铂催化剂，在反应开始时是立即被所形成的含碳沉积物所覆盖的^[28]。

我们来讨论在烃类反应中，铂表面上形成的含碳沉积物的性质。曾发现这种碳层的沉积作用总是发生在苯、烯烃或石蜡等烃类反应产物的脱附作用之前。在烃类产物生成的定态速率达到以前总存在一个诱导期^[37]。质量平衡计算和俄歇电子能谱指出：在诱导期间碳在表面上的沉积达 0.1 到 1.0 单层。沉积物的化学性质依赖于温度。例如，通过热脱附的研究揭示了沉积物的化学性质可以变化。在环己烷脱氢中所形成的含碳沉积物可用热脱附的办法可逆地从表面上除去，或者用其它与表面强烈结合的分子在低于 450°K 时将含碳沉积物置换掉^[38]。450 K 以上，该含碳层是不可逆吸附，并且不能用加热铂单晶的办法将它除去。在环己烷脱氢中所形成的苯的热脱附示于图 9.10 中。吸附的芳烃分子的成键性质在表面碳存在下发生了显著的变化。对苯来说在碳复盖的铂上发现一种新的更强的结合状态。铂表面被反应温度下形成的含碳沉积物覆盖后呈现出高的定态催化活性。这表明某些碳可以使部分的铂表面失活，而更多的表面碳并不影响晶体的催化活性。实际上，好象控制着烃类转化的活性和选择性的是这种金属-碳表面层，而不只是金属表面层。

这种含碳沉积物的重要特性之一是可储存氢^[39]。热脱附的研究表明，单层的沉积物加热脱附的氢至少与在清洁铂表面上所脱附的氢一样多。这种氢像在较高温度热脱附峰所表明的那样，与从洁净铂表面氢的热脱附相比是更强烈地束缚在含碳的沉积物上^[38]。氢(或重氢)一旦脱附后，可在氢气流中，在 400~600 K 的温度范围加热被沉积物覆盖的铂晶体而重新引入。如果该碳沉积

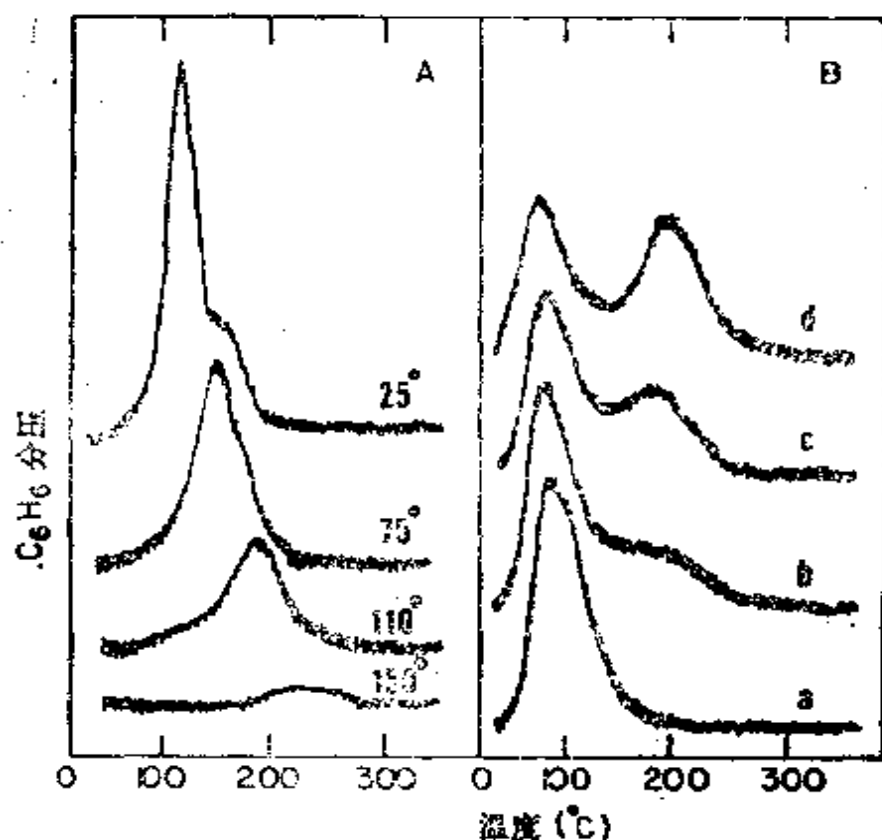


图 9.10 苯的热脱附 (10K/秒): A. 在指定温度 $T^{\circ}(\text{C})$ 时 C_6H_6 反应后情况; B. 苯吸附在洁净的 a 和依次被碳覆盖的 (b—d) Pt(654) 上的情况

物是用重氢饱和的, 则烃类在它顶部的吸附作用就可以导致氢和重氢在两层有机沉积物之间迅速进行交换^[38]。因此, 沉积物中的氢可容易地被吸附在它上面的分子所利用^[38]。

用表面结晶学、高分辨电子能量损失谱以及最近在过渡金属表面上的反应, 由实验对这种含碳沉积物的性质进行了精细的研究。

如果温度足够低, 任何烃类分子都会完整地吸附在任何铂表面上^[39]。如果铂催化剂在任何烃类气氛中加热到足够高的温度时 ($\geq 800 \text{ K}$), 就会形成一层使所有催化活性中毒的石墨。在中间温度范围内, 吸附的分子发生重排——伴随着键的断裂——结果形成了化学活性的烃类碎片, 这些碎片构成了催化活性表面, 这

种含碳沉积物的化学成键和碳氢比随温度和反应物的压力而变化。

通过吸附在铂表面上的乙烯和乙炔的低能电子衍射的研究^[40],揭示出这是一种类碳烯的金属—碳的成键。这些分子在Pt(111)面上形成了有序的表面结构。通过对各种表面温度时衍射束和电子能量损失谱的强度分析,揭示出成键的性质显著的随着温度的增加而变化。在375K以上,分子采取一种稳定的表面结构,如图5.17所示。这是一个乙炔分子,其C—C核间轴垂直于铂表面与金属联结的碳原子与三个铂原子结合,其Pt—C键距为2.0 Å。这种短的金属—碳键具有类碳烯分子的特征(其Pt—C共价键距为2.2 Å),在许多取代反应中显示出独特的化学活性。其C—C键为单键(1.5 Å)性质,并且垂直于表平面。这种结构类似于几个三核金属乙炔络合物。

为了将带有两个碳原子这样的对称分子(如乙炔或乙烯)置于该面不对称的位置上(如图5.17所示),就需要很强的金属—碳键。能够估算出这种类碳烯的Pt₃—C键,比从热力学理论所得到的68kcal/mol要强。但是,在铂上,Pt—C键的强度还不足以使C—C键在400K时断裂。大约要在450K或高于450K时才能使C—C键断裂,因为那时在铂上可形成稳定的CH或C₂H或其它形式的碎片。由紫外光电子能谱的研究证明,300K时在铁表面上乙烯的C—C键发生断裂,并且以CH₂为单位留在表面上^[41];高分辨电子能量损失谱证明也是以C₂、CH的形式存在于镍表面上^[42]。关于在镍表面上碳以化学活性形式存在,也有报道,在镍表面上之所以能形成活性的碳是因为在200~400°C温度范围内一氧化碳歧化作用的结果。这种形式的活性碳可直接加氢得到甲烷^[43]。看来,这是在镍上CO加氢过程中形成甲烷的主要机理。

因为在铂上产生的活性碳沿积物的加氢速率大大低于活性碳

在镍表面上的加氢速率，所以在两种金属表面上碳碎片的性质必定不同。在铂表面上，也许有很多活性的有机碎片与几个碳原子联结到一起；而在镍上，也许只有孤立的活性碳分子。

烃类在过渡金属表面上的催化过程中，活性表面碳与其类碳烯的成键似乎起着重要作用。还不清楚表面反应是发生在只起催化剂作用的覆盖有活性碳的表面上，还是活性碳进入反应产物并不断地从反应物再生。在不久的将来，同位素交换的研究将有助于阐明在复相催化作用中活性碳沉积物参与作用的性质。

乙炔成键能力随温度变化很小，以及随着温度升高分子中的键会断裂，证明了对于过渡金属催化行为起重要作用的表面化学键的一个最重要性质——随温度的依赖关系。在铂上，存在三个可区分的温度区域，在烃类转化反应中烃类分子的成键和化学活性有较大差别：

1. 低温 ($<340\text{ K}$)，高氢压；洁净金属催化作用；烃类的可逆吸附作用。
2. 中等温度 (340 到 700 K)，中等氢压；活性 C_xH_y 碎片起催化作用。
3. 高温 ($>700\text{ K}$) 时，高氢压；多层碳结构；石墨起毒化作用。

研究过渡金属表面上含活性碳和含碳物种的表面化学特征同温度的函数关系，是催化化学一个广阔的新领域。看来，对沉积物表面化学的探索将有助于建立金属有机化学和复相催化化学之间的联系。

§ 9.6.2 铂表面氧的添加物

在研究烃类转化催化反应以前，将具有各种原子表面结构的铂单晶表面在氧气中加热，催化剂的活性和选择性都发生显著的变化，并且与氧在晶体的某些晶面上的表面浓度有关^[44]。在低压

研究过程中，环己烯和环己烷的脱氢速率以及环己烯的加氢速率在很大程度上随着表面氧浓度变化而显著增加。在烃和氢的压力高时，当表面有强烈结合的氧存在时，其选择氢解速率显著增加^[45]。有趣的是，只有铂的组结表面显示出反应速率随氧的表面覆盖度的变化有实质性变化。看来，表面缺陷(组结位置)同缺陷位置上的添加物(氧)相结合，才能产生所观察到的催化行为的变化。

令人惊奇的是，在研究低压或高压的反应中，经氧预处理的催化剂的氧表面浓度保持不变，该反应总是在过量氢存在的还原气氛中进行。AES和热脱附研究已揭示铂上存在强烈结合的表面氧，这种氧在氢气中加热也不能除去。氧从铂上的热脱附谱图示于图9.11^{[33][34]}，这种强烈结合的氧，在温度超过1000°C时脱附，其脱附热是65kcal/mol或更大。因此，在烃类催化反应过程中，在适当的条件下，对铂用氧进行预处理，表面氧浓度可固定不变。这些

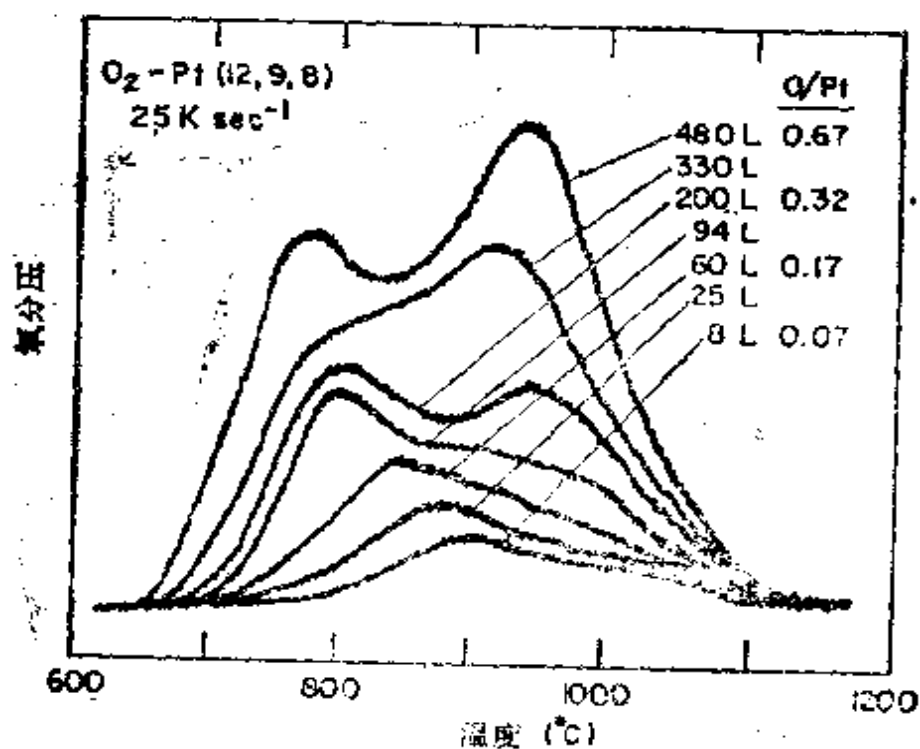


图 9.11 暴露于不同氧量之后(1L=)Langmuir= 10^{-6} torr·秒)氧从 Pt(12,9,8)晶面的热脱附

结果的分析表明:尽管在氧化作用或形成含氧络合物的过程中,表面重构也可能是重要的^[44],由于氧化作用而导致的铂表面电子结构的变化,对于解释氧的作用提供了最一般的模型。这些结果还证明:除了表面的不规则性以外,象氧这样的添加物对在铂催化剂上烃类反应速率和选择性的最佳化起着重要作用。对于附载型催化剂,牢固结合的氧可以通过氧的预处理引入或者通过铂与氧化物载体的相互作用自然产生。

在反应物压力低时,从环己烯产生苯的最大转换数与氧的覆盖度函数关系示于图 9.12。在组结的 Pt(s)-[8(111) × (310)]表面上观测到对吸附氧的反应活性有最大影响。在这种表面上,产物苯的转换数在氧覆盖度大约为半个单层时出现最大值。(O/Pt

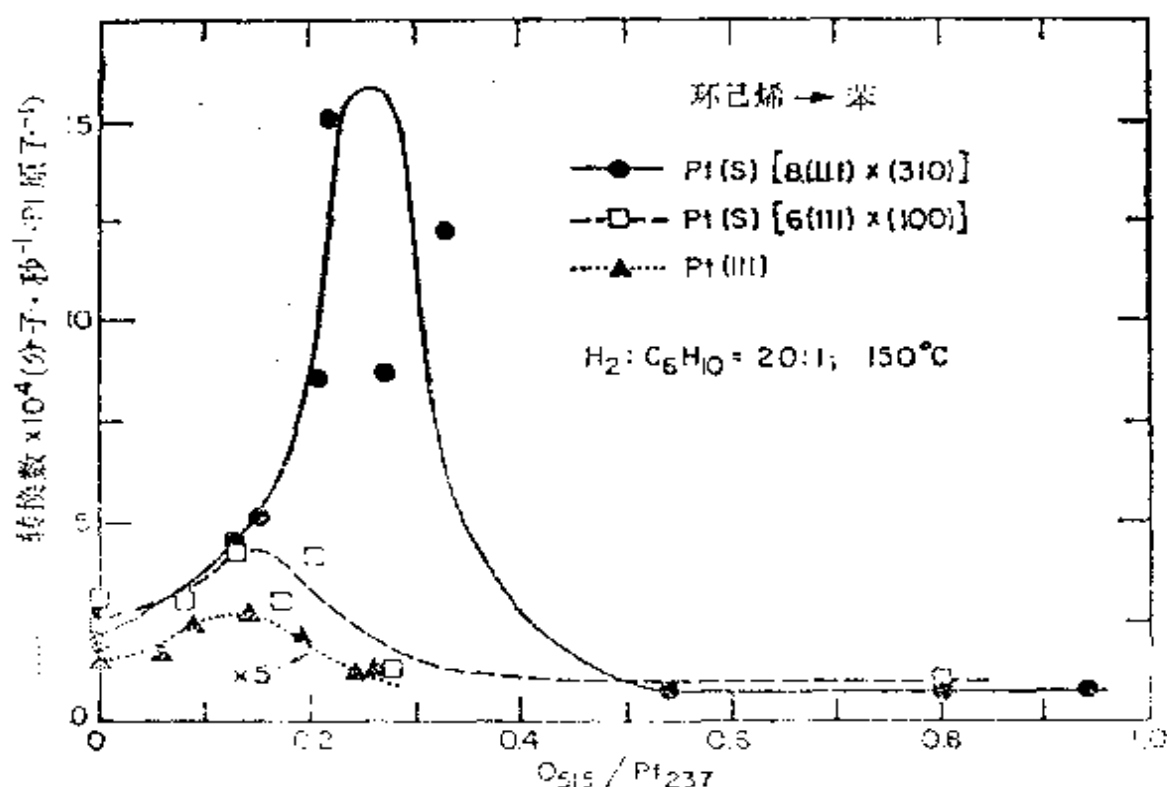


图 9.12 在 Pt(s)-[8(111) × (310)], Pt(s)-[6(111) × (100)] 和 Pt(111) 上,从环己烯产生苯的最大转换数与氧覆盖度的函数关系。反应条件: 催化剂温度 150°C, 环己烯压力 6×10^{-6} torr, 氢压力 1×10^{-6} torr

俄歇峰比为 0.25)，这表明反应活性增加到大约是洁净表面上的 6 倍。当氧的覆盖度大于一单层时，产物苯减少到一个相对的恒定值，这个值比在洁净的组结表面上所观测到的要小。

在三种铂样品上，从环己烯制备环己烷的最大转换数与氧覆盖度的变化关系示于图 9.13。在低压条件进行这些反应时，生成脱氢产物比生成环己烷在热力学上是有利的。在洁净铂表面上的全部实验中环己烷生成低于可检测的水平。随着吸附氧的增加，在组结的 Pt(s)-[7(111) × (310)] 和台阶的 Pt(s)-[6(111) × (100)] 面上仍测不到环己烷。在组结和台阶这两种表面上，单层氧覆盖度大约为 1/3 时 (O/Pt 俄歇峰比为 0.15)，有最大的加氢活性，而且组结表面上的加氢活性较大。氧覆盖度大于一个单层时，

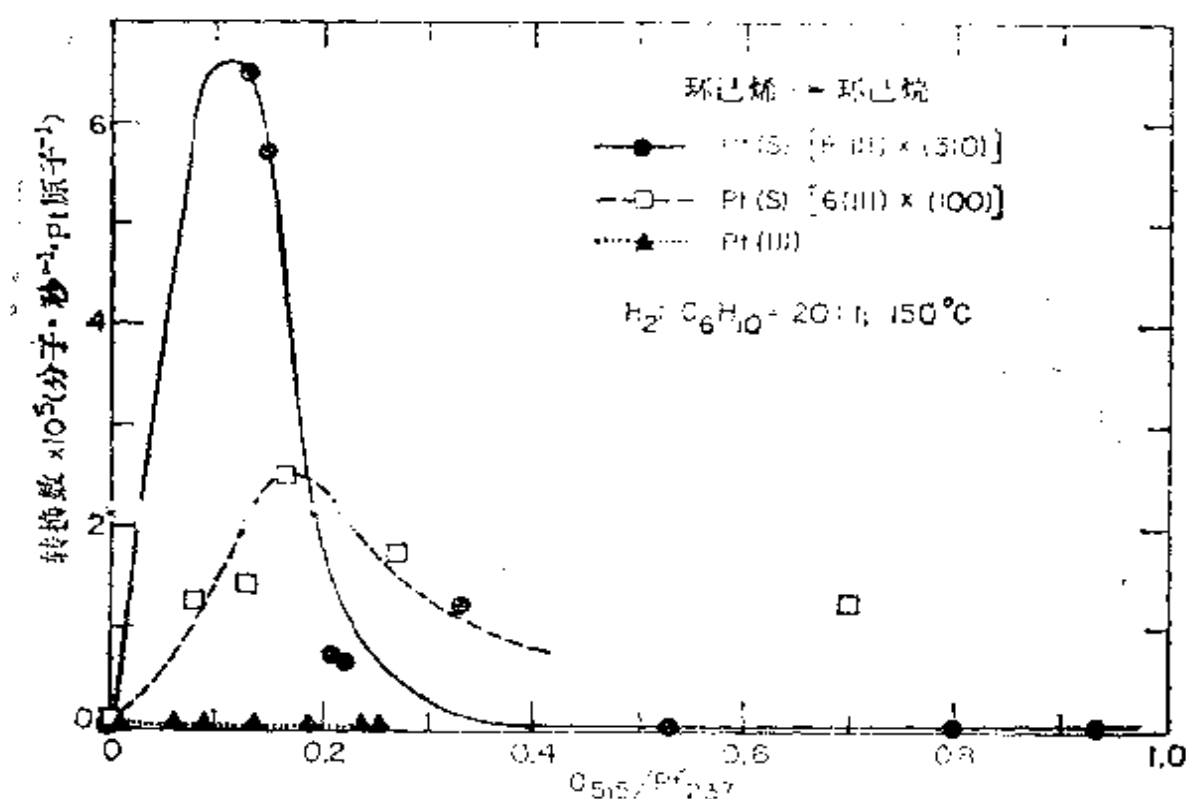


图 9.13 在 Pt(S)-[7(111) × (310)], Pt(S)-[6(111) × (100)] 和 Pt(111) 上由环己烯生产环己烷最大转换数与氧覆盖度的函数关系。反应条件：催化剂温度 150°C，环己烯压力 6×10^{-4} torr，氢压 1×10^{-4} torr

在结组表面上的加氢活性则减到不可测量的程度。

在氧覆盖的铂上，检测到从环己烯生成的苯和环己烷两种产物，使得有可能认为脱氢的选择性随氧覆盖的函数关系比对加氢的这种关系明显。在结组表面上，产生苯和环己烷的转换数随氧覆盖度的函数关系重新一并画在图 9.14。由图可见，苯对环己烷之比是变化的，从清洁表面上大于 40:1 变为在 O/Pt 俄歇峰比为 0.13 时的 10:1 左右，或变为在 O/Pt 俄歇峰比为 0.22 时的 100:1 左右。含组结的催化剂在铂上形成半个氧层的过程中，其选择性随氧的覆盖度小量的变化而有明显改变。

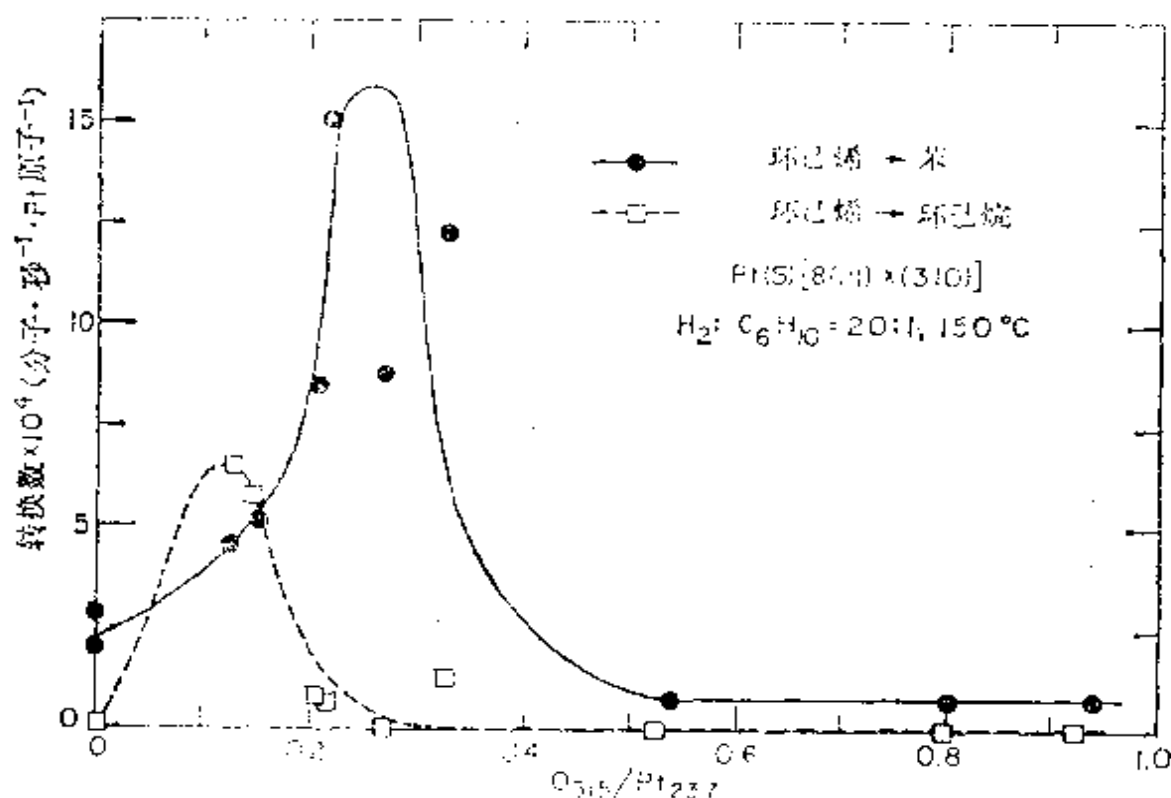


图 9.14 从环己烯生成苯和生成环己烷的转换数与氧在 Pt(S)-8(111) \times (3:1) 覆盖度的函数关系，指出了环己烯脱氢选择性的变化。反应条件：催化剂温度 $150^\circ C$ ，环己烯分压 6×10^{-4} torr，氢压 1×10^{-3} torr

在三种具有洁净表面的铂样品上，当有过量氢存在时，在一系列的氧覆盖度下，也研究过环己烷的反应。在三种不同铂的样

品上，由环己烷生成苯的最大转换数与氧覆盖度的函数作图示于图 9.15。关于在组结表面上吸附的氧对环己烷脱氢反应活性的影响，同以前所观察到的对环己烯脱氢和加氢的影响相似。反应活性在氧/铂的 Auger 峰比 大约为 0.12 时(近似于单层的1/4)为最大，然后再次下降。

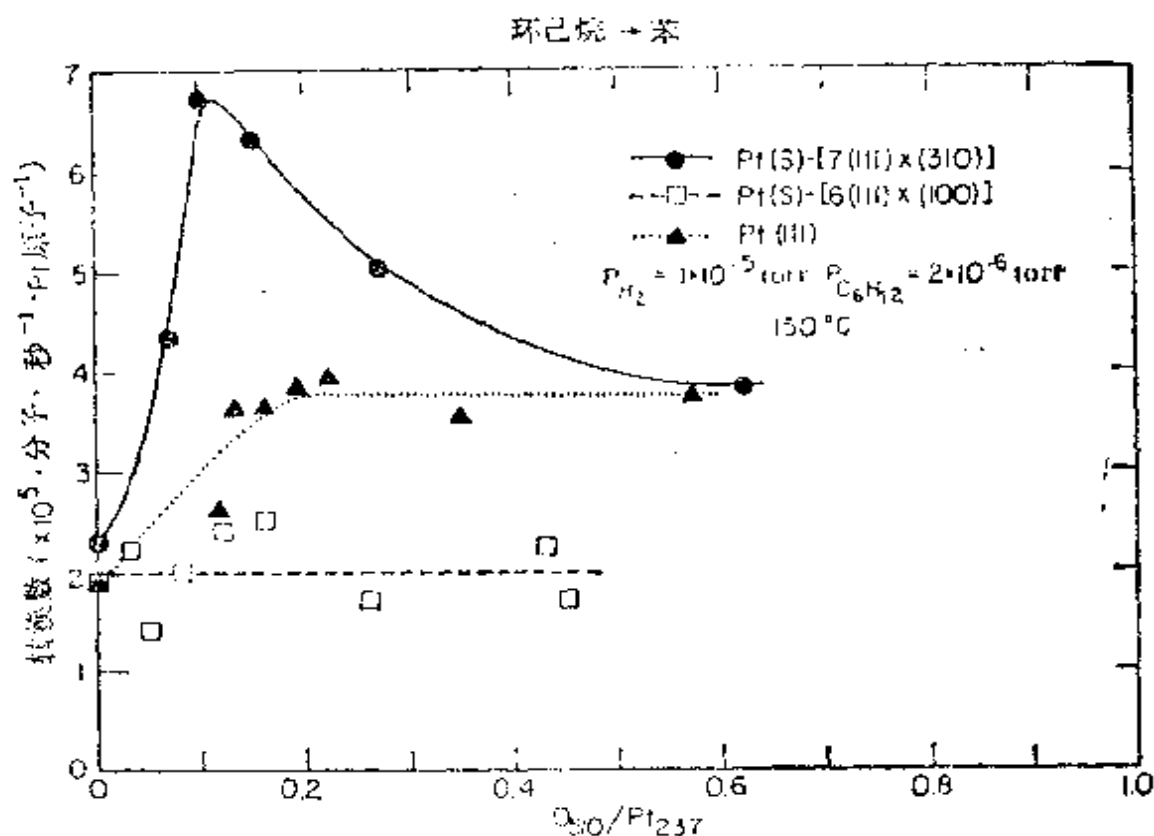


图 9.15 在 Pt(5)-[7(111) × (310)], Pt(5)-[(111) × (100)] 和 Pt(111) 上氧覆盖度与环己烷生成苯最大转换数的函数关系。反应条件: 催化剂温度 150°C, 环己烷压力 2×10^{-6} torr, 氢压 1×10^{-5} torr

在氢和烃压力高时, 存在强烈结合的表面氧, 它们并不改变定态反应条件下脱氢或加氢的活性。但是, 在经过氧处理过的组结铂表面上氢解作用的活性则有很大的提高^[45]图 9.16 表示正庚烷脱氧环化生成甲苯的转换数与氢解生成轻键烷(甲烷, 乙烷)的转换数之比与氧表面浓度的函数关系。由图可再次看出, 用氧预处

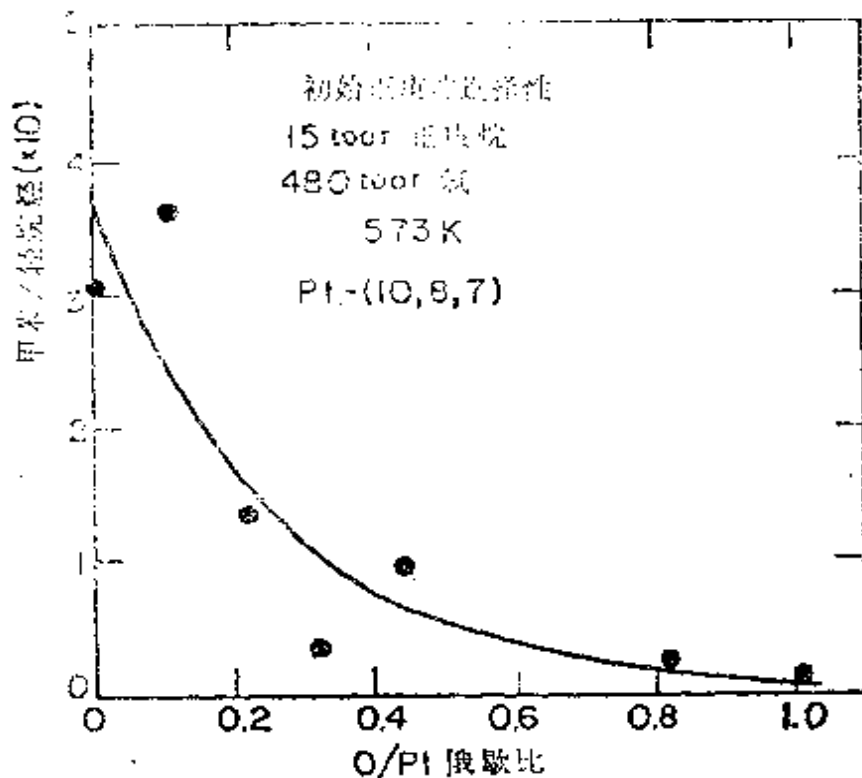


图 9.16 正庚烷脱氢环化生成甲苯的转换数与氢解生成轻链烷(甲烷、乙烷)的转换数之比与氧表面浓度的函数关系

理过的组结铂表面对氢解活性最高。结果，正庚烷和环己烷氢解的选择性比与之竞争的脱氢环化和脱氢反应的选择性大为提高。

应该记住，低压催化的研究探索了洁净铂表面的活性和选择性；而高压的研究则探索了碳化物层存在时金属的催化行为。因此，同样的表面在低压和高压条件下，其催化行为不同并不奇怪。

这些实验结果导致两个重要结论：

1. 在洁净铂催化剂上，低覆盖强烈结合的非反应的氧可增加环己烯和环己烷生成苯这两者的脱氢速率，并使得环己烯反应在低压时脱氢的选择性超过其加氢的选择性。而在高反应物压力时，烃类的氢解速率由于存在强烈结合的表面氧而增加。

2. 预氧化作用对铂表面反应活性的影响是结构敏感的，在组结表面上活性增长最多。

人们关于氧在改变铂催化剂反应性和选择性方面所起的作用理解得还很肤浅。有三种模型可用来解释所观测到的效应。McCabe和Schmidt^[46]根据他们在氧化的铂表面上所观测到的H₂和CO强化成键讨论了这些模型。第一种模型假定,表面层氧化物的形成会改变表面铂原子的电子结构。在这种氧化物中,吸附的氧原子倾向于抵消铂的价电子,因此表面铂原子会带更正的电荷。电子结构中的这种变化会影响氢和烃反应物,中间物和产物与催化剂表面的结合;同样也会改变所观测到的反应的速率和选择性。因此,高浓度的台阶和扭结缺陷活性位置的存在对洁净铂表面的电子结构有重要影响;表面氧化物的形成也许会不同程度地影响每个表面活性位置的电子结构,从而观测到预氧化对反应所产生的表面结构敏感性。McCabe和Schmidt^[46]已经确定覆盖有氧化物的铂表面对氢和一氧化碳两者都具有新的结合位置,其结合能比在洁净表面上为高。此外,他们观测到了氢初始的粘着系数较高,几乎等于氧化表面的二倍;随着较高结合能态的增加,其粘着系数很快地降到某一低值。氢的这种强化成键可以解释在两种已研究过的铂催化剂上所观测到的由环己烯到环己烷的加氢活性明显增加的现象。关于氧在铂上的低温吸附,其功函增加约1eV;在高温氧化时,其功函减少约1eV。这种减少似乎表明氧化可使吸附的氧原子进入表面铂原子之下。因此,这些荷正电荷的表面金属原子更容易与氧和烃成键。最近的离子散射研究鉴别了定位在铂表面原子之下强烈结合的氧原子^[47]。

第二种模型认为,强烈吸附的氧原子在与其它吸附质如氢和烃形成化合物的过程中是活性的;这些含氧的化合物对脱氢和加氢可提供另外的途径,因而改变观测到的反应速率和选择性。例如,在表面上形成羟基可以增进环己烯生成环己烷的加氢活性。在扭结或台阶铂的活性位置上,强烈吸附的氧原子与在(111)平台活

性位置上吸附的氧原子相比,对化合物的形成具有不同的活性;这可以解释在氧化的铂催化剂上所观测到的反应活性和选择性的结构敏感性。

第三种模型认为,铂表面氧化的结果使表面原子发生重构或重排。脱氢活性的增加和选择性的改变,可以假定是由于在重排过程中产生了新活性位置。在重构的情况下,从表面到表面的变化能够引起结构敏感性。已经观测到在氧化气氛中以小颗粒分散在氧化物载体上的铂增加了流动性,LEED观测证明Pt(110)面在氧气中充分加热后,会发生重构。Pareja等人^[48]在铂和镍面上氢和氧合成水的过程中观测到类似的表面重排。他们还假定,由该反应所形成的活性位置对乙烯加氢是有活性的。

在低氧覆盖度时所有这些烃类反应的反应活性,特别是在组结表面上,似乎增加得太大了,以致难以用表面重构产生新活性位置来解释,特别是考虑到任何研究过的铂表面其基底的LEED谱图随氧覆盖度的变化都不很明显的情况,更难以这样解释。看来由于预氧化和/或含有形成氧的表面化合物所引起的铂表面原子的电子结构的变化,对所观测到的选择性的增加和变化是起主要作用的。显然,铂组结活性位置的存在特别有利于表面电子的变化和促进化合物的形成。虽然,羟基的形成在观测到的加氢活性方面可能是主要的,但所观察到的具有强结合的,即吸附的氧的主要部分是在铂表面原子之下,并且促使人们相信化合物的形成不是脱氢活性增加的主要机理。

§ 9.7 反应条件下铂催化剂表面结构的重构

新制备的催化剂的表面原子结构在反应条件下发生强烈的变化,并且在烃类存在或在氧气中净化或在氢气中加热时都可发生变化。在对22种单晶铂表面的研究中揭示了这种变化。这些研

究是用低能电子衍射^[40]在超高真空中,对洁净的铂表面以及有化学吸附的单层氧或碳存在时的表面进行的。这些研究结果在第三章中已详细描述过了。

当表面组成发生变化时,大多数晶体表面发生重构。有一些表面结构在超高真空中和氧存在时是稳定的,但是在碳存在时则发生重构现象,而其它一些表面结构在洁净表面和被碳覆盖时是稳定的,但被氧覆盖时则发生重构。通常最易出现的几种表面结构变化的类型绘于图 4.16。当表面组成变化时,某种呈现一个原子高的台阶,其平台构型的表面重构为具有更宽平台的多个原子高的台阶结构;而其它表面则演变成像山和谷那样一种凸凹不平的构型,由大量的小面平面所组成的那些表面可用低能电子衍射的方法检测。有趣的是,这些重排过程大多数都是可逆的,当氧或碳

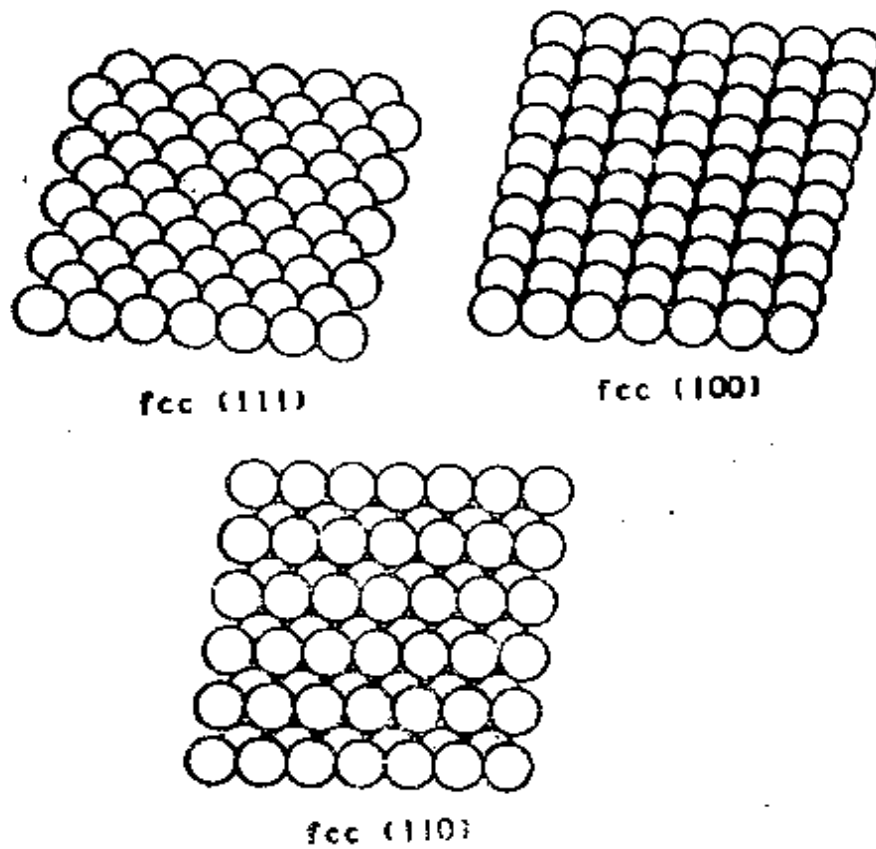


图 0.17a 低密勒指数的晶体表面

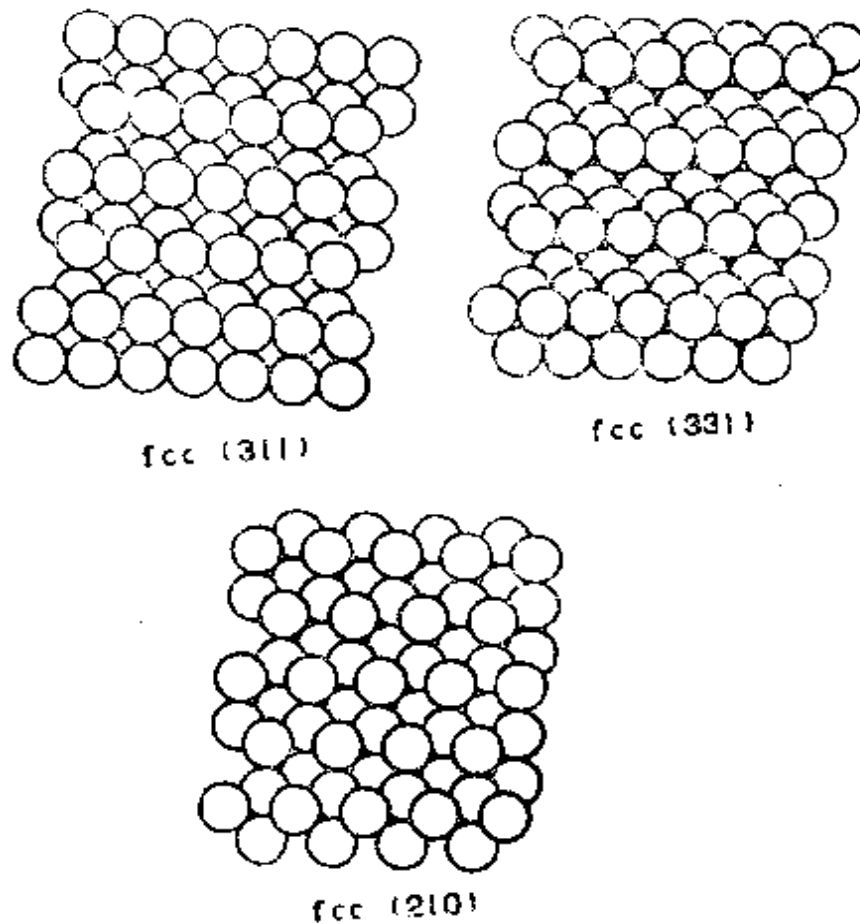


图 9.17b 在氧以及碳存在时的所有条件下,保持稳定性的高密勒指数铂单晶表面

这样的吸附质一旦被除去,其表面就会立即恢复到它原来的那种洁净表面结构。除了低 miller 指数表面 (111), (100) 和 (110) 以外,有少数稳定的表面,如 (210), (331), (311) 和 (211) 取向的晶面,在任何实验条件下根本不发生重构。这些表面均示于图 9.17 中。这些晶体平面的特征是周期性台阶的密度很高,台阶高为一个原子厚;或者完全没有台阶。因为它们的结构稳定,可以预期它们在过渡金属表面的催化化学中起重要作用。所报道的用于脱氢和氢解研究中的台阶和组结的铂晶体表面也保持其结构的完整性。

吸附质存在时的重构可作为重新分散的机理。氯是一种熟知

的吸附质，它有助于过渡金属催化剂粒子的重新分散。结构变化必定伴随着重新分散，这在第三章已详细地描述了。催化活性的中毒常常是因为与杂质吸附有关的活性催化剂结构的重构而造成的。已知硫能使金属表面发生严重的重构^[50]。

§ 9.8 铂催化剂的设计

对很好表征的铂晶体表面反应性能原子水平的研究揭示了不规则性(台阶和组结)以及添加物(碳沉积物或氧等)在改进催化剂活性和选择性方面的重要性。它表明，在单独的铂上不发生烃类的催化转化反应，但在复合的铂-添加物体系上则可以发生。这是因为在后一种体系中催化剂的表面结构和组成最终都被调变到具有最佳的活性和选择性。在分散的催化剂体系中，载体也可以在调整催化剂行为方面起重要作用，因为它可以促进或消除付反应，或者通过与金属载体的相互作用使催化剂表面原子的结构和/或氧化态稳定化。

一旦清楚了铂进行烃类催化作用的原因，则问题就在于我们如何才能充分的利用这种信息了。希望能够用沉积法得到具有可控表面结构和添加物组成的铂颗粒催化剂，人们可将在沉积颗粒时所需要的催化剂量减至最少，并使沉积的颗粒具有最佳活性的表面结构，这样，就可以节省大量贵金属以作它用。另一方面，也许可能通过系统地研究其它金属和其它添加物对铂催化的化学反应的效应，以探索取代铂的方法。建立新的铂催化剂和其它活性催化剂以进行所希望的选择化学反应，或者寻找铂或其它贵金属(例如，铑、钯、铱)的代用品的研究，仍处于萌芽状态。尽管如此，现正在尝试几种办法，有些将在下面述及。

最终，人们喜欢控制合成催化剂体系的表面原子结构和表面组成。要实现这点的一种方法是在有序的基底(载体)上使金属逐

层外延沉积。这已用图示的方法表示在图 9.18, 在适当的条件下, 衬底的表面原子结构会控制催化剂的单层和多层的表面结构。因此, 可以通过改变浓度(从单层的百分之一到几层)的方法和利用不同的表面原子结构的衬底(载体)改变它的表面结构的方法来检验沉积金属膜的催化活性。

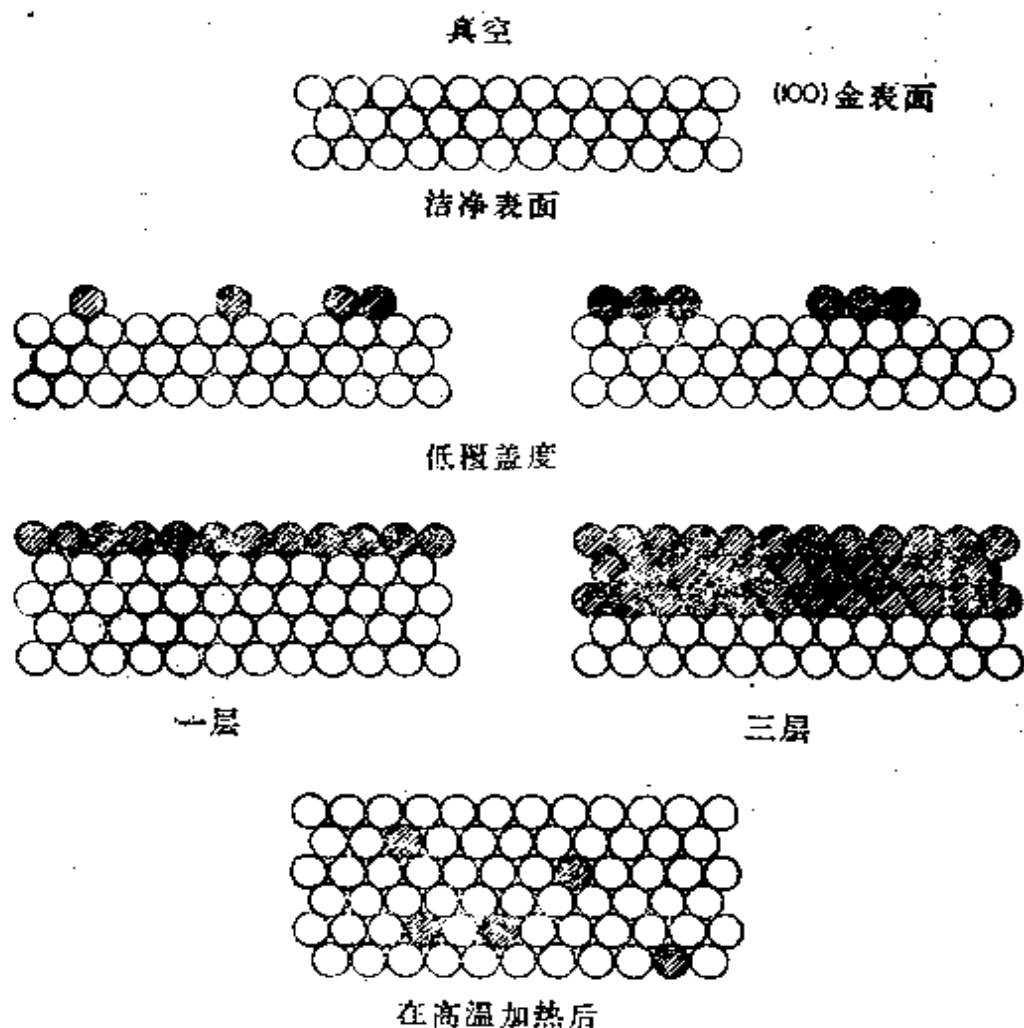


图 9.18 有很好的特征结构和组成的催化剂单层构成图。金属原子从蒸气相凝聚在单晶金属表面上, 直到得到需要的量和原子结构为止

利用金的单晶表面作为单晶铂膜沉积的衬底和用铂(100)晶面作为金膜沉积的衬底, 曾进行过这种研究^[51]。其结果示于图 9.19 和图 9.20。在低压时仅仅在沉积两层或更多层的铂之后(图

Pt 沉积于 Au (100) 晶面

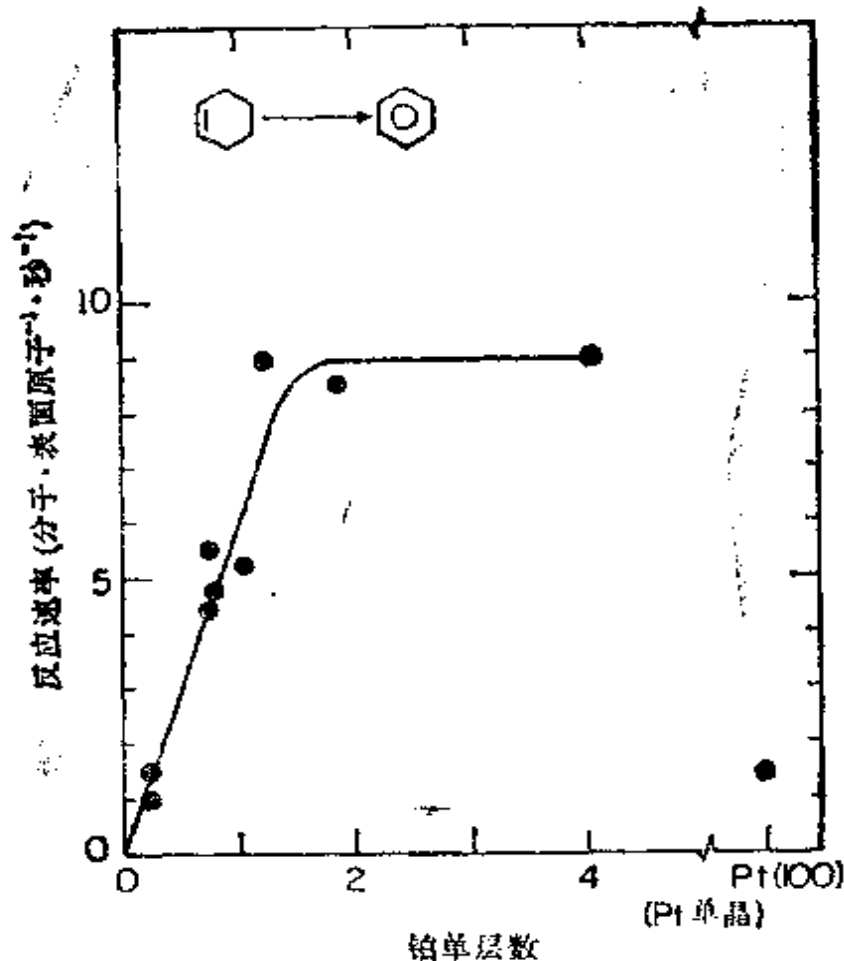


图 9.19 低反应压力时, 在沉积于金(100)晶面的有序铂(100) (方位) 单层上环己烯脱氢为苯的反应速率同沉积铂单层数的函数关系

9.19) 便得到了环己烯脱氢生成苯的最大反应速率。然而在同样条件下, 沉积的铂膜的活性至少比 Pt(100) 晶面高 5 倍。图 9.20 表示, 由一层金覆盖的 Pt(100) 面脱氢的活性比洁净 Pt(100) 表面的活性约高 5 倍。应该注意, 单独的金对这个反应是无活性的。

也曾将铂薄膜沉积在氧化物表面上。因为氧化物表面自由能不同于凝聚态金属的表面自由能, 所以不易逐层生成。尽管如此, 由于在蒸发薄膜时铂粒子的粒度已经改变, 所以可鉴别化学为行的变化^[10]。

在一些实验中已经研究了向过渡金属催化剂中加入第二种金

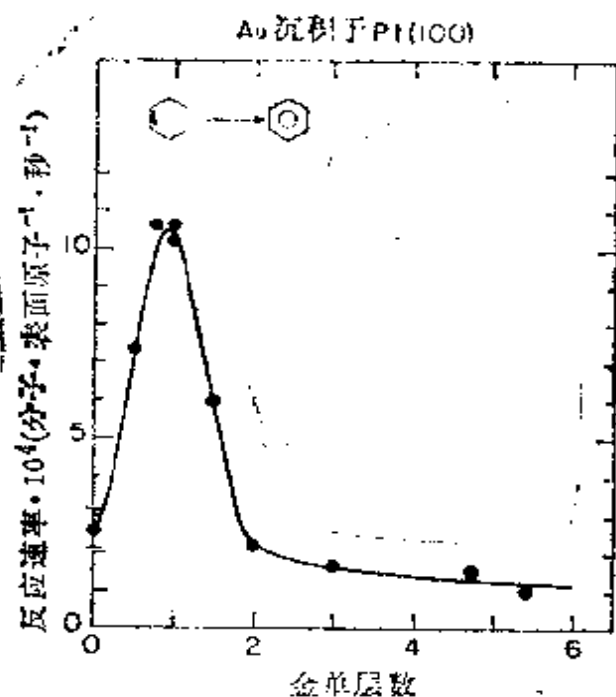


图 9.20 低反应压力时, 在沉积于铂(100)晶面的有序金(100)(方位)单层上环己烯脱氢生成苯的速率与沉积金的单层数的函数关系

属的效应。这两种金属可以从蒸气相或溶液共沉积, 或分别交替沉积得到。在这种新催化剂体系的研究方向上, Sinfelt 发明的方法也许是最成功的^[52]。他发现小颗粒合金的行为与同样金属所组成的宏观合金体系相比具有显著不同的性质。例如, 金和铌, 当以小颗粒沉积时, 通过化学吸附的研究证明是完全融和的, 而根据它们的体相相图来看, 几乎不互溶。正像所知道的那样, 虽然不易控制这些双金属原子簇的结构。但是, 当组成和制备条件变化时, 则可检测出它们的催化化学行为发生了有趣的系统变化。

Leclercg 等人研究了另一种合成新催化剂有趣的方法^[53]。他们注意到铂和钨的碳化物在电子结构和化学活性方面的相似性, 他们从原子角度详细地系统地探索了碳化物的催化化学行为。

Touster 等人报道了研制新催化剂的另一方法^[54]。他们将过渡金属粒子沉积在碱性氧化物(La_2O_3 、 IrO_2 、 V_2O_5)的载体上, 接

着在氢气中加热处理，便得到一种与沉积在氧化铝或氧化硅载体上的金属粒子有着完全不同的催化行为的催化剂。正如 Kao 等人^[56]用 XPS 研究指出的那样，上述效应的原因在于金属与载体间的强相互作用，这就证明负电荷从碱性氧化物向金属的转移。因此，这种氧化物载体可以用来控制过渡金属催化剂粒子的表面原子的氧化态。

当对催化剂体系表面结构、组成、氧化态和添加物的作用获得更多有用的信息时，就可以探索出合成具有所希望的选择性和活性的催化剂的新途径。对于那些从事催化途径研究的人来说，在不久的将来有很多激动人心的发现在等待着他们。

参考文献

1. F. G. Ciapetta and D. N. Wallace, *Catal. Rev.* **5**, 67 (1972); J. H. Sinfelt, *Progr. Solid State Chem.* **10**, 55 (1975); G. A. Mills, H. Heineman, T. H. Milliken, and K. G. Oblad, *Ind. Eng. Chem.* **45**, 135 (1953).
2. J. K. Dixon and J. E. Longfield, in *Catalysis*, ed. P. H. Emmett, vol. 7, Reinhold, New York, 1960, p. 281; N. I. Hchenko and G. I. Golodets, *J. Catal.* **39**, 57 (1975).
3. M. Shelef, *Catal. Rev.* **11**, 1 (1975); G. C. Chang and L. L. Hegedus, *J. Catal.* **57**, 361 (1976).
4. A. J. Appleby, *Catal. Rev.* **4**, 221 (1970); P. Stonehart and P. M. Ross, *Catal. Rev.* **12**, 1 (1975); E. Segal, R. J. Madon, and M. Boudart, *J. Catal.* **52**, 45 (1978); J. C. Schlatter and M. Boudart, *J. Catal.* **24**, 482 (1972).
5. M. Kraft and H. Spindler, *Proc. 4th Int. Congr. Catal.*, Moscow (1968); J. Haro, R. Gomez, and J. M. Ferreira, *J. Catal.* **45**, 326 (1976).
6. I. R. Anderson and N. R. Avery, *J. Catal.* **5**, 446 (1966); C.

- Leclercq. L. Leclercq, and R. Maurel, *J. Catal.* **50**, 87 (1977).
7. M. Boudart, A.W. Aldag, L.D. Ptak, and J.E. Benson, *J. Catal.* **11**, 35 (1968).
 8. W.C. Gillespie, S.M. Davis, R.K. Herz, and G.A. Somorjai, *J. Catal.*, to be published 1980.
 9. J.K.A. Clark and J.J. Rooney, *Adv. Catal.* **25**, 125 (1976).
 10. J.R. Anderson and N.R. Avery, *J. Catal.* **8**, 48 (1967); *J. Catal.* **5**, 416 (1966); *J. Catal.* **7**, 315 (1967).
 11. C. Corolleur, S. Corolleur, and F.G. Gault, *J. Catal.* **24**, 385 (1972).
 12. S.M. Csicsery and R.L. Burnett, *J. Catal.* **8**, 75 (1967).
 13. J.R. Anderson, R.J. MacDonald, and Y. Shinoyama, *J. Catal.* **20**, 147 (1971).
 14. J.R. Anderson, *Adv. Catal.* **23**, 1 (1973).
 15. C. Corolleur, D. Tomanova, and F.G. Gault, *J. Catal.* **24**, 401 (1972).
 16. M. Boudart, *Adv. Catal.* **20**, 153 (1969).
 17. W.H. Monogue and J.R. Katzer, *J. Catal.* **32**, 166 (1974).
 18. D.W. Blakely and G.A. Somorjai, *J. Catal.* **42**, 181 (1976).
 19. J.A. Cusumano, G.W. Dembrinski, and J.H. Singelt, *J. Catal.* **5**, 471 (1968).
 20. T.A. Dorling and R.L. Moos, *J. Catal.* **5**, 111 (1966).
 21. M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, and C. Girvin-Horkin, *J. Catal.* **6**, 92 (1966).
 22. D.R. Kathn, E.E. Petersen, and G.A. Somorjai, *J. Catal.* **34**, 291 (1974).
 23. S.L. Bernasek and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **62**, 3149 (1975).
 24. O.M. Poltorak and V.S. Boronin, *Russ. J. Pys. Chem.* **40**, 2671 (1966).
 25. G.A. Somorjai, *Progr. Anal. Chem.* **1**, 191 (1968).

26. G. A. Somorjai, *Adv. Catal.* **26**,1(1977).
27. G. A. Somorjai, *Catal. Rev.* **18**, 173 (1978).
28. G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **89**, 496 (1979).
29. S. M. Davis and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **65**, 78 (1980).
30. R. J. Gale, M. Salmerón, and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1027(1977);
31. M. Salmerón, R. J. Gale, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **70**, 2807 (1979).
32. D. W. Blakely and G. A. Somorjai, *Nature* **250**, 580 (1975).
33. S. M. Davis and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **91**, 73 (1980).
34. R. Mason and G. A. Somorjai, *Chem. Phys. Lett.* **44**,468 (1976).
35. D. I. Hagen and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **41**, 466 (1976).
36. J. H. Sinfelt, J. L. Carter, and D. J. C. Yates, *J. Catal.* **24**, 283 (1972).
37. R. K. Herz, Ph. D. thesis, University of California, Berkeley, 1977.
38. S. M. Davis and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, to be published 1981.
39. G. A. Somorjai, *Angew. Chem.* **16**, 92(1977).
40. L. L. Resmodel, L. H. Dubois, and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **70**, 2180 (1979).
41. T. N. Rhodin and J. W. Gadzuk, in *The Nature of the Surface Chemical Bond*, eds. T. N. Rhodin and G. Ertl, North-Holland, Amsterdam, 1979.
42. J. E. Demuth and H. Ibach, *Surf. Sci.* **78**, L238 (1978).
43. J. A. Rabo, A. P. Risch, and M. L. Boutsma, *J. Catal.* **53**, 295 (1978).
44. C. E. Smith, J. P. Biberian, and G. A. Somorjai, *J. Catal.* **57**, 426 (1979).
45. W. D. Gillespie and G. A. Somorjai, *J. Catal.*, to be Published 1980.

46. R. W. McCabe and L. D. Schmidt, *Surf. Sci.* **60**, 85 (1976);
Surf. Sci. **65**, 189 (1977).
47. H. Niehus and G. Gomsa, *Surf. Sci.* **93**, L147 (1980).
48. P. Pareja, A. Amariglio, G. Piquard, and H. Amariglio, *J. Catal.* **46**, 225 (1977).
49. D. W. Blakely and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **65**, 419 (1977).
50. G. A. Somorjai, *J. Catal.* **27**, 453 (1972).
51. J. W. A. Sachtler and G. A. Somorjai, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1601 (1980).
52. J. Sinfelt, *Catal. Rev.* **9**, 147 (1974).
53. L. Leclercq, K. Imura, S. Yoshida, T. Barbee, and M. Boudart, in *Preparation of Catalysts*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1979.
54. (a) S. J. Tauster, S. C. Fung, and R. L. Garten, *J. Amer. Chem. Soc.* **100**, 170 (1980); (b) M. A. Vannice and R. L. Garten, *J. Catal.* **63**, 255 (1980).
55. C. C. Kao, S. C. Trei, M. K. Sahl, Y. W. Chung, and W. J. Lo, *Surf. Sci.* **95**, 1 (1980).

(毕颖丽 译)

第十章 一氧化碳的催化加氢

§ 10.1 简史

比一氧化碳加氢的历史还要悠久和著名的反应为数不多。1902年, Sabatier 和 Senderens^[1] 首先提出 CO 和 H₂ 在镍上生成甲烷。早在 1913 年 Badische Anilin 和 Soda Fabrik (BASF) 就取得了在电碱金属活化的过渡金属钴和钨氧化物催化剂上, 于 100 atm 以上和约 350°C 条件下, 生产较长链和含氧烃类产品的专利权。此后, 在 1923 年, BASF 宣布由 CO 和 H₂ 成功的合成了甲醇而不含有其它产物^[2]。1926 年, Fischer 和 Tropsch 发表了他们关于合成方面的经典工作报告, 即在接近大气压和 200°C 条件下, 由 CO 和 H₂ 合成各种较高分子量的烃类化合物。以后, 凡按此种方法进行的反应就叫做 Fischer—Tropsch 合成。原来的催化剂是 Fe 和 Co 两种, 加入的 K₂CO₃ 和 Cu 是助剂。这些年来, 催化剂经过许多改进, 如加入氧化钨, 使用压力范围为 5—10 atm, 以及采用更好的分散和稳定方法。在德国工业化的工厂中成为第一种标准化的催化剂便含有钴、钨、镁的氧化物和硅藻土^[4,5]。此后在德国就计划迅速地扩展它的合成燃料工业。1943 年正当战争高潮期间, 生产量每天超过 100,000 桶。当时得到的典型产品分布列于表 10.1。

二十世纪四十年代和五十年代在美国, 矿业局为开发新催化剂进行大量的研究工作, 并利用由铁到二硫化钼 (MoS₂) 各种催化剂探索该反应机理。当时研究的详情有综合介绍^[6,7]。在 Johns

表 10.1 Co 催化剂工业规模 Fischer-Tropsch 合成的典型产品分布

组 份	列入的总产物 (wt%) ^a	烯烃 (Vol%)	碳原子数	辛烷值研究方法
常压合成 ^b				
液化石油气体 (C ₃ +C ₄)	12	50	C ₃ +C ₄	
汽油到 185°C	49	37	C ₄ -C ₁₀	52
汽油到 200°C	54	34	C ₄ -C ₁₁	49
柴油185-320°C	29	15	C ₁₁ -C ₁₈	
柴油200-320°C	24	13	C ₁₂ -C ₁₉	
软石蜡320-450°C	7	碘值2	>C ₁₉	
硬石蜡 >450°C				
中压合成 ^c				
液化石油气体 (C ₃ +C ₄)		30	66% C ₄ , 33% C ₃	
汽油到185°C	35	20	C ₄ -C ₁₀	28
汽油到200°C	40	18	C ₄ -C ₁₁	25
柴油到185~320°C	35	10	C ₁₁ -C ₁₈	
柴油 200~320°C	35	8	C ₁₂ -C ₁₉	
软石蜡 320°C	30	碘值 2	C ₁₈	
软石蜡 320°C	25	2	C ₁₉	

a. 每m³合成气总产率: 常压合成, 148g; 中压合成, 液体产物145g, 汽油10g。

b. 在1atm; 180-195°C; 催化剂: 100Co: 5ThO₂: 7.5MgO: 200 硅藻土; 1CO: 2H₂ (18~20% 惰性组份); 每小时每 kgCo 通入 1m³ 合成气; 二段法; 没有再循环。

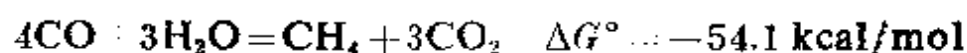
c. 在 7 绝对atm; 175~195°C; 催化剂: 100Co: 5ThO₂: 7.5MgO: 200 硅藻土; 1Co: 2H₂ (18~20% 惰性组份); 每小时每 kgCo 通入 1m³ 合成气; 二段法; 没有再循环。

Hopking 大学 Emmett 的实验室里, 精巧的同位素置换研究揭示了铁表面可能有烯醇反应中间物存在^[8,9]。在 Texas 建立了生产能力为每天约 6500 桶合成燃料的工业规模的中间试验厂, 该厂直到 1975 年才关闭。只有南非主张发展合成燃料技术, 那里已经建立了用改型的铁催化剂由 CO 和 H₂ 大规模地生产液体和气体烃

类产品。1974年,每天能生产约9000桶燃料,接近1985年时,扩大到每天可以生产100,000桶。现在美国每天的耗油量大约是1600百万桶,要想燃料自给自足,必须建立合成燃料工业。其生产能力需要超过第二次世界大战期间德国生产能力的160倍。这是一个可怕的挑战——一番既艰巨又有意义的事业。

近年来,由于重新重视以煤作能源,因而一氧化碳催化加氢的研究和开发进展很快。随着现代表面探测技术的应用,该反应原子水平的反应机理正在被揭示。因此,将可能由甲烷生成乙二醇或苯的单组分烃类化合物,而不象四十年代前那样,只能得到一个不理想的烃类混合物。这种反应,在催化科学界引起研究者们重视的原因很多:

1. 可以利用小而易得的分子(CO , H_2O , CO_2 和 H_2) 合成较小或较复杂的烃类分子。从热力学上看,几乎每个烃类分子都可以利用这些反应物来生成。如由这些分子生成甲烷的四个反应中,就有三个反应的标准自由能是负值:



在热力学上只有 CO_2 和 H_2O 之间的反应,而且还生成氧是困难的。这种类型的反应是光合成的基础,将在第十一章中进行更详细的讨论。

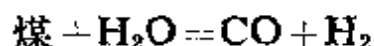
2. 作为这些反应催化剂的过渡金属,有些易于廉价得到。其中最常用的是镍、铁、钴、铈和钨。易得的氧化物(ThO_2 , ZrO_2)、硫化物(MoS_2)和氮化物(FeN_3)也可做为生产烃类化合物的催化剂。

下面复习一氧化碳和二氧化碳加氢的热力学,它们还决定着这些反应进行的必要条件。然后,叙述在铁、铈、镍表面上的原子

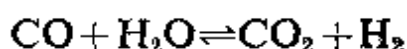
水平的研究, 这些研究揭示了发生的各种机理。

§ 10.2 热力学讨论

煤在高温下($\sim 1100\text{ K}$)经水蒸汽气化, 主要产生一氧化碳和氢的气体混合物, 这被恰当地称之为“水煤气”。



利用水煤气变换反应,



$\text{CO}-\text{H}_2$ 混合物可将 H_2 富集, 而富集 H_2 是在这两个分子的许多反应中都是所希望的。表 10.2 列出了煤气化和水煤气变换反应的热力学数据。

表 10.2 煤气化和水煤气变换反应的某些热力学数据

碳的氧化反应: $\text{C}(\text{石墨}) + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$

$$\Delta H_{500\text{K}} = 32.0 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{500\text{K}} = 15.2 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{1000\text{K}} = -1.9 \text{ kcal/mol}$$

水煤气变换反应: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$

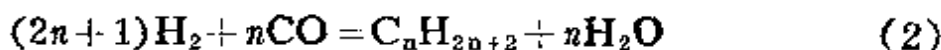
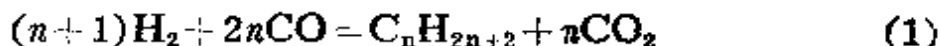
$$\Delta H_{500\text{K}} = -9.5 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{500\text{K}} = -4.8 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_{1000\text{K}} = -0.6 \text{ kcal/mol}$$

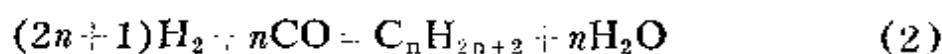
利用一氧化碳和氢不同比例的混合物生产各种类型的烃类化合物, 在热力学上是可行的。

我们根据下列反应研究烷烃的生成:



这两个反应在热力学上都是可行的, 尽管反应(1)的生成自由能稍大一些, 但仍然是负的, 生成烷烃的付产物不是 CO_2 就是 H_2O 。这些反应都不是独立的, 而是与水煤气变换反应相关联的。能使水

煤气变换反应容易进行的催化剂(如 Fe)可以生成烷烃,以及 CO_2 和水两种付产物,但需要根据反应条件而定。而对水煤气变换反应催化活性差的其它催化剂可以生成烷烃,产物主要是水或 CO_2 。常常更希望得到能生成烷烃和 CO_2 的催化剂,因为在这种条件下用去的 H_2 较少。一般两种反应物中 H_2 是较贵的。我们仅写出由 CO 和 H_2 生成烷、烯和醇这些反应中的一个反应,并比较它们的生成自由能。



各种产物的标准生成自由能与温度的函数关系示于图 10.1—10.3。因为这些反应都是放热反应。所以低温有利于产物的生成。然而目前已知使 CO 加氢变成烃类的催化剂中,还没有一种催化剂能以足够高的速率接近热力学平衡条件所予测的浓度。实际上,其反应速率的数量级比在平衡时计算的最大速率小。因此,这些

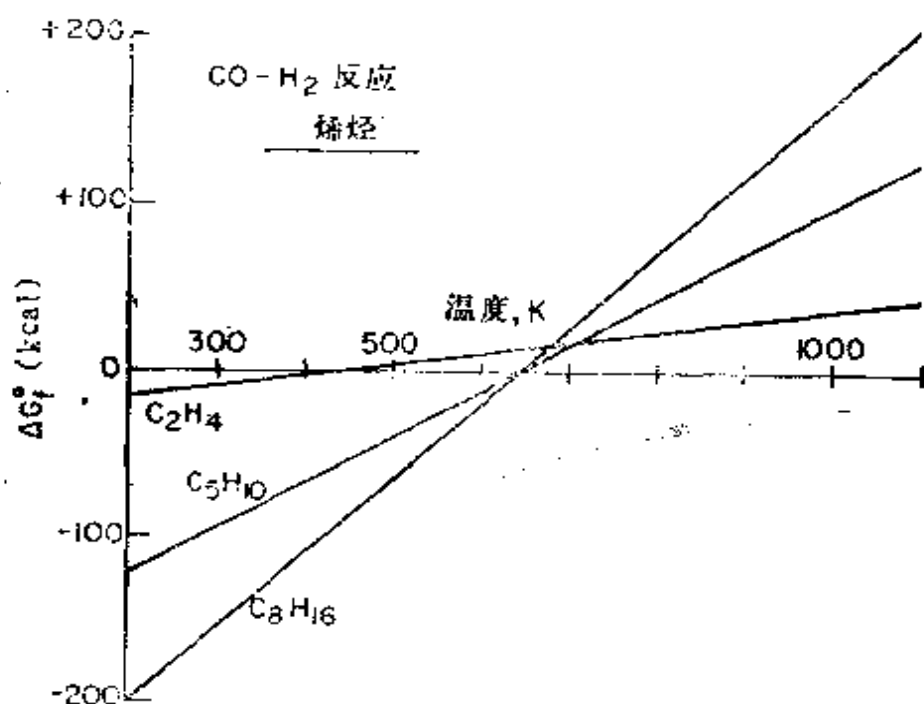


图 10.1 烯烃生成自由能与温度函数关系

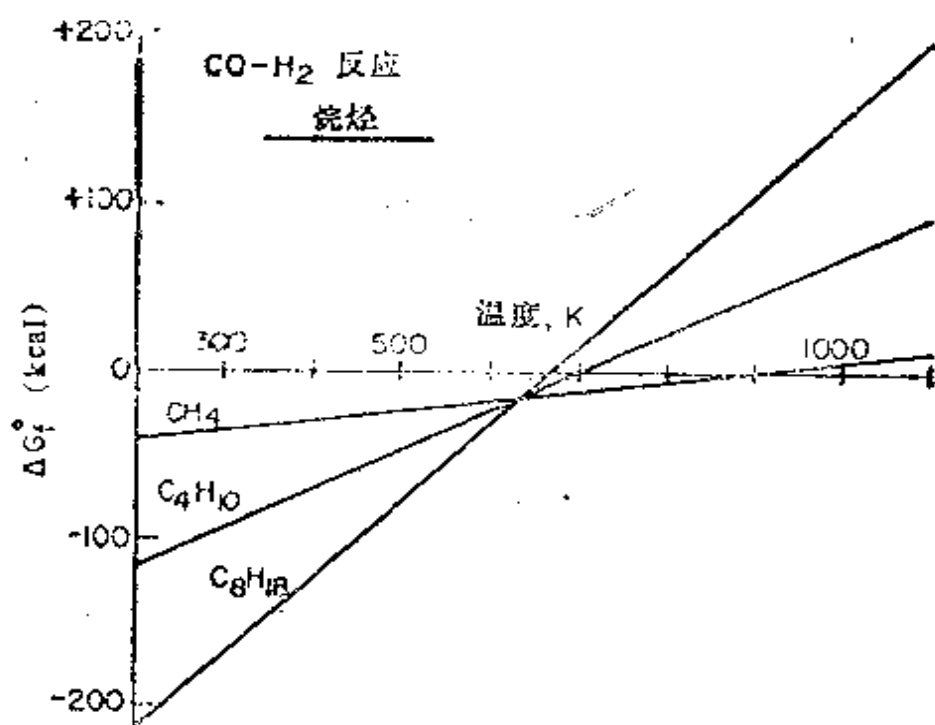


图 10.2 烷烃生成自由能与温度的函数关系

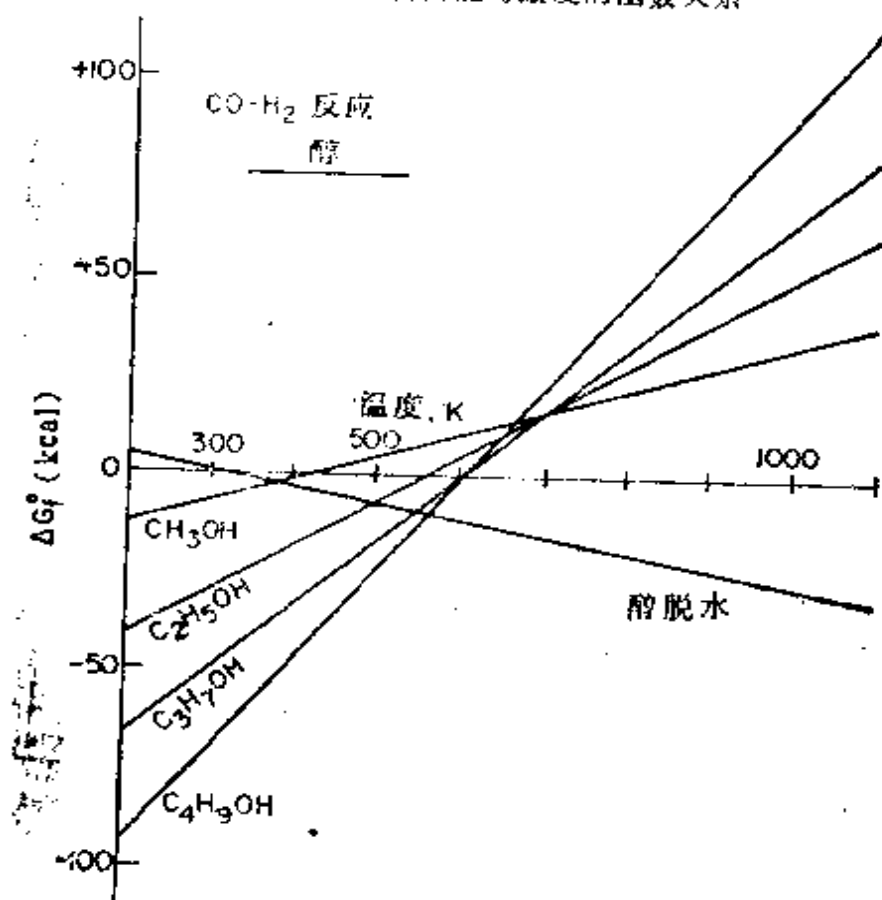


图 10.3 醇的生成自由能与温度的函数关系

热力学的计算，仅仅能够提供不同实验条件下生成产物分布的边界条件和方向。由于某个或几个高活化能的慢表面反应步骤控制反应速度和产物分布(它们具有低转换率 10^{-8} 至 10 分子/表面原子·秒)，一般在 $500-700\text{ K}$ 范围内产物生成速率为最佳。

另一个在由 CO 和 H_2 合成烃类化合物中起主要作用的反应看来好像是 CO 的歧化作用：



在后面甲烷化一节中将介绍，已有大量的证据表明根据方程式(5) (常叫做 Boudouard 反应)，沉积的活性碳加氢作用，可生成烃类化合物。

根据 Le chatelier 原理，高压有利于化合反应，因为随着反应产物的形成，反应混合物中分子数减少。因此，高压对生成较高分子量的产物更有利。我们讨论 $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ 反应来说明这一点^[10]。用各组份逸度表示的平衡常数为

$$K_f = \frac{(f_C)^c \cdot (f_D)^d}{(f_A)^a \cdot (f_B)^b}$$

用分压表示，则变为

$$K_p = \frac{(Px_C)^c \cdot (Px_D)^d}{(Px_A)^a \cdot (Px_B)^b}$$

式中 P 为总压， x_A ， x_B 等均为克分子分数。它满足 $K_f = K_p \cdot K_\gamma$ ，

其中 $\gamma = \frac{f}{P}$ 并且

$$K_\gamma = \frac{(\gamma_C)^c \cdot (\gamma_D)^d}{(\gamma_A)^a \cdot (\gamma_B)^b}$$

在 Fischer—Tropsch 反应条件下 (低于 100 atm) $K_\gamma = 1$ 。则近似得

$$\frac{(x_C)^c \cdot (x_D)^d}{(x_A)^a \cdot (x_B)^b} = K_f \cdot P^{-\Delta n}$$

式中 $-\Delta n = a + b - c - d$ 。因为 $(a + b)$ 大于 $(c + d)$ ，故增加压力，有

利于化合反应。按一般原理,所有的 Fischer-Tropsch 反应(a+b)都大于(c+d),例如:对于 $3\text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 反应在 730 K 和 1 atm 下, $\Delta G = -11.42 \text{ kcal/mol}$, $K_f = 3.68 \times 10^3$ 。在总压为 10^{-4} torr 时, $K_f \cdot P^2 = 3.68 \times 10^3 \times 1.73 \times 10^{-4} = 6.4 \times 10^{-11}$ 。因此,在这些条件下,甲烷的平衡浓度非常低。

如图 10.4 和图 10.5 所示,当压力超过 20 atm 时,可得所希望的较高分子量的醇或苯;如果反应是在 1 atm 下进行,由于热力学上的限制,催化剂就不能表现出它的真正效能。因此,必须使用间断或者连续的高压反应器,以在高达 100 atm 下实现 CO-H_2 混合物的反应。

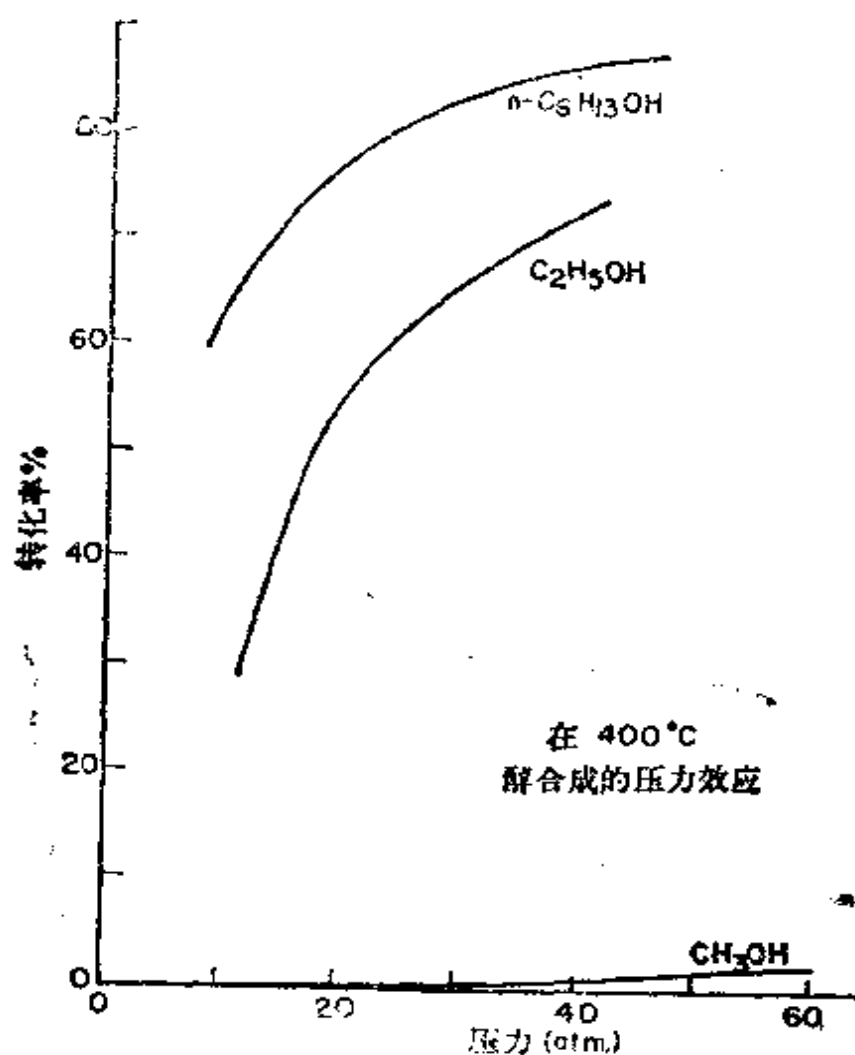


图 10.4 从 CO 和 H_2 得到较高分子量的醇与反应总压的关系

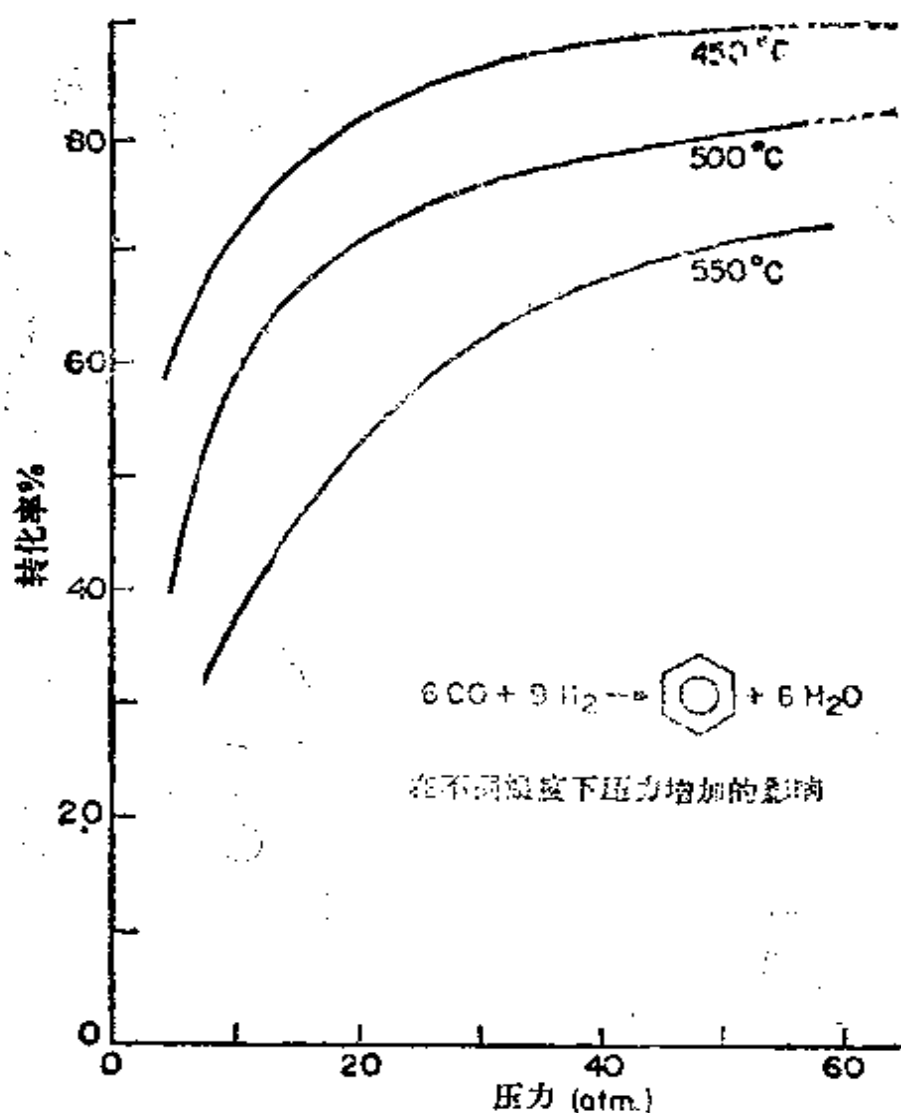
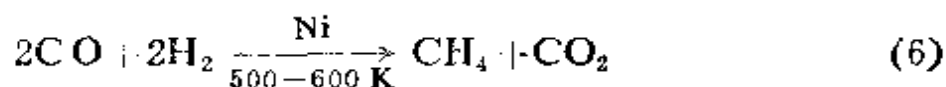


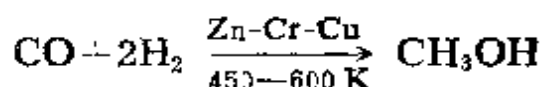
图 10.5 从 CO 和 H₂ 得苯的计算产率与反应总压力的关系

§ 10.3 一氧化碳加氢及插入反应中不同的反应途径和选择性

CO 加氢可选择生成 C₁ 的烃类化合物如甲烷、甲醇；或者生成不含其它产物的较长碳链的烃类化合物。在镍催化剂上可以相当高的速率选择地生成甲烷^[11]：

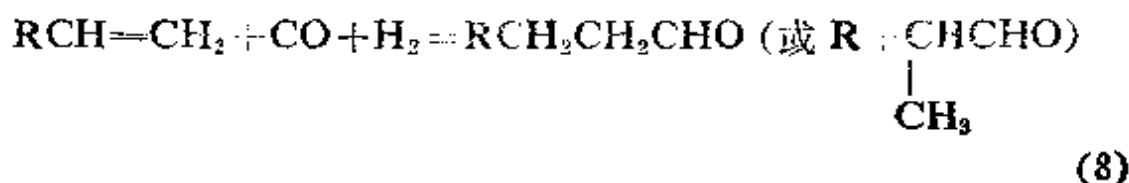


CO 和 H₂ 在铬酸锌-铬酸铜催化剂上可以合成甲醇^[12]：



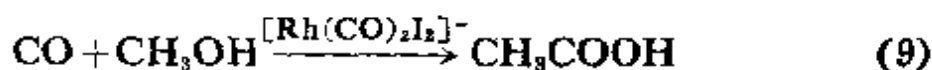
近来也发现在钨和铂催化剂上在较高压力(~12atm)下可以选择性地生成甲醇^[13]。这两个催化反应构成了甲烷化和甲醇生成的重要工业技术基础。

在 C_n 烯的分子中只插入一个 CO 分子生成一种多一个碳数 C_{n+1} 的醛的最早反应之一是“醛化”或“含氧化合物合成”反应(Oxo reaction)。“含氧化合物合成”反应是在均相羰基铑 [HRh(CO)₂] 或羰基钴 [HCo(CO)₄] 催化剂上进行的,而且都是重要的工业过程。^[14]



一旦用羰基化反应合成醛时,借还原作用还可合成各种重要的醇。铑的醇化催化剂的活性比钴催化剂高 10⁴ 倍。

另一个只有一个 CO 分子选择插入反应的重要例子是从甲醇生产醋酸：



这种均相反应在 I⁻ 作助催化剂时,仍可以 Rh 或 Co 作催化剂。近来,有人报道从 CO 和 H₂ 在复相和均相铑催化剂上选择地生成醋酸和乙醛^[16]以及乙二醇。^[17]

这些例子清楚地说明,从 CO 和 H₂ 出发,选择合成各种有机分子是可行的。其中某些产物是饱和或不饱和的直链烃类,另一些则都是含氧化合物(醇、醛、酸)。然而,对其它分子要实现这一点,我们就必须在分子水平上了解控制反应中间物和反应物形成的表面基元过程。为此目的,把在一氧化碳加氢过程中所发生的

过程细分如下:

1. 甲烷化作用;
2. 甲醇的生成;
3. 生成高分子量烃类化合物的聚合反应;
4. 含氧有机分子的生成;
5. 插入 CO 分子(羰基化作用),以生成 C_2 或 C_3 产物。

我们希望知道在各种实验条件下生成这些不同产物的机理。这涉及在分子水平上了解催化剂表面结构,活性位置的氧化态,反应中间产物的结构以及能延长催化剂寿命和改善催化剂效能的各种添加物的作用。尽管对反应机理尚未完全了解,但对给定催化剂体系的细心研究已验证了活性催化剂的许多基元反应步骤、表面结构和组成。下面我们讨论用研究活性催化剂的实验结果来了解 CO 加氢的各种反应。

§ 10.4 甲烷化作用

CO 加氢的主要产物之一是甲烷。几乎只有在镍催化剂上才产生这种产物,在许多其它过渡金属表面上,甲烷与较高分子量的烃类化合物共生。Vannice^[19]曾在总压为 1 atm 下测定了各种过渡金属甲烷化的相对活性。在上述压力条件下,由于热力学的限制,大多数的其它烃类分子不见得生成。其活性降低的顺序是 $Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Pt > Ir$ 。经测定,CO 和 H_2 在 Ru、Fe、Co 和 Rh 金属上甲烷化的活化能为 23~25 kcal/mol,活化能几乎相等说明甲烷化的机理很可能类似。最近一些实验室的研究清楚表明,主要机理是随着 CO 的解离,表面碳原子加氢生成甲烷。吸附的氧与另一个 CO 分子反应生成 CO_2 而从表面移去。被用于加氢的表面活性的碳形成的净过程(het process),常被描述为 CO 的歧化反应 $2CO = C + CO_2$,也叫 Boudouard 反应。这种

机理已用几种方法所证实。在 500—700 K 温度范围内, CO 混合物存在下, 多晶 Rh、Fe 和 Ni 表面^[19]上检测出有含碳层, 在抽出反应混合物并通入氢后, 甲烷能以在水气存在时的相同速度生成。Ventrcek 等人^[20]和 Rabo 等人^[21]分别由 Ni、Ru 和 Co 催化剂表面上放出 CO_2 ($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$) 的量, 滴定出表面碳的量。Rabo 等人^[21]在表面碳生成之后, 以脉冲的方式通入 H_2 , 则主要生成甲烷。Bilon 等人^[22]在 Ni、CO 和 Ru 上由标记的 ^{13}C CO 解离、沉积活性表面碳, 这种放射性碳层很容易依次生成标记的 $^{13}\text{C}\text{H}_4$ 。

由 CO 解离所生成的活性表面碳只能在一个相当窄的温度范围内保持生成甲烷的活性。高于 700 K 时, 碳层变成石墨并失去它与氢作用的反应活性。而温度低于 450 K 时, CO 解离成活性碳的速率太慢, 以至难以生成浓度足够高的活性表面碳。生成甲烷的温度如此之窄, 与 CO 的性质和 C 的化学键有关。很多关于表面化学键形成的研究很好地证实了分子在表面解离是一活化过程。

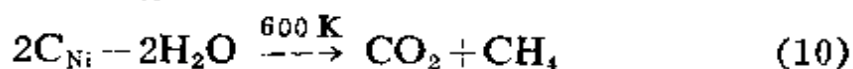
然而, 形成的表面碳的化学活性变化尚未很好地加以证实。于 450 K—700 K 范围内, CO 在过渡金属表面上解离所产生的碳, 具有特殊的加氢活性表明活性碳-金属键的形成值得进一步的实验研究。因为已经测知这种活性碳-金属键能产生加氢活性, 所以并非不可能生成易反应的多重键烯或碳炔物种。Araki 和 Ponec^[19,6]比较了 Ni 和 Ni-Cu 合金对甲烷化的催化活性, 添加小于 10% 的 Cu 原子其活性急剧降低。这个结果说明, 在直接加氢生成甲烷时形成强的和活性的金属-碳键过程中, 涉及一个以上的镍原子。由于 C_2H_4 和 C_2H_2 吸附于铂(111)晶面上检出了乙炔分子, 在铂面上碳是强裂束缚在三重对称位置上^[23], 看来在镍表面上碳或 CH 碎片也会同三个镍原子相结合而定位的^[24] 这种活性碳相对于生成的石墨而言, 是亚稳态的。但是, 当加热到 700 K 以上, 就

生成了一种氢分子不易与之反应的稳定的石墨表面层。而这种石墨碳一旦形成,催化剂就失去生成任何烃类化合物的催化活性。

尽管由 CO 解离生成活性表面碳的加氢是形成甲烷的主要机理,但并不是生成甲烷的唯一机理。Poutsma 等人在不能解离 CO 的钯表面上^[13],测出了生成的甲烷。他们发现:于 300 K 的条件下,在 Ni 催化剂表面上仅存在着分子态的一氧化碳,也测到生成的甲烷。Vannice^[11]也报道在钯、铂和铱表面上可生成甲烷,这些独立的实验表明,在这些过渡金属催化剂上,多数情况下 CO 不解离。但似乎分子状态的 CO 也能直接加氢生成甲烷,在适当的温度范围内,其速度远低于由 CO 解离生成的活性碳加氢的反应速率。

Pichler^[46]和 Emmett^[8,9]提出另外一种机理,即分子态一氧化碳直接加氢生成烯醇物种,随后脱水并进一步生成甲烷。很可能这种机理提供了一种另外的反应途径,这种反应在一些过渡金属催化剂上,能与一氧化碳解离生成甲烷的反应相竞争。尽管后一种过程在所用的甲烷化实验条件下(1—5 atm, 450—700 K, 在镍、钴和钨催化剂上)似乎是主要的,但是,像许多研究所指出的那样,这决不是由一氧化碳和氢生成甲烷仅有的反应机理。

Rabo 等人^[25]进一步研究了从 CO 歧化和其它碳源所形成的 C_{Ni} 化学。他们发现 C_{Ni} 易于同水反应。在 600 K 时,向新制备的 C_{Ni} 上注入一个脉冲的水蒸汽, C_{Ni} 迅速与水按下列方程反应生成等克分子的 CO_2 和 CH_4 :



这些试验结果与碳和水之间反应的热力学结果一致。在低温时,与在高温时发生的产物为 $CO + H_2$ 的同样反应相比,有利于甲烷的生成。新制的 C_{Ni} 易于与 H_2 和 H_2O 反应,而在高温下老化的 C_{Ni} 对 H_2 和 H_2O 基本上都是惰性的。与 C_{Ni} 同 H_2 的反应相似,

C_{Ni} 同水的反应在 600 K 时是快速，反应在几分钟内就有 $\geq 90\%$ 的 C_{Ni} 层转化了。

根据 Boudouard 反应，由 CO 生成 C_{Ni} 是放热反应， C_{Ni}^{CO} 同 H_2O 也是放热反应。后面这个观测结果与石墨和水的反应不同；由计算得到石墨同 H_2O 反应，在大约 600 K 时是吸热反应，其吸收的热量约为 3 kcal/mol。 C_{Ni} 和 H_2O 之间反应的放热性质表明， C_{Ni} 与石墨相比处于较高的能量状态。

Castner^[20] 等人在测量 CO- H_2 和 CO_2 - H_2 混合气在洁净铑和氧化铑表面上的反应速度时，观测到甲烷化动力学中一种有意义的变化。在 600 K 时得到的甲烷化速率、活化能和指数前因子列于表 10.3。在预氧化的金属表面上，转换数越大，活化能越低。象动力学参数的很大变化表明的那样，氧化过的金属表面不仅是一种较好的催化剂，而且甲烷化的机理也很不相同。在氧化过的金属表面上，生成甲烷的活化能在 12—15 kcal 的范围内，当在这个反应中，用 CO_2 - H_2 混合物代替 CO- H_2 时也是如此，但在洁净金属表面上这个反应的活化能为 24 kcal。高分辨电子能谱的研究发现 CO_2 在洁净表面上解离成 CO 和 O，因此这分子在洁净金属表面上可作为氧化剂。故在局部氧化的铑表面上发生的大概是

表 10.3 CO 和 CO_2 在多晶铑金属薄片上加氢动力学参数

($TN = A_{exp} \cdot \exp(-E_a/RT)$ 的比较)

反应条件	表面预处理	在 300°C CH_4 的 TN (分子/活性位置·秒)	A (分子/活性位置·秒)	E_a (kcal/mol)
$3H_2:1CO$ 0.92atm	洁 净	0.13 ± 0.03	10^6	24 ± 3
$3H_2:1CO_2$ 0.92atm	洁 净	0.33 ± 0.05	10^6	16 ± 2
$3H_2:1CO$ 6atm	预 氧 化	1.7 ± 0.4	10^6	12 ± 3

CO₂-H₂ 反应,因为这个理由,在氧化的金属表面上该反应与 CO-H₂ 反应的动力学是类似的。

§ 10.5 甲醇的生成

工业方法生产甲醇是用锌、铜和氧化铬的混合物作催化剂,在相当低的压力(小于 100 atm)下,由一氧化碳和氢合成。Mehta 等人^[17]近来的研究表明:在反应条件下,催化剂形态发生重要的变化。氧化锌主体中存在的 Cu⁺似乎是生成甲醇的活性组份,铬则好像是增加 Cu 的溶解度,增加 Cu⁺ 浓度使催化活性提高。铜溶解在氧化锌中, Cr³⁺ 离子的存在可加速这个固态反应。Poutsma 等人^[19]曾报道一氧化碳和氢在钨、铂和铱上于高压下合成 (> 150 atm) 甲醇。对此反应,钨的活性比铂或铱高 10 倍。因为这些表面不易解离一氧化碳,所以甲醇生成好象是由分子态 CO 在过渡金属直接加氢的结果。虽然对氧化锌/氧化铜/氧化铬催化剂体系合成甲醇的反应缺少比较详细的研究,尚不能得出类似的结论,但是,至少在高压下,由一氧化碳直接加氢生成甲醇是这反应的一个途径。

§ 10.6 聚合反应

一氧化碳在铁、钴和钨表面上加氢能生成分子量分布范围很宽的烃类化合物。这方面的例子示于表 10.1,表中列出 1940 年在改型的钴催化剂上所获得的典型产物分布。所生成的大多数的烃类化合物是正烷烃,然而也得到较低浓度的烯和醇。

产物分布之广,说明可能有聚合机理起作用,某些中间物起着链引发剂的作用,然后迅速进行链增长,直到分子从催化剂表面脱附之前由氢使链终止为止。反应产物分布可用聚合过程中常遇到的 Schultz-Flory^[27,28]分子量分布公式表示:

$$M(P) = (\ln^2 \alpha) P \alpha^P \quad (11)$$

式中 $M(P)$ 是含 P 个碳原子的烃类化合物的重量分数, 链增长的概率因子定义为

$$\alpha = \frac{r_p}{r_p + r_t} \quad (12)$$

式中 r_p 和 r_t 分别为链增长和终止的速率。方程式(11)可表示为对数的形式:

$$\log \frac{M(P)}{P} = \log (\ln^2 \alpha) + P \log \alpha \quad (13)$$

将 $\log [M(P)/P]$ 对 P 作图, 可由斜率或截距得到 α 值, 由斜率和截距得到的 α 值的一致性, 是能否很好符合 Schultz-Florg 公式的标准。

Dwyer 和 Somorjai 利用约 1 平方厘米表面积的多晶薄片,

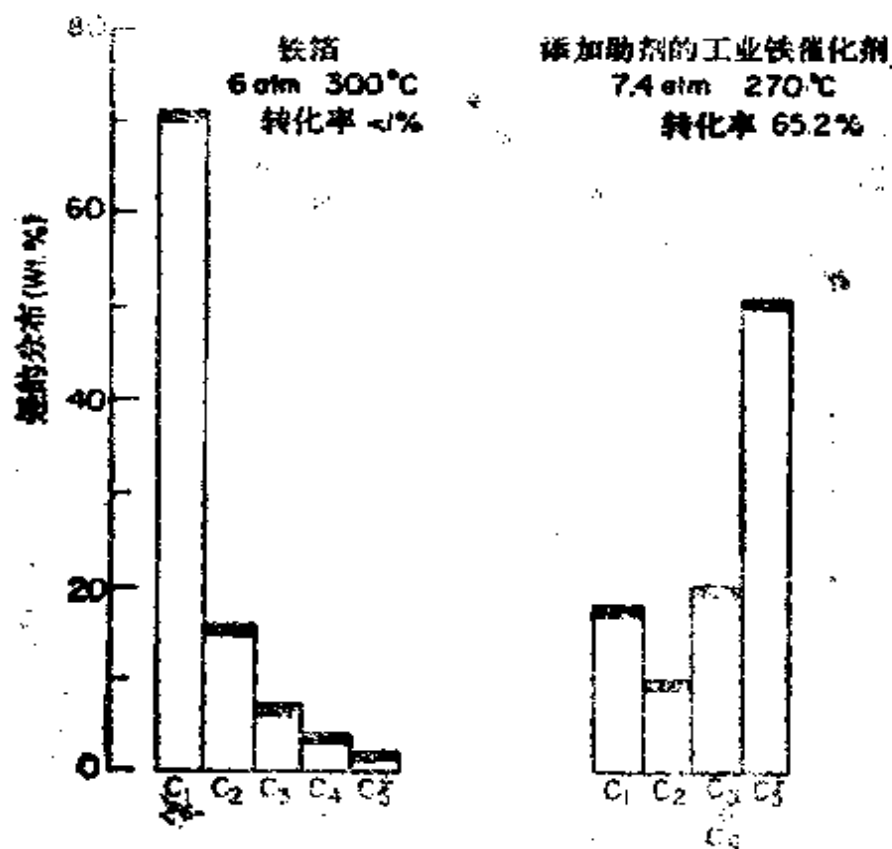


图 10.6 从文献 29 得到的低转化率产物分布和文献 5 得到的高转化率的产物分布比较

研究 Fischer-Tropsch 反应; 反应是在氢对一氧化碳的比为 3:1, 压力为 6 atm 和 600 K 条件下进行的。在这些条件下, 在低转化率 (<1%) 时所得到的产物主要是甲烷和乙烯, 也有痕量的直至 C_6 的其它 α -烯烃。图 10.6 将此产物分布与用铁作催化剂在工业条件下, 从中间工厂的试验研究中获得高转化率(85%)作了对比。

在工业条件下, 可以得到高浓度的高分子量烷烃。由于 C_2H_6 是检测出的产物之一, 为了模拟高转化率的实验条件, Dwyer 和 Somorjai^[29] 向合成气中加入了乙烯。然后观测了乙烯随反应时间的变化, 多数乙烯经加氢生成乙烷, 如图 10.7 所示, 结果约有 10% 加入的乙烯转化成其它的烃类化合物。乙烯形成其它烃类化

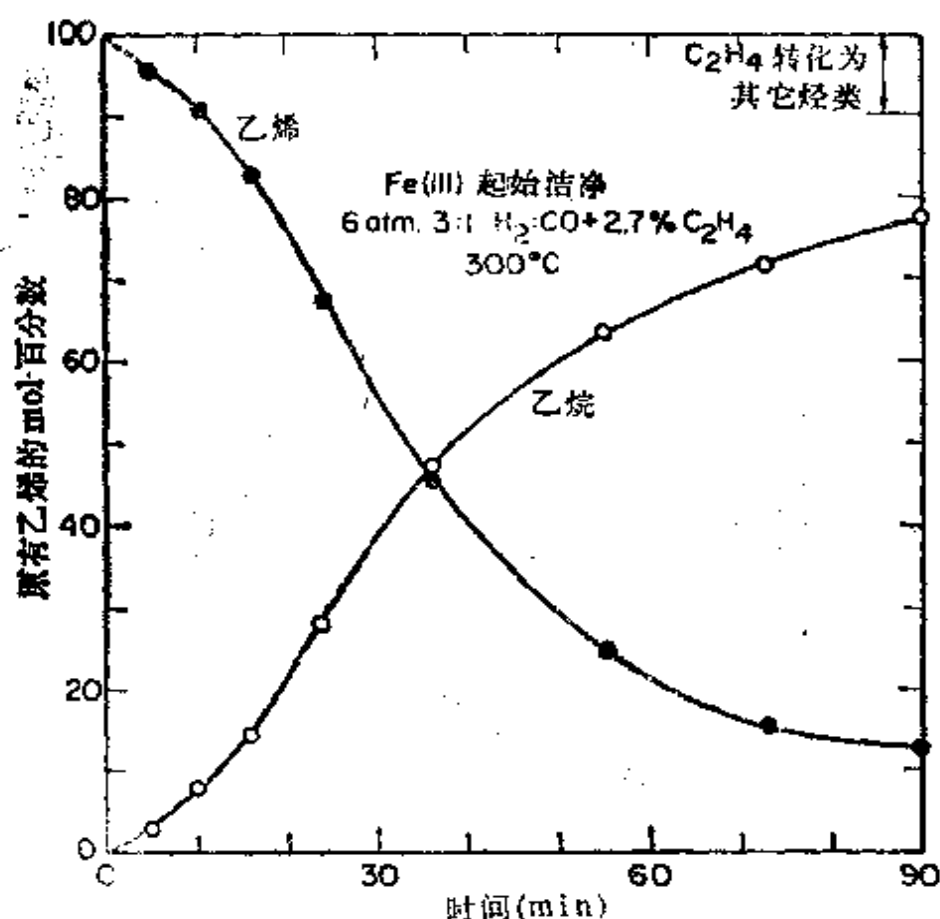


图 10.7 加入的 2.7% mol 百分数乙烯变为乙烷的转化率与时间的关系
注意有些乙烯转化为其它烃类

合物的转化作用对 CO-H₂ 反应的产物分布有很大影响,如图 10.8 所示。由于合成气中存在着乙烯,因而提高了 C₃-C₅ 烃类化合

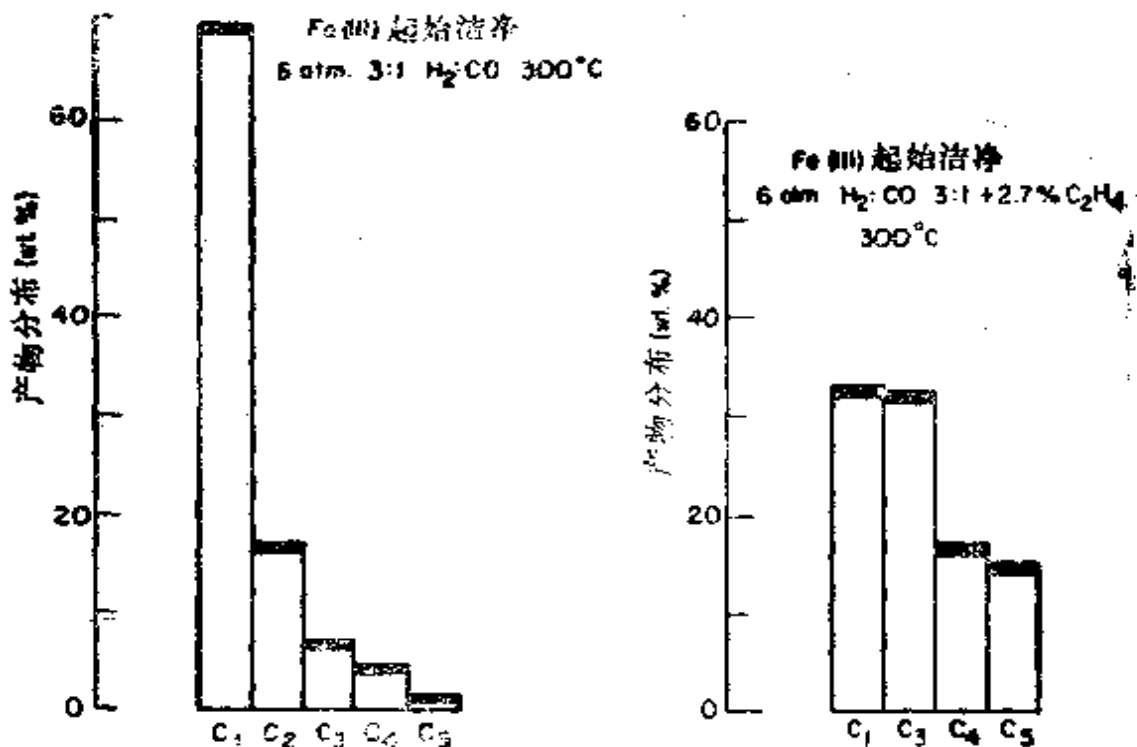


图 10.8 在起始洁净的 Fe(III) 面上添加和不添加乙烯时产物分布的比较,乙烯的浓度用 mol 百分数表示

物的相对量。用改变乙烯分压(2-150torr 之间)的方法研究过在 H₂ 与 CO 之比保持 3:1 和总压为 6 atm 时,乙烯浓度对产物分布的影响。图 10.9 示出乙烯分压与产物分布的关系。当增加乙烯的初始分压时,即使所形成的甲烷在很大程度上保持不变,但是甲烷在产物分布中的相对量减少了。然而,C₅ 的分数随乙烯的增加几乎是线性增加,C₃、C₄ 的分数则增加到一极限值。

在实验中,向合成气加入丙烯所产生的结果与加入乙烯类似。加入丙烯仿佛比加入同量乙烯时产物的分子量大一些,其结果示于图 10.10。所观测到的主要是 C₆ 和 C₇ 的烃类化合物,甚至还有痕量的 C₈ 烃类化合物。在图 10.11 中将所得的产物分布同高转化实验条件下的典型产物分布进行了比较,其产物分布有着明

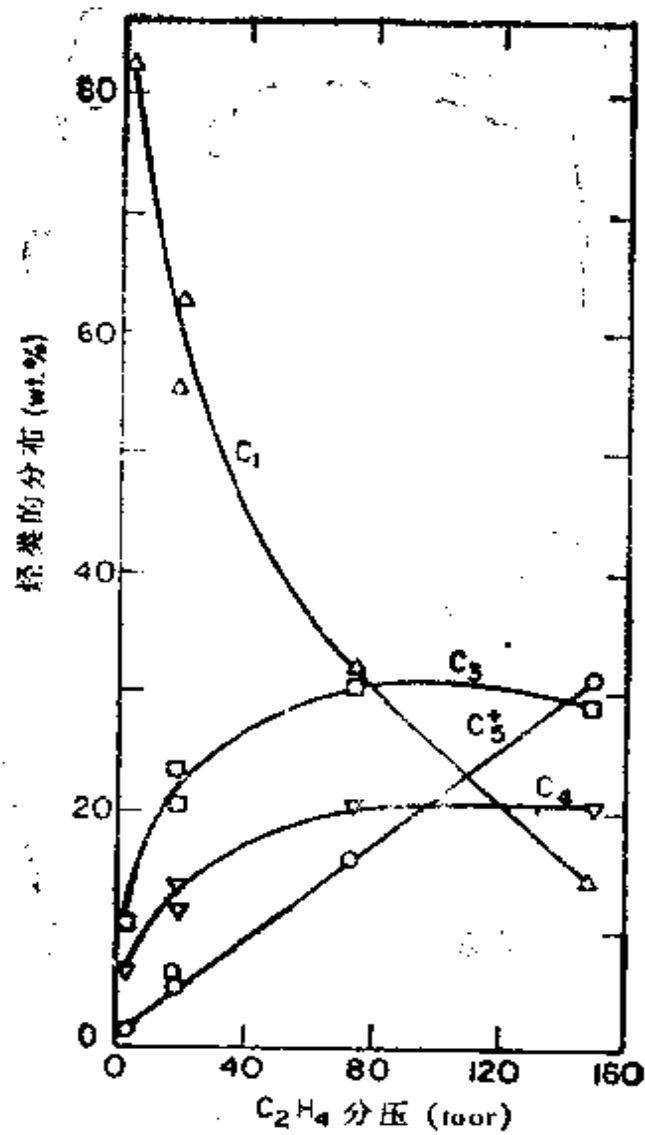


图 10.9 固定反应条件 (6atm, 3:1H:CO, 300°C) 下产物分布与添加乙烯的关系

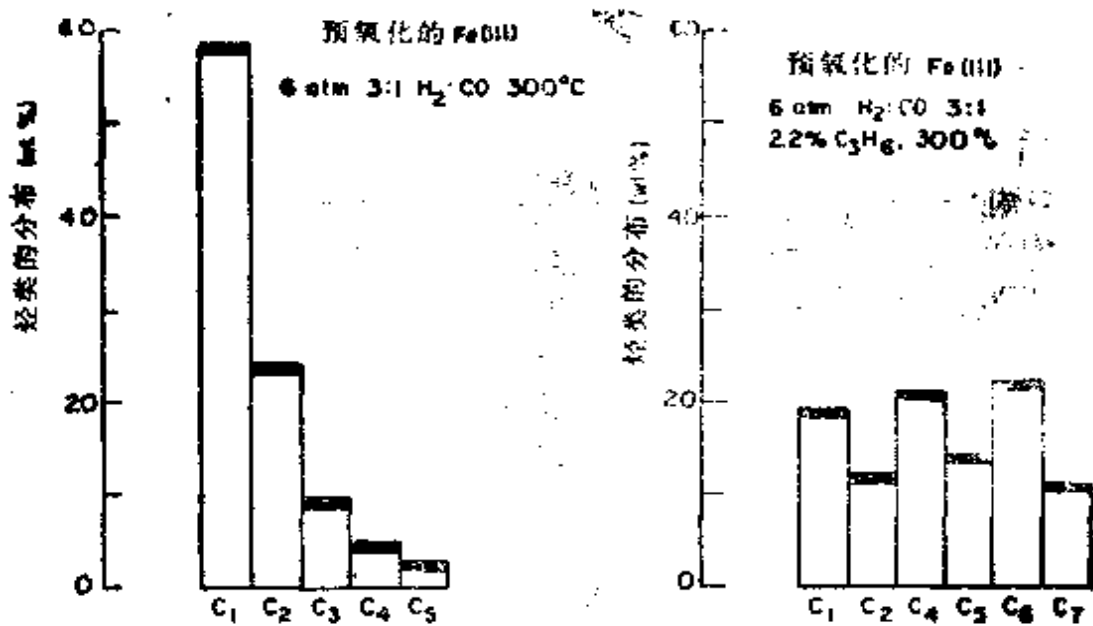


图 10.10 丙烯存在下, 在氧化的铁晶体表面上得到的产物分布

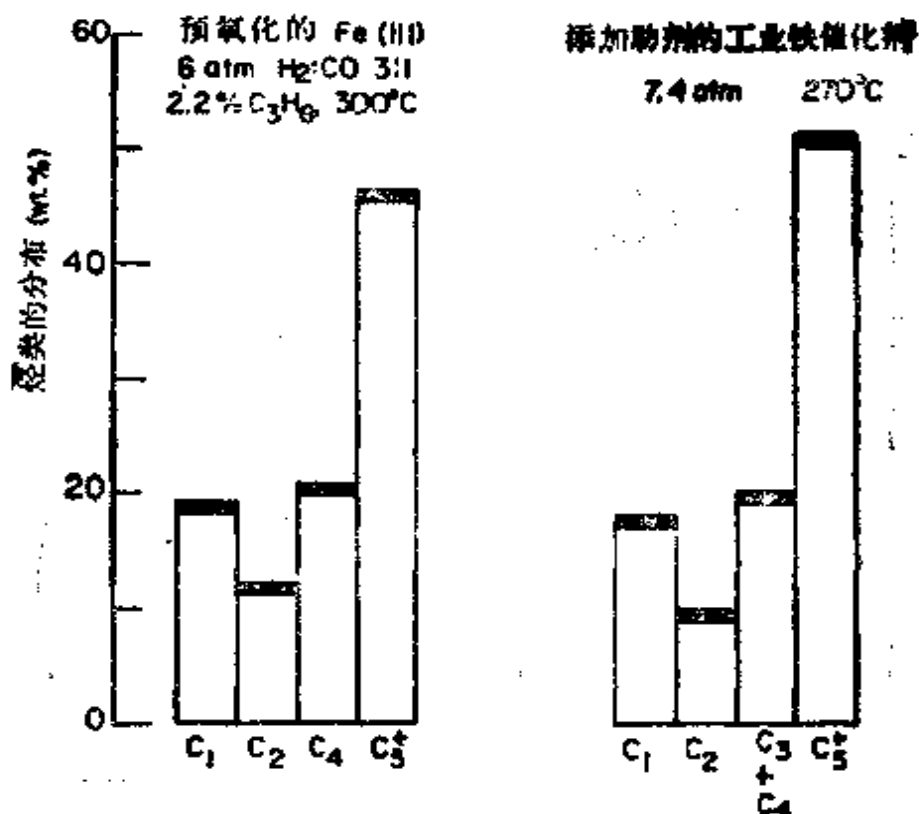


图 10.11 在低转化实验和高转化实验条件下, 丙烯加入 CO 和 H₂ 中所得的产物分布的比较

显的相似性，在加入小量的丙烯后可能得到在高转化条件下的产物分布。

向一氧化碳和氢的混合气加入 C_2H_4 之后，所得到的烃类产物分布示于图 10.12，并可认为是 Schultz-Flory 分布。链增长

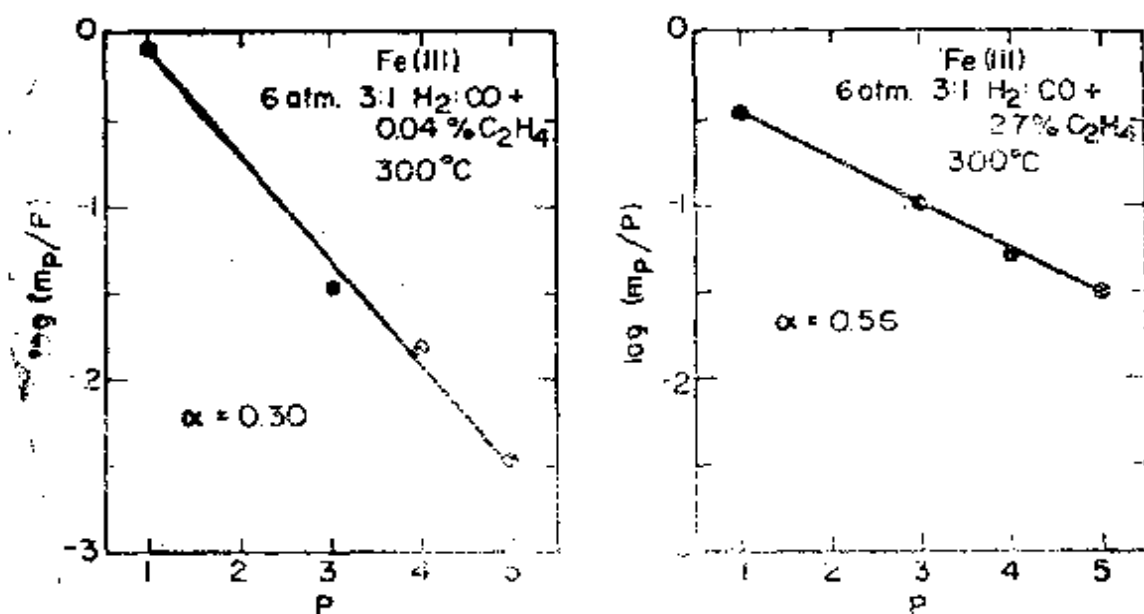


图 10.12 在两个不同乙烯分压下，CO-H₂ 在铁上的反应，根据方程(13)定义的 Schultz-Flory 分布得到烃类分布图。注意：乙烯压力较高时链增长参数 α 增加

参数 α 从乙烯压力为 2 torr 时的 0.3 变至乙烯压力为 12.5 torr 时的 0.56。由斜率和截距得到的 α 值完全一致，故证明这种分布遵守 Schultz-Flory 方程。链增长几率随乙烯分压的增加而增加，说明乙烯直接参加链增长步骤。加入丙烯得到的 Schultz-Flory 烃类产物分布图如 10.13 所示，由斜率和截距得 $\alpha = 0.7$ ，该值可与在工业铁催化剂上高转化条件下得到的 $\alpha = 0.8$ 相比是很好的。

在 Fischer-Tropsch 反应方面，发表了大量关于在烃类化合物中用放射性同位素标记烯烃的工作。Kummer 和 Emmett^[8] 和 Hall 等人的首创工作提出乙烯在铁催化剂上起链引发剂的作用，此结论是根据 C₃ 和 C₅ 馏份的恒定克分子放射性提出的。

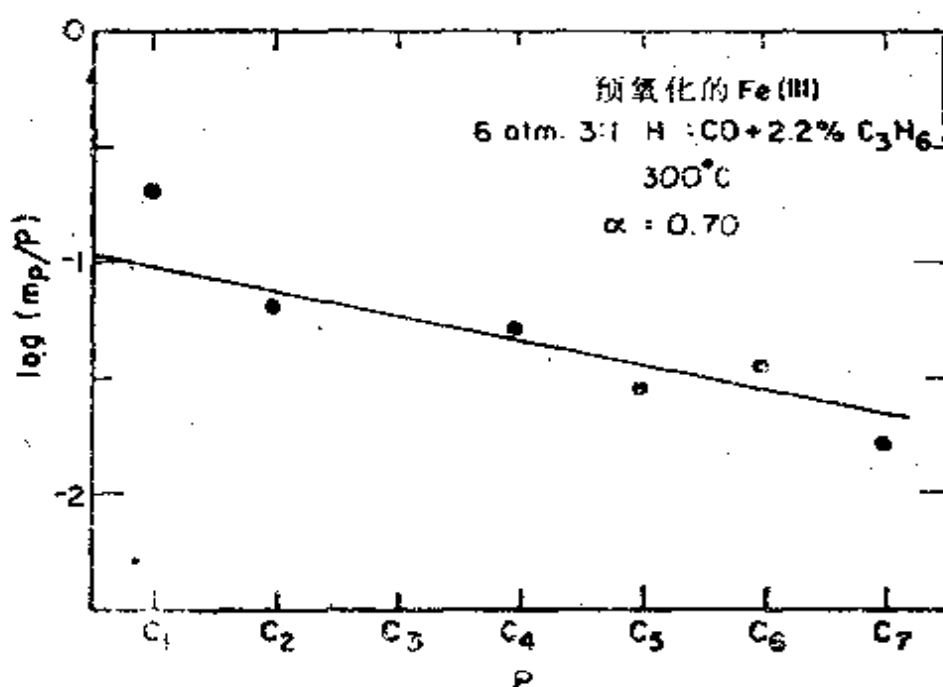


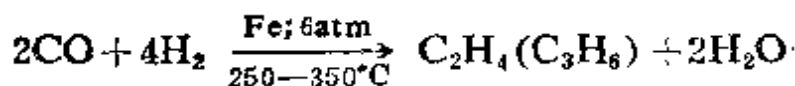
图 10.13 加丙烯后的 CO-H₂ 在铁上的反应，根据方程(13)定义的 Schultz-Flory 分布得到的烃类分布图

Eidus 等人^[30]在钴催化剂上也得到同样的结果。

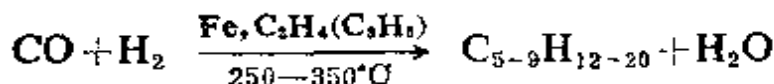
尽管在反应条件下，这种产物在热力学上是不稳定的，但长期以来一直猜想 α -烯烃是 Fischer-Tropsch 合成的主要产物。已证明气流中 α -烯烃浓度随空速增加^[31]。在 Fischer-Tropsch 反应条件下， α -烯烃的再吸附并相继进行二次反应似乎是容易的。这些烯烃的再吸附和二次反应，在 Fischer-Tropsch 合成中，可能是导致烃类分子增长的主要反应途径。在装有大面积催化剂的标准流动床中，要预先求出床前沿(leading edge of the bed)的产物分布与低转化时所得到的产物分布类似。当这些初始产物沿床层前移时，将会发生再吸附和二次反应，进而得到较高分子量的产物。由于产物分布沿催化剂床层的变化结果使催化剂组成也发生相应的变化。做为主要反应步骤的再吸附过程的存在，使人们有可能设计出控制产物分布的方法。在 Fischer-Tropsch 反应中，可用来改变产品分布的实验变量有向反应物中加入各种添加剂，

改变催化剂床层的大小和几何形状,以及催化剂的混合。

因此,我们可以把在铁或钌表面上高分子量烃类化合物的形成写成一个两步过程,即开始生成烯烃:



接着烯烃再吸附,引起聚合反应:



近来,关于 $\text{CO}-\text{H}_2$ 在钌表面上反应的研究也同样说明在金属催化剂表面上再吸附的重要性。在反应混合物中初始产物经再吸附进行多步骤反应就提供同时用几个催化剂来改变产物分布的机会。如采用两个机械混合的催化剂而不用铁催化剂表面,可实现烯烃再吸附进一步反应的实验条件。用这种方法改变产物分布所得到的分子,比饱和的直链烃类分子更理想。近来, Lachthaler 等人^[32,33]报道了关于 CO 和 H_2 转化成芳香族分子或高辛烷值汽油的方法。如上所述,首先用 CO 和 H_2 的催化反应来生成甲醇和烯烃。然后,用沸石型选择催化剂与钌或其它金属催化剂装入同一反应器中,使甲醇和烯烃转化成芳香族分子、环烷烃和烷烃。这种机理包括甲醇脱水生成二甲醚。也可生成轻烯烃并且借甲醇和二甲醚^[34]烷基化而又生成较高分子量的烯烃,然后生成最终的环烃和芳烃产物。

在 ThO_2 表面上于较高温度下,从 CO 和 H_2 生成芳香族分子已有报道^[40], 而低温高压下在同样的催化剂上则生成 C_4 异构体(异构合成法)(isosynthesis)。但是,对其反应机理尚未进行详细深入的科学研究。

§ 10.7 含氧有机分子的生成

研究人员的重要目的是由一氧化碳加氢生成醇、醛和酸。使

CO 和 H₂ 插入一个具有 C_n 个原子数的烯烃, 生成具有 C_{n+1} 个原子数的醛叫做“醛化”或“含氧化合物合成过程”, 它具有重要的工业用途^[14]。这种羰基的插入过程, 是用三苯基磷为配位体调节剂的氢化羰基钴或氢化羰基铑作催化剂。这两种催化剂在溶液中都是活性的, 而铑的化合物在较低的压力 (~10 atm) 和温度 (~420 K) 下起作用。Pruett^[17] 曾提出用羰基铑为均相催化剂在 510—550 K 温度下, 由 CO 和 H₂ 合成乙二醇的报告。因为 5 mol 气体才产生 1 mol 产物, 所以为进行这个反应需要用 1200 atm 高压。



红外光谱研究证明, 在这个反应中的催化剂可能是大的铑阴离子络合物 $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{34}]^{2-}$ 。

选择性的铑催化剂是将金属有机铑化合物固定在氧化物或聚合物表面上制成的。由乙烯生产丙醛是用 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\text{CO})_2\text{Cl}$ 固定在硅或苯乙烯聚合物上^[35]作催化剂进行反应的。最近, Prekins 和 Vollhardt^[36] 报道了用附载在聚合物上的环茂基钴作催化剂的甲烷化反应和 Fischer-Tropsch 反应的活性。Ichikuwa^[37] 报道用部分分解的羰基铑原子簇沉积在 MgO 和 ZnO 载体上作催化剂, 可由 CO 和 H₂ 合成甲醇。有趣的是当同样的铑原子簇附载在硅胶载体上时, 只检测出甲烷化反应的产物。

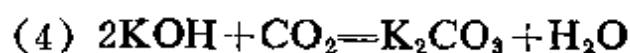
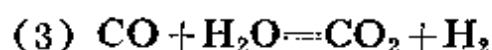
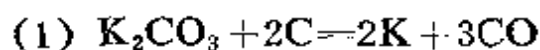
用复相铑催化剂可由 CO 和 H₂ 生成乙酸和乙醛^[16]。而将铑担在硅胶载体上, 在 600 K 和 70 atm 下, 能生成这些含氧的 C₂ 产物。应该注意, 均相铑催化剂 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ 存在时, 在 480 K 和 30—40 atm 下, 甲醇直接羰基化生成的是乙酸。

铑是一种产生含氧量高的小分子烃类化合物 (C₂ 或 C₃) 的极好催化剂, 而且它对链增长和聚合反应都没有活性。Castner 等人^[26] 近来的研究表明, 在低转化率的实验中, 铑与铁和钨不同, 向 CO-H₂ 混合物中加入乙醇或烯烃不产生链增长。

Sexton 和 Somorjai^[10]的低转化研究也表明, 洁净非附载铈金属表面上不能生成含氧产物。要得到醇、醛和酸必须将表面预氧化。这说明零价铈不是氧插入作用的催化剂, 而氧插入作用与该金属的其它氧化态有关。用给出电子的碱性氧化物作铈催化剂的载体时, 则生成烯烃和甲烷。象碱金属或者锰这些助剂在加强含氧产物方面的重要性, 也意味着稳定的铈的特定氧化态对获得含氧分子的必要性。

Anderson^[38]对氮化铁催化特性的研究, 有力地证明了稳定与金属有所区别的氧化态以获得含氧产物是必须的。这些化合物是用在氨中将铁加热的方法制备的; 其主要产物是醇。虽然氮化物在 CO-H₂ 混合物中会慢慢地分解, 但容易再生。因为铁的氧化态在控制反应途径方面起关键作用, 所以在氮化铁上所得到的产物分布与在铁或氧化铁上的大不相同。

向活性催化剂中加入给电子的碱金属, 对产物分布有明显的影响。最近, 用钾预处理氧化铁的研究表明^[38], 此金属稳定着氧化物, 否则这种氧化物在 CO-H₂ 反应混合物中是不稳定的, 俄歇能谱研究证明, 在 CO-H₂ 混合物中, 在铁或氧化铁催化剂表面上, 经短时间反应后, 其表面覆盖有多层碳。这样, 催化剂表面就失去 Fischer-Tropsch 反应活性, 并变成一种甲烷化缓慢的催化剂。用碱预处理的氧化铁表面能保持其表面组成, 即使延长反应时间以后, 也没发现表面上形成碳。Veraa 和 Bell^[40]提出钾催化剂能除去表面碳的反应方程如下:



§ 10.9 近期的研究方向

从一氧化碳在过渡金属表面上加氢的原子的水平的研究中产生了几十个重要问题。这些问题包括化学成键,活性碳碎片的反应,金属表面氧化态的鉴定以及 C-C 键的形成。

1. 大量的实验数据证明,在 CO-H₂ 反应中,高反应活性的碳碎片起着重要作用^[44]。HREELS 研究指出,在镍、铁和铈表面上存在着稳定的 C、CH 和 CH₂ 物种。这些活性物种同氢或水反应可生成甲烷和其它烃类化合物。这些碎片在一定的温度范围内是活性的,其温度范围是从 CO 的分解温度(300—500 K)到活性碎片转化为石墨的温度(>700 K)^[44]。这些碎片的化学成键、流动性和反应性能似乎决定着很多在 CO-H₂ 催化反应中起作用的反应途径。

2. 许多实验证明,在 CO 和 H₂ 选择地生成分子产物时,涉及特殊的氧化态。铈和铁的预氧化,可使活性增加很多,使甲烷化按不同机理进行,以至得到不同的产物分布。在 Fischer-Tropsch 反应中,氮化铁催化剂生成醇,而其它铁的化合物(硫化铁、氧化铁)则产生直链饱和烃。将铈附载在碱性载体上,会促进甲醇的生成,然而,将铈附载在较酸性的载体上,则主要生成甲烷。供给电子(如碱金属)或接受电子(如氧)的添加物对产物分布都有明显的影响。这些结果提供的尽管是间接的,但却是有力的证明,即金属催化剂表面氧化态的改变对反应途径及产物分布都有很大的影响。在不久的将来,将采用电子能谱或其它技术对催化剂表面进行精确而详细的研究,以便对 Fischer-Tropsch 反应中,表面原子的氧化态和产物分布之间的相互关系有更好的了解。

3. 在 CO 和 H₂ 选择地生成烃类分子时,最重要的反应步骤或许是 C—C 键的形成。虽然已证明初始步骤中产生的烯烃的再

吸附具有二次反应和聚合的活性，但是对生成烯炔的反应步骤尚未证实。电子能谱以及同位素标记的研究，应该有助于对 C—C 键的形成反应获得更好的了解。

参考文献

1. P. Sabatier and J. B. Senderens, C. R. Acad. Sci. Paris **134**, 514 (1902).
2. (a) M. E. Dry, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. **15**, 232 (1976); (b) G. A. Mills and F. W. Sheffgen, Catal. Rev. **8**, 159 (1973).
3. F. Fischer and H. Tropsch, Brennst.-Chim. **7**, 97 (1926).
4. (a) H. Pichler, Adv. Catal. **4**, 271. (1952); (b) H. Kolbel, Chem.-Ing-Tech. **29**, 505 (1957).
5. J. H. Storch, N. Golumbic, and R. B. Anderson, *The Fischer-Tropsch and Related Syntheses*, Wiley, New York, 1951.
6. R. B. Anderson in *Catalysis*, vol. 4, ed. P. H. Emmett, Reinhold, New York, 1956.
7. G. Natta, U. Columbo, and I. Paspuon in *Catalysis*, vol. 5, ed. P. H. Emmett, Reinhold, New York, 1957.
8. J. T. Kummer and P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc. **75**, 5177 (1953).
9. W. K. Hall, R. J. Kokes, and P. H. Emmett. J. Am. Chem. Soc. **82**, 1027 (1960).
10. B. A. Sexton and G. A. Somorjai, J. Catal. **46**, 167 (1977).
11. M. A. Vannice, Catal. Rev. **14**, 153 (1976).
12. (a) R. G. Herman, K. Klier, G. W. Simmons, B. P. Finn, and S. B. Bulko, J. Catal. **56**, 407 (1978); (b) S. Mehta, G. W. Simmons, K. Klier, and R. G. Herman, J. Catal. **57**, 339 (1979).
13. M. L. Poutsma, L. F. Elek, P. Ibarbia, H. Risch, and J. A. Rabo, J. Catal. **52**, 157 (1978).

14. R.L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, 1 (1979).
15. G.W. Parshall, *J. Mol. Catal.* **4**, 213 (1978).
16. M.M. Bhasin, W.J. Bartley, P.C. Ellgen, and T.P. Wilson, *J. Catal.* **54**, 120 (1978).
17. R. Pruett, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **295**, 239 (1977).
18. M.A. Vannice, *J. Catal.* **37**, 449 (1975).
19. (a) D.J. Dwyer and G.A. Somorjai, *J. Catal.* **52**, 291 (1978); (b) M. Araki and V. Ponec, *J. Catal.* **44**, 439 (1976).
20. P.R. Ventrcek, B.J. Wood, and H. Wise, *J. Catal.* **43**, 363 (1976).
21. J.A. Rabo, A.P. Risch, and M.L. Poutsma, *J. Catal.* **53**, 295 (1978).
22. P. Biloen, J.N. Helle, and W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* **58**, 95 (1979).
23. L.L. Kesmodel, L.H. Dubois, and G.A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **70**, 2180 (1979).
24. J.E. Demuth and H. Ibach, *Surf. Sci.* **78**, L238 (1978).
25. J.A. Rabo, J. N. Francis, and L.F. Elek, *Proc. Catal. Congr., Tokyo* (1980).
26. D.G. Castner, R. Blackadar, and G.A. Somorjai, *J. Catal.*, to be published 1980.
27. G.V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* **B43**, 25 (1939).
28. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1953.
29. D.J. Dwyer and G.A. Somorjai, *J. Catal.* **56**, 249 (1979).
30. Y.T. Eidus, N.D. Zelinski, and N.I. Ershov, *Dokl. Skad. Nank, USSR* **60**, 599 (1948).
31. (a) H. Richler, H. Schulz, and M. Elstner, *Brennst.-Chim.* **48**, 78 (1967); (b) J.G. Ekerdt and A.T. Bell, *J. Catal.* **62**, 19 (1980).
32. S.L. Meisel, J.P. McCullough, C. H. Lechshaler, and P.B. Weisz, *Chemtech* **6**, 86 (1976).

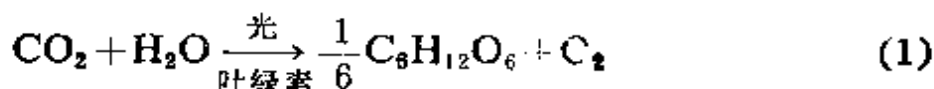
33. C. D. Chang and H. J. Silvestri, *J. Catal.* **47**, 219 (1977).
34. W. W. Keating and S. A. Butter, *J. Catal.*, to be published 1980.
35. H. Arai, T. Keneko, and T. Kumigi, *Chem. Lett.* 265 (1975).
36. P. K. Perkins and P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 3385 (1979).
37. M. Ichikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 566(1978): *Bull. Chem. Soc. Jap.* **51**, 2273 (1978).
38. R. B. Anderson, *Adv. Catal.* **5**, 355 (1953).
39. G. A. Somorjai, *Catal. Rev.* **18**, 173 (1978).
40. M. J. Verza and A. T. Bell, *Fuel* **57**, 194 (1975).
41. R. F. Heck, *Organotransition Metal Chemistry*, Academic Press, New York, 1974.
42. E. L. Muetterties and J. Stein, *Chem. Rev.* **79**, 479(1979).
43. L. H. Dubois and G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* **72**, 5234 (1980).
44. H. P. Bonzel and H. J. Krebs, *Surf. Sci.* **91**, 499(1980).

(李敏学 译)

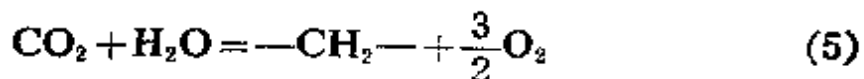
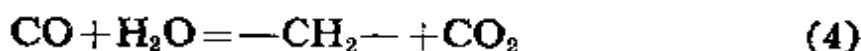
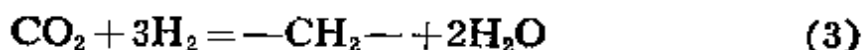
第十一章 表面光化学反应

§ 11.1 引言 光合成和水的电化学解离

根据催化作用定义，在研究催化某个化学反应使其达到或接近平衡之前，必须确定该化学反应在热力学上是可以进行的。然而热力学上难以进行的反应需要借助外界能源才能实现。其实，地球上最重要的化学反应之一，即光合成，就需要供给大量的能，使水和二氧化碳转化为烃类和氧：



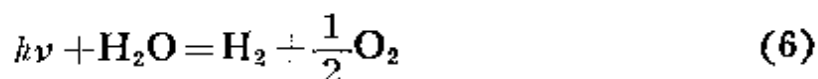
对生成氧的该反应热是 120 kcal/mol。也可以写成生成 1 mol 糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) 的反应热为 720 kcal/mol。值得注意的是水、氢、一氧化碳和二氧化碳生成烃类的四个反应：



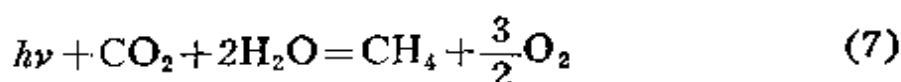
头三个是放热反应，并且是热力学上可行的。然而自然界却选择了最后一个反应生成地球上大部分的烃类。这个光合成反应仅仅是生成氧的一个反应。这表明形成的氧化气氛可以限制大气中的一氧化碳和氢等其它反应物。

在光合成中，把光作为反应物之一是有益的。方程(1)加上光能则反应变成无热效应的，若用过量光能则甚至可变成放热反应，

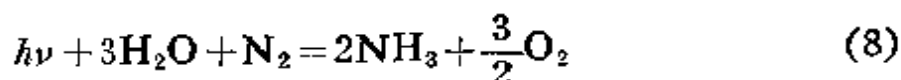
$h\nu + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{---CH}_2\text{---} + \frac{3}{2}\text{O}_2$ 。这样我们就可以研究生成低分子量的烃类和其它产物的很多类型的光助或光化学反应。这些重要的新反应类型中最简单的一个是水的解离：



另一个是关于生成甲烷的反应：



以及固氮反应：



把光作为反应物应有两种方式。其一是吸附的分子可以被能量相应的光子直接激发到较高振动态或电子态，然后，激发的物种可以进行不同于它们的基态振动态或电子态的化学重排或相互作用。另外，固体的近表面区也能够被光激发，带隙或较大能量的光子可以激发固体表面上的电子-空穴对。只要这些电荷载流子具有相当长的寿命（即它们被捕获在表面上，以致它们的复合不是有效的过程），它们被吸附的反应物捕获的机率就大。这些电荷载流子可利用光生的电子和空穴，分别进行还原或氧化作用。照像过程就是这类表面光化学反应的一例。然而，人们希望光生的电子和空穴被已吸附的分子所捕获，以便进行吸附质的表面光化学反应，而不是在表面上固体的光解。等于带隙能量或大于带隙能量的光子吸附横截面是如此之大，以致光发生电子-空穴对是最有效的过程。目前，这还不能轻易地同被吸附分子的振动或电子能态直接光激发的效率相匹配。

很多固体表面能够有效地把光转化为长寿命的电子-空穴对，这些电子-空穴对能够诱导方程(6)，(7)和(8)中那些反应的化学

变化。实际上，无机光反应是表面科学和复相催化的振奋人心的新领域之一。

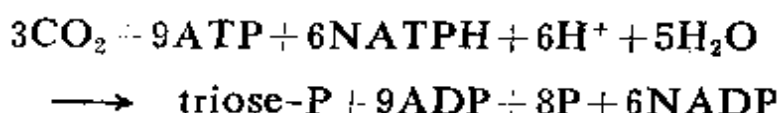
区别热力学上困难的光化学反应和热力学上允许的光助反应是很重要的。后类反应在热力学上是可行的，而无需供给任何外界能量，光是用来有选择地得到某种确定的产物。人们借助光对选择激发入射或吸附的分子的振动、转动或电子态，来改变反应途径或增加反应速率。例如乙炔加氢^[1]或氨氧化^[2]就是光助反应，并可导致与无光时不同的反应速率。这里所讨论的只是那些在没有光时根本不发生反应的光化学过程，因为它们在热力学上是受阻的反应。

让我们来扼要地考察那些目前最常用的和在这个领域中研究最集中的光化学反应，即(1)光合成和(2)水的光电化学解离。

1. 借助叶绿素由水和二氧化碳生成糖和氧的光合成途径，便是将光转化成能被植物所利用的其它形式能量的途径，在这方面许多研究者已经进行了几十年的探索^[3]。这个有效过程，生成每个氧分子或使每个二氧化碳分子还原而转化为糖，需用八个光量子。例如，在叶绿藻中产生氧的化学反应，发生在约40毫秒内，约每250个叶绿素分子产生一个氧分子。叶绿素 a 和叶绿素 b 分子分别在6700 Å和6500 Å有最大吸收，而借助其它颜料(如最大吸收在4000至5000 Å的的 caratenoids)它们能将所提供的大量可见光转换为激发态^[4]。较高能量(紫外)的辐射光大部分受到地球表面同温层中臭氧层的屏蔽，而较低能量(红外)光谱的这一端则可被吸收。Hill和另外一些人建立了使生成的氧和还原的二氧化碳可以分开的氧化和还原步骤。放出的氧只有在有电子受体如苯醌存在时才能析出。在光合体系中，光是被用来将二磷酸腺甙(ADP)转化为三磷酸腺甙(ATP)，并产生还原的菸酰胺腺嘌呤双核甙酸磷酸盐(NADPH)。这些分子，即ATP和NADPH可以

催化其后的各步反应，这些反应在约束二氧化碳并将其转化为糖和氧的同时，又分别再转化为 ADP 和 NADP^[5]，因而整个过程是反复的。

整个光合成机理包括很多步骤。Ribulose-1,5-二磷酸酯与叶绿体叶片中的二氧化碳反应，产生两个分子的 3-二氧磷基-D-甘油酸酯。这个过程可被称为 ribulose 二磷酸酯化酶(bis phosphate carboxylase)^[6]的酶所催化。然后在 ATP 和 NADPH 存在下，由于光合成电子转移而产生的高能磷酸酯，使磷酸甘油酯又还原到磷酸丙糖。最后，ribulose 二磷酸酯通过几步酶催化反应步骤而再生，同时它又可以与 ADP、NADP、无机磷酸盐和 P 一起接受二氧化碳。这一循环的净反应可表示为^[10]



因此每固定一个二氧化碳分子，需要三个 ATP 和二一个 NADPH。由二氧化碳转化为糖的这个循环过程的大部分，已由 Calvin 和他的同事们所证实。这个复杂而有效的反应构成了地球上大部分的植物化学。

光合成的关键特征是能以有机大分子长寿命激发态的形式有效的储存光子能量。在激发电子的长捕获时间内，发生的化学反应，不会遇到许多复合或逆电子转移的竞争过程^[7]。激发分子亦是强的氧化剂和还原剂。

2. 另一个重要领域是研究热力学上难以实现的那些反应，这就是一直进行研究的光电化学分解水。1972 年 Fujishima 和 Honda^[8]提出，在碱性电介质溶液中以还原的二氧化钛(TiO₂)做阳极，用光照其表面，在阳极能放出可检出的氧。同时在金属(铂)阴极上放出氢。这个反应需要 1.23 V/电子的能量(每个水分子解离要二个电子过程)。在有能量等于或大于二氧化钛带隙能 (3.1 eV)

的光能存在时,则加 0.2 V 那样低的外电压就足够使水解离。光照一旦关闭,反应过程就停止,再辐照又开始反应。此后不久,几个其它的体系也有使水^[9-12]进行光助解离的能力。当用 *p*-型磷化镓(GaP)代替铂作阴极,辐照二氧化钛阳极时,不需要任何外加电压^[12]也能分别在半导体阳极和阴极上产生氧和氢。当用钛酸锶(SrTiO₃)代替二氧化钛作阳极时,甚至仍用铂作阴极,在没有外加电压情况下,发现有水的光分解。

图 11.1 给出的示意能量图指出有效地进行光电化学反应研究所必须的条件。若带隙能大于还原和氧化反应的自由能,则被光激发至导带的光电子就能够通过从表面到分子的电子转移将 B⁺还原为 B。光生的电子空穴也能够以捕获电子的办法将阴离子 A⁻氧化为 A。

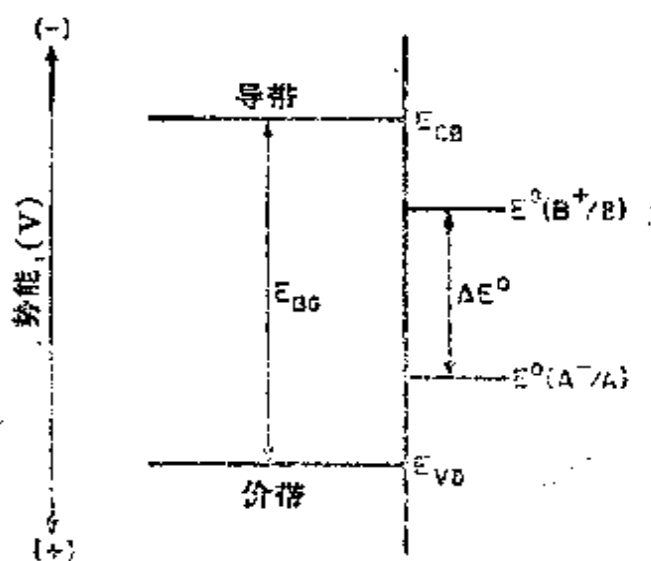


图 11.1 在半导体表面上,把 B⁺还原为 B 和把 A⁻氧化为 A 所需要的能量条件。被光子激发到导带的电子 E_{CB} 能够使 B⁺还原,而在价带 E_{VB} 中的空穴能够使 A⁻氧化

子 A⁻氧化为 A。对于水的光解,导带必须具有高于 H⁺/H₂ 的电势,而价带必须低于 O₂/OH⁻ 的电势,才能在没有外加电压时进行光反应。带隙必须具有大于 1.23 V 的能量且导带和价带的“平带”(flat band)势能在能量上很好地与 H⁺/H₂ 和 O₂/OH⁻ 对相适

应^[13]。平带势能可由测量作为外电压函数的电容量获得^[14]。几个固体的电势示于图 11.2, 并用电化学尺度同 H^+/H_2 和 O_2/OH^- 对作了比较。根据 Nernst 方程, 平带势能随着 pH 增加而改变得更负, 其速率大约为 $-0.59eV/pH$ 单位。

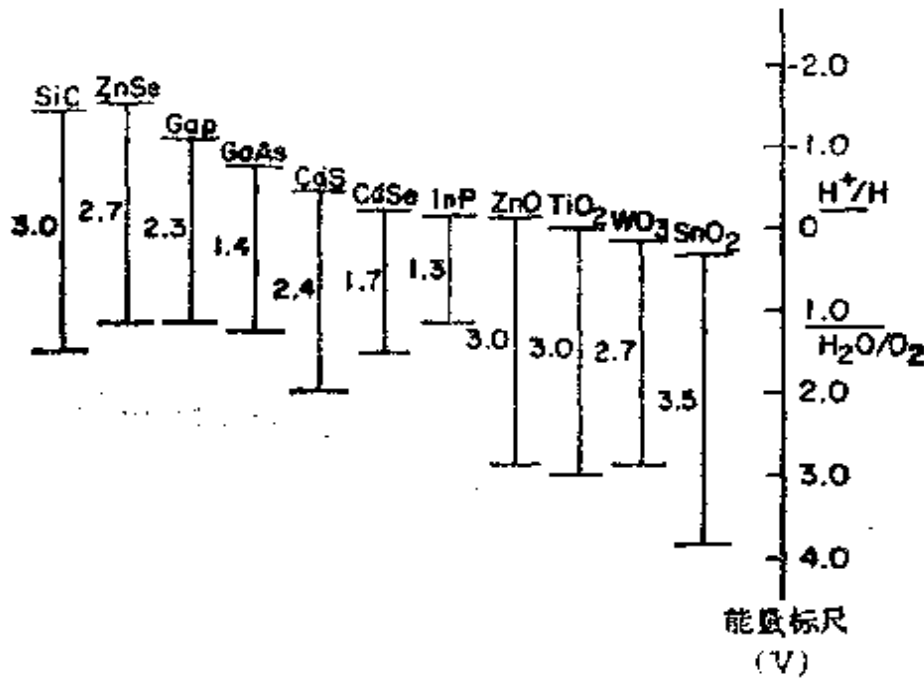


图 11.2 在 $pH=1.0$ 时, 几种同电解质水溶液接触的半导体价带和导带边缘的位置。 H^+/H_2 和 H_2O/O_2 氧化还原对的位置示于右侧(参考 A. J. Nozik, ref. 12)

当然, 在任何半导体的表面上^[13,14], 价带和导带都有很大的带弯曲。这是由于存在着定位的表面电子态和吸附质与半导体之间的电荷转移。图 11.3 中表明, 在 n -型或 p -型半导体液体界面上能带位置的势能关系。带的弯曲提供了分开电子-空穴对的有效手段。例如, n -型半导体, 由于电势梯度使电子离开半导体表面, 同时将价带中的空穴引向半导体-溶液的界面。结果在氧化物阳极上发生氧化反应, 而在阴极上发生还原反应, 使光电子沿着外电路迁移。表面上带弯曲的大小, 主要依赖于半导体中载流子的浓度和表面吸附质给出或接受电子的能力。按其平带势能的位置

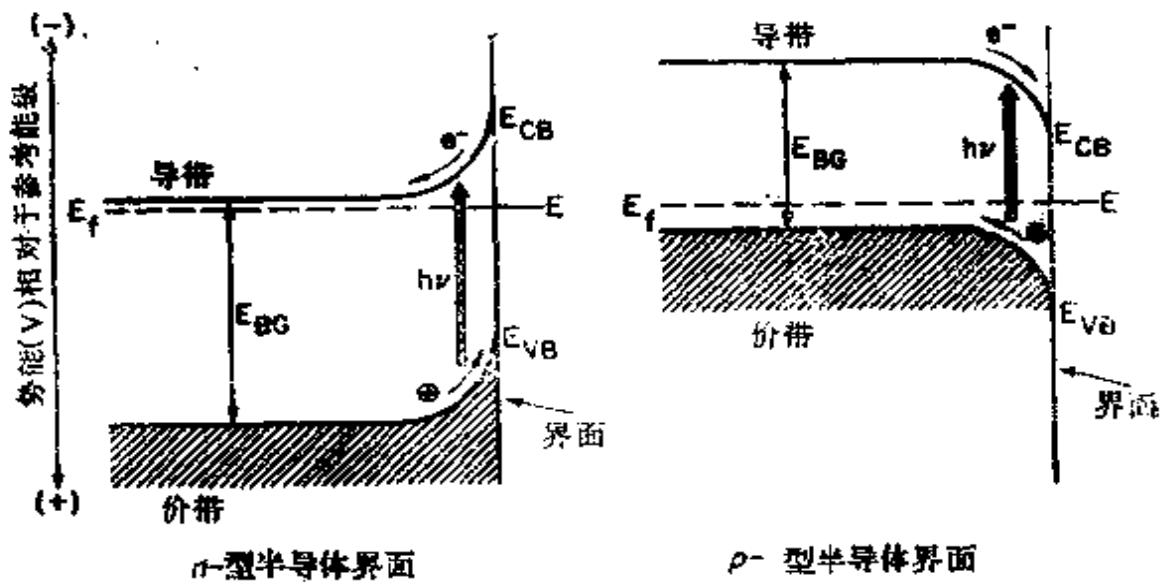


图 11.3 在 n -型和 p -型半导体界面上的带弯曲。表面空间电荷产生电势梯度, 该势能梯度导致导带中的光产生电子远离 (n -型) 或走向 (p -型) 导带的界面。在价带中光产生空穴导致相反的方向, 结果有效地分开电荷。 E_f 是 Fermi 势

似乎不能使水进行光解的半导体, 会由于表面上带的强烈弯曲而变得具有光化学活性。

把在氢气中部分还原的钛酸锶单晶的一面镀铂, 浸在碱性电解质溶液之后, 再从另一面用带隙光线辐照, 则可析出能够检出的氢和氧^[13]。即使阳极和阴极短路 (互相接触), 光化学反应似乎也能发生。部分涂铂的钛酸锶颗粒在水溶液中的悬胶物也能产生氢和氧^[12, 14]。

光氧化或光还原反应常常会引起半导体电极材料的分解。于是固体自身的光反应代替了吸附质离子或分子的光反应。这在辐照的硫化镉、硅和磷化镓表面上特别显著。因此大量的研究工作都是针对用适当的吸附质来稳定光电极材料^[15]。而这些吸附质可为光还原或光氧化提供不同的化学途径来防止电极发生光分解。

§ 11.2 用钛酸锶晶体使水光催化解离

我们已着手计划探索发生在固-汽和固-液界面上的光化学反应动力学和机理。用水蒸汽和其它气体分子实现的光化学反应有几个优点。其表面组成和它的变化,可以容易地用高真空表面科学现代表面诊断技术分析,因而,能较容易研究原子尺度反应机理。光化学反应可以在较高的温度下进行,例如,在140~400°C范围内大多数的烃类催化反应都能发生,因此,人们可以把光化学反应和烃类催化转化过程结合起来。在固-蒸汽界面上的光反应中,不存在电解质的光吸收和由于电解质引起的活性表面的化学分解。而且,反应物扩散到表面和产物扩散离开表面更快,并且不会是控制光化学反应速率的步骤。

从两个方面研究了钛酸锶表面上水的光化学分解成氢和氧的过程^[16]: (1)改变实验条件,测量在单晶表面上反应速率; (2)用电子能谱技术鉴别基元反应步骤与光还原及光氧化的活性表面位置。下面将较详细的讨论这两种类型的研究。

为了能把表面的电子和原子结构与反应速率联系起来,需要用已很好表征过的单晶表面代替大面积的粉末。而且高面积的粉末,通常容易被无法控制的杂质,主要是碳所污染。付反应 $C + 2H_2O \xrightarrow{h\nu} 2H_2 + CO_2$ 生成氢是顺利的。小表面积、高纯度的单晶容易净化,而且,在表面上可能存在的少量碳,对光反应的研究没有任何明显的影响。

我们发现通过蒸汽相引入的水,在强碱氢氧化物(NaOH、KOH等)^[17]存在下能在钛酸锶-铂多层结构上,以及无金属的钛酸锶单晶样品上进行光解。至少有两个反应机理起作用:一是光电化学型的,在氧化物上引起氧化(析出氧),在金属表面上进行还原(析出氢);另一种类型是催化过程,在同一个辐照的氧化物表

面上氧化和还原同时进行。为了使水光解，氢氧离子的存在是不可缺少的。在高 $(\text{OH})^-$ 浓度时(5N~20N)光反应速度可被大大地加速。电子能谱研究(AES、UPS和XPS)揭示了在还原的钛酸锶表面上存在着充裕的 Ti^{3+} 离子；它们与氧分子有强的相互作用，并被氧分子所氧化^[18]。用带隙能量的光辐照会引起氧的光脱附和 Ti^{3+} 离子表面位置的部分再生。由水的解离吸附而生成的表面羟基或在还原的钛酸锶表面上的氢，是可以鉴定和监测的^[18]。

所有产生氢的实验都是在能够抽空，然后又可以在室温下充满水蒸汽的反应室中进行。产物的检测是将含有水蒸汽、氢和产物的气相经气相色谱取样检验的，这些气相物是在充有钛酸锶晶体或在某些实验中是在浸有钛酸锶晶体的电解质上的一个封闭环(closed loop)内进行循环的。像 12×10^{15} 分子/小时那样低的氢的产生速率是容易测出的。因技术上的困难，可检出氧的最小析出速率要高于 10^{17} 分子/小时。

光化学反应速率的测量是在两个不同反应池内进行的。利用水蒸汽所进行的速率研究是在第二章中所描述的低压/高压反应池^[18]中进行。固-液界面的研究是在与真空系统相接的Pyrex烧瓶中进行。晶片是由晶块切制的，其厚度为1mm，用Lauè背反射X-光衍射将其定向在(111)面 1° 之内。预还原的晶体在 1000°C 氢气炉中处理4小时，并呈现兰黑色且几乎是不透明的。化学计量的晶体被公认为无须经加热或进行氢气处理，而经抛光便是清洁无色的。镀铂晶体背面的铂金属是通过铂氯酸水溶液的热分解镀上的。使用的是通过水而滤去了红外线的500W高压汞灯。粒状玻璃过滤器只允许带隙能量或次带隙能量的射线辐照晶体。能量大于带隙能($>3.2\text{eV}$)的光通过量是在 $10^{14} \sim 10^{16}$ 秒⁻¹·厘米⁻²范围内。光电子能谱研究是在市售的超高空室内进行的其基底压力为 10^{-10} torr^[20,21]范围内。电子能量的分析是用双路圆桶式反射

镜分析仪(CMA)完成的。紫外光电子能谱是用 HeI 发射(21.2eV)进行的。XPS 测量的光子由具有 Mg 阳极的物理电子学 α - 射线源所供给。俄歇谱用于监测表面的清洁度。

§ 11.3 钛酸锶晶体上光产生氢的研究

我们曾观察到在无金属以及镀铂的钛酸锶晶体被水蒸汽饱和的 NaOH、KOH、CsOH 或 Cs_2CO_3 膜覆盖时,或者浸在强碱性电解质^[10]水溶液中,可持续不断的借光产生氢。图 11.4 对镀铂和

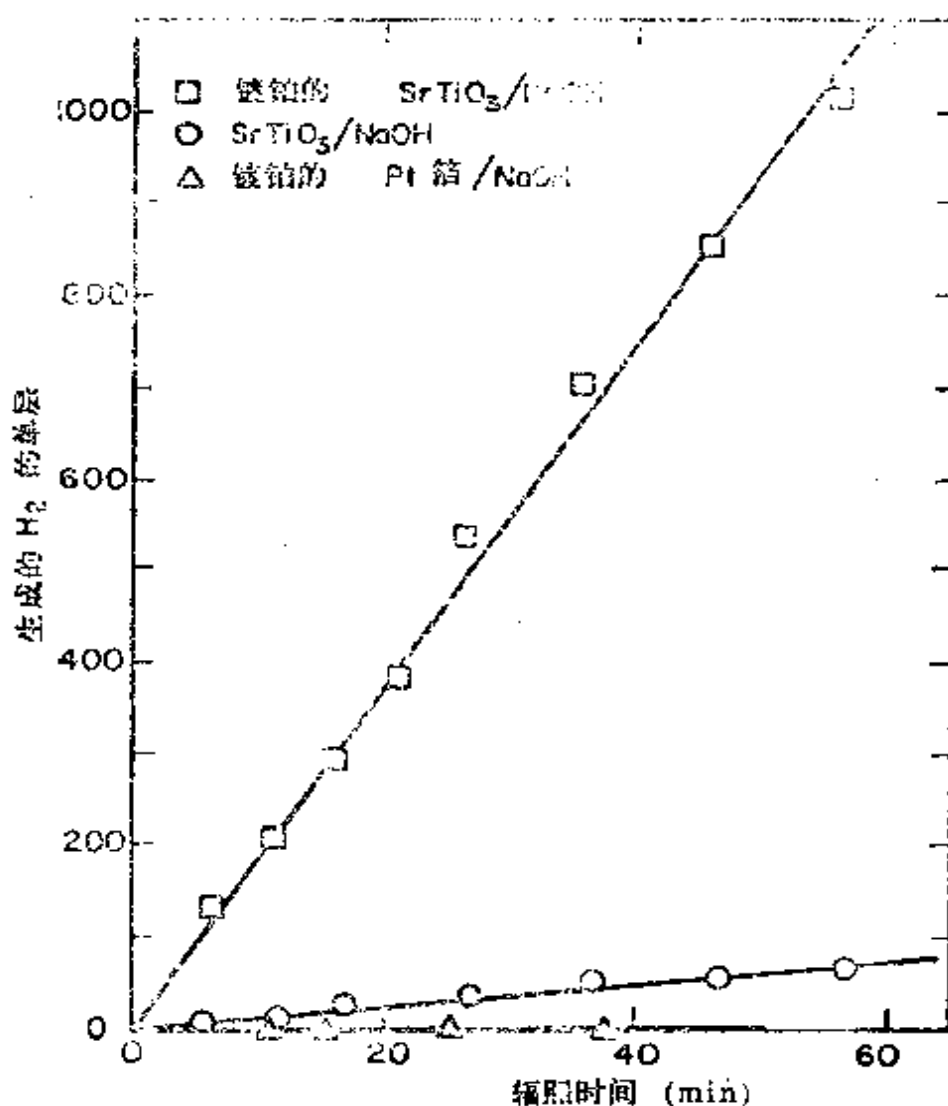


图 11.4 从镀铂的和无金属的 *n*-型 SrTiO_3 晶体产生氢。晶体是具有 $>30 \mu\text{m}$, NaOH 膜涂层,并在饱和水蒸汽压下($\sim 20\text{torr}$)辐照 (1 单层 = 10^{16} 分子氢/ cm^2 辐照表面)

无金属预还原的钛酸锶晶体光产生氢作了比较。

这些晶体和它们的 Vycor 玻璃托架都涂盖一层厚 30 μm 的 NaOH, 插入反应池中用水蒸汽饱和, 并用光辐照。在此条件下, 在镀铂晶体上产生氢的速率可达 1600 单层/小时。而无金属的晶体则以高达 100 单层/小时的速率产生氢。预还原和无金属化学计量的晶体以相同的速率产生氢。在浓缩的 NaOH 本体溶液中得到相同的结果。表 11.1 列出了各种条件下测得产生氢的最大速率。

表 11.1 在 SrTiO_3 晶体表面改变的实验条件下
水光解催化产生氢

晶 体	单层* H_2/h
从用水蒸汽饱和且被($>30\mu\text{m}$)厚NaOH膜覆盖的 SrTiO_3 晶体上产生氢	
预还原、镀铂的	1580
预还原、无金属的	100
化学计量的、无金属的	100
从20MNaOH中的 SrTiO_3 晶体产生氢	
预还原、铂镀的	4500
化学计量、镀铂的	120
预还原、无金属的	30
化学计量、无金属的	50

*:1单分子层= 1×10^{15} 分子/ cm^2 辐照表面。

在溶液中, 这些氢的析出速率能够维持 10 小时。在 NaOH 膜体系进行的实验中析氢的速率慢慢减小, 可能是由于重力流使 NaOH 从晶体流失所致。在暗处, 用低于带隙能 (3.2 eV) 的光子辐照, 在没有水蒸汽或电解质溶液, 或有水汽存在而晶体表面上没有碱性潮解化合物膜等条件下, 都观测不到有氢产生。图 11.4 表明, 当装上一片镀铂的铂箔以代替 SrTiO_3 晶体并用 NaOH 涂盖, 用水蒸汽饱和以及用光辐照也不产生氢。

在镀铂晶体上, 观测到的光生成氧的速率, 同生成氢的速率比较, 水的化学计量比有些偏低, 但仍在校准误差范围 (uncertainty)

之内。其结果示于图 11.5。若按水的化学计量法, 从无金属的晶体产生氧的速率会是很慢的, 以致难以借所用仪器检出。我们将测得的氢浓度作为不同实验变量的函数作图表示这些实验数据。

表 11.2 总结了具有各种不同化合物膜的、镀铂的 SrTiO_3 上得到的结果。

表 11.2 在各种液体电解质中, 从镀铂 SrTiO_3 晶体产生氢

电 解 质	产生氢	不产生氢
0.001~20N NaOH	×	
1 ~10N HClO_4		×
10N H_2SO_4		×
1N NaClO_4		×
1N NaF		×
10N LiCl		×
18N NH_3	×	

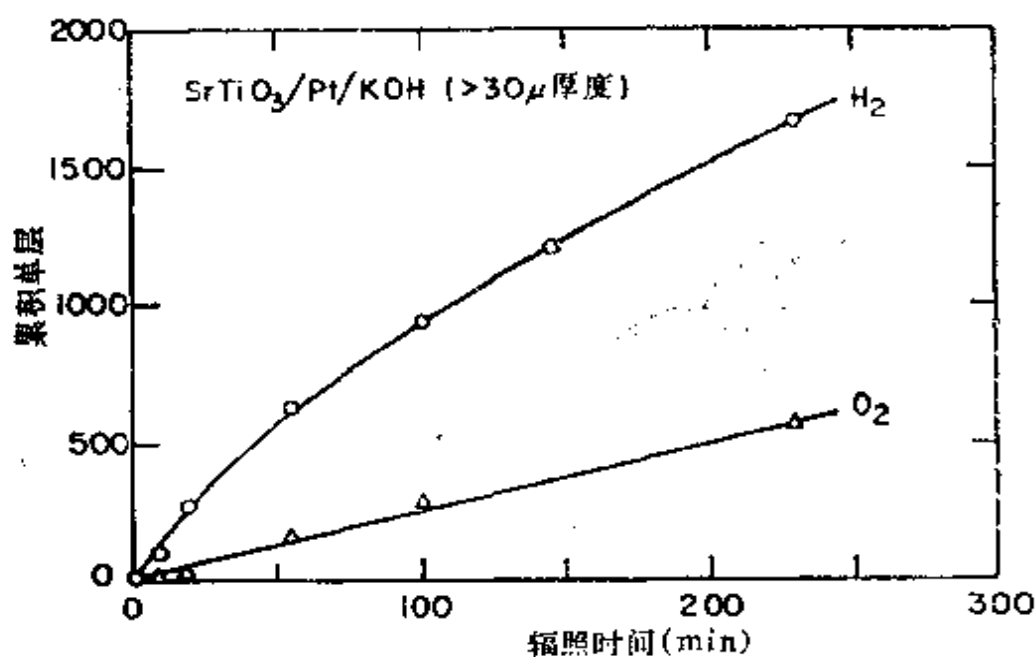


图 11.5 在 NaOH 覆盖和镀铂的 SrTiO_3 晶体表面上光解水产生氢和氧的速率

只在潮解碱性化合物膜上才能观测到有氢产生。当潮解化合物和适当湿度的空气接触时，就会转为水溶液。证明吸湿化合物 (*hygroscopic compound*) 使化合物从空气中吸收其量不足以溶解的水，甚至在碱性 Na_2CO_3 情况下，对产生氢都是惰性的。非碱性潮解物如 CaCl_2 证明也是无效的。

图 11.6 表示氢的产生与 NaOH 膜的平均厚度 (*dry thickness*) 的依赖关系。其厚度是根据平铺在表面上的已知 NaOH 毫克分子数计算出来的。随着 NaOH 膜厚度变小，氢的产生减少。对在 $2\ \mu\text{m}$ 厚的膜上产生的氢与本底氢无法区分。

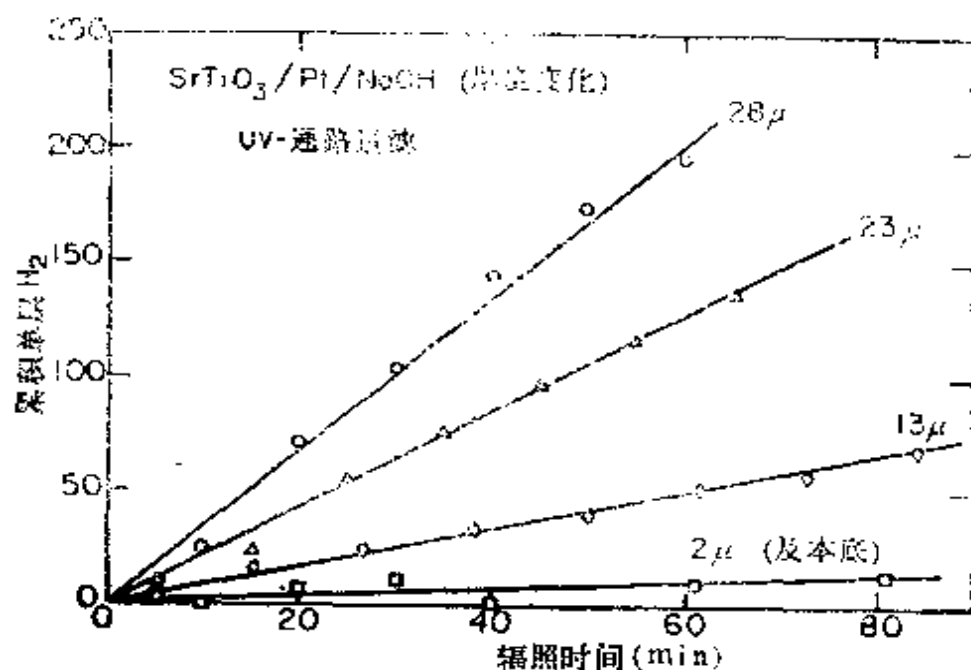


图 11.6 镀铂的 SrTiO_3 晶体表面水光解产生氢的速率是覆盖 NaOH 膜厚度的函数

§ 11.4 镀铂和无金属的 SrTiO_3 晶体上产生氢部位的研究

当镀铂的预还原的 SrTiO_3 晶体放在浓 NaOH 溶液中辐照时，可见气体从辐照的 SrTiO_3 表面和没有辐照的铂表面上析出。

当辐照没有金属的晶体时，只在辐照的表面上形成气泡。以环氧树脂封闭无金属晶体的非辐照表面，氢的产生不减少。空白实验表明环氧树脂不是氢源。因此在无金属晶体上氢的产生是发生在辐照的 SrTiO_3 表面上的。因为无金属的化学计量晶体析氢速率和从预还原的晶体上观察到的相似，在无铂存在时，良好的导电性不是产生氢的前提。

镀铂晶体密封金属涂层的表面，使产生氢的速率减小到和无金属的晶体一样。化学计量体背面镀铂，析氢速率最多增大两倍。将铂箔压接在无金属还原晶体上，产生氢的速率不超过在无铂实验所观测到的结果。因而用铂增加速率，必要的是 SrTiO_3 和铂之间有良好的电接触。因此，镀铂晶体表现出的行为就和短路光电化学电池^[13]一样。氧是产生在辐照的 SrTiO_3 表面上，而氢则主要产生在铂表面上。另一方面，在无金属的 SrTiO_3 上氢的产生是发生在辐照的表面上，它是通过与在光电化学电池中起作用的主要反应途径不同的机理进行的。

§ 11.5 光产生氢与氢氧化物浓度的依赖关系

在镀铂和无金属的 SrTiO_3 晶体上，试验了多种水溶性离子化合物的膜。同样用水蒸汽饱和辐照晶体，只有碱性和潮解化合物的膜才能得到可检出的氢。对于需要潮解材料的规格，再加上在用水饱和的膜同在大量电解质水溶液中所得实验结果的类似性，表明膜变成了饱和的电解质水溶液薄层。

有关光产生氢必要有碱性化合物存在的实验结果归纳在图 11.7。图中以镀铂的还原的 SrTiO_3 的晶体上光产生氢的速率对 NaOH 电解质中 OH^- 浓度作图。对氢氧化物浓度的依赖关系，在低于 $5N$ 时是颇弱的，而在 $5N$ 以上则明显加强。从无金属的晶体产生氢的速率对 OH^- 浓度有相似的依赖关系。镀铂晶体在

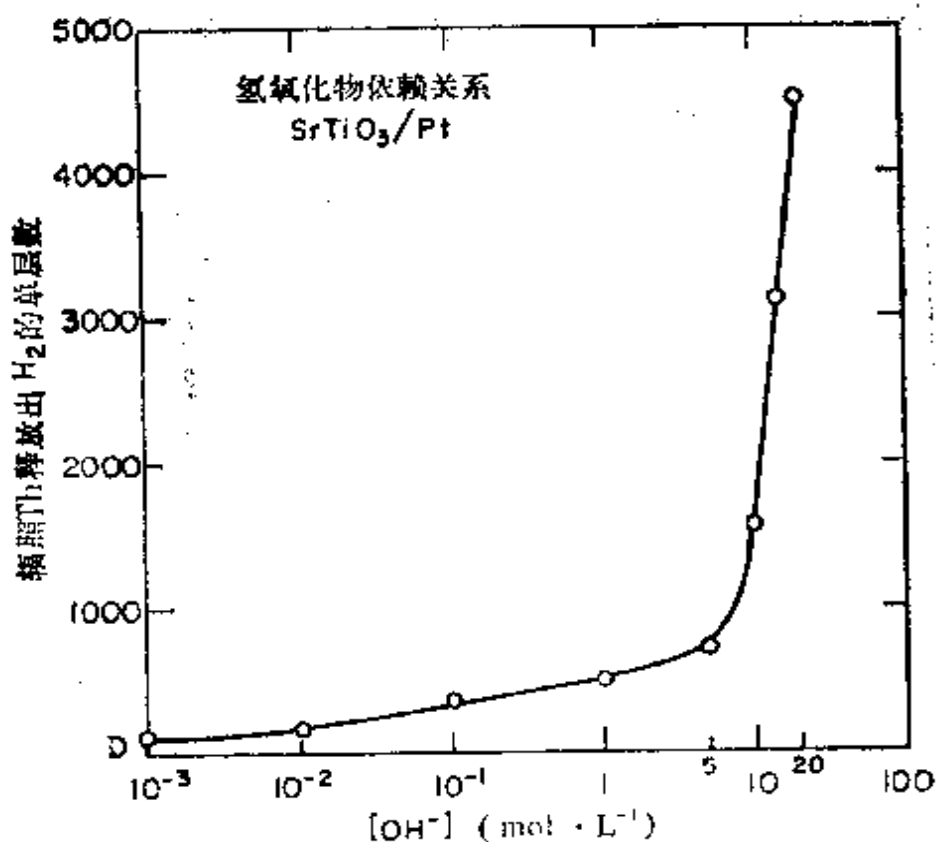


图 11.7 镀铂、预还原的 SrTiO₃(111) 晶体, 照一小时期间, 产氢与电解质 NaOH 浓度的函数关系
(1 单层 ≡ 10¹⁸ 分子 H₂/cm² 辐照表面)

1~10 N HClO₄, 10 N H₂SO₄, pH = 4.01 Mallinckrodt 缓冲液, 1 N NaF 或 10 N LiCl 等溶液中都看不到有氢产生。因此, 所观测到的产生氢的速率变化不是简单的离子强度或阴离子大小的问题, 这种变化对氢氧化物, 或至少对碱看来是十分特殊的。

于是我们就得到关于光催化产生氢的过程的证据, 而在该过程中全部化学作用都发生在同样的辐照的无金属 SrTiO₃ 表面上。我们也已证明反应速率与电解质氢氧化物浓度的依赖关系。为了更好地了解活性表面物种和在 SrTiO₃ 光化学中所涉及的基元步骤, 我们已经用光发射技术对 SrTiO₃(111) 表面上 H₂, O₂ 和 H₂O 化学吸附和光化学进行了研究。

§ 11.6 在 SrTiO_3 晶体表面上水光解活性表面物种的电子能谱研究

图 11.8 表示的是还原的 SrTiO_3 晶体的俄歇能谱, 紫外光电子能谱和 X-光电子能谱。在 AES 谱中, 大的 Sr/O 比与化学计量

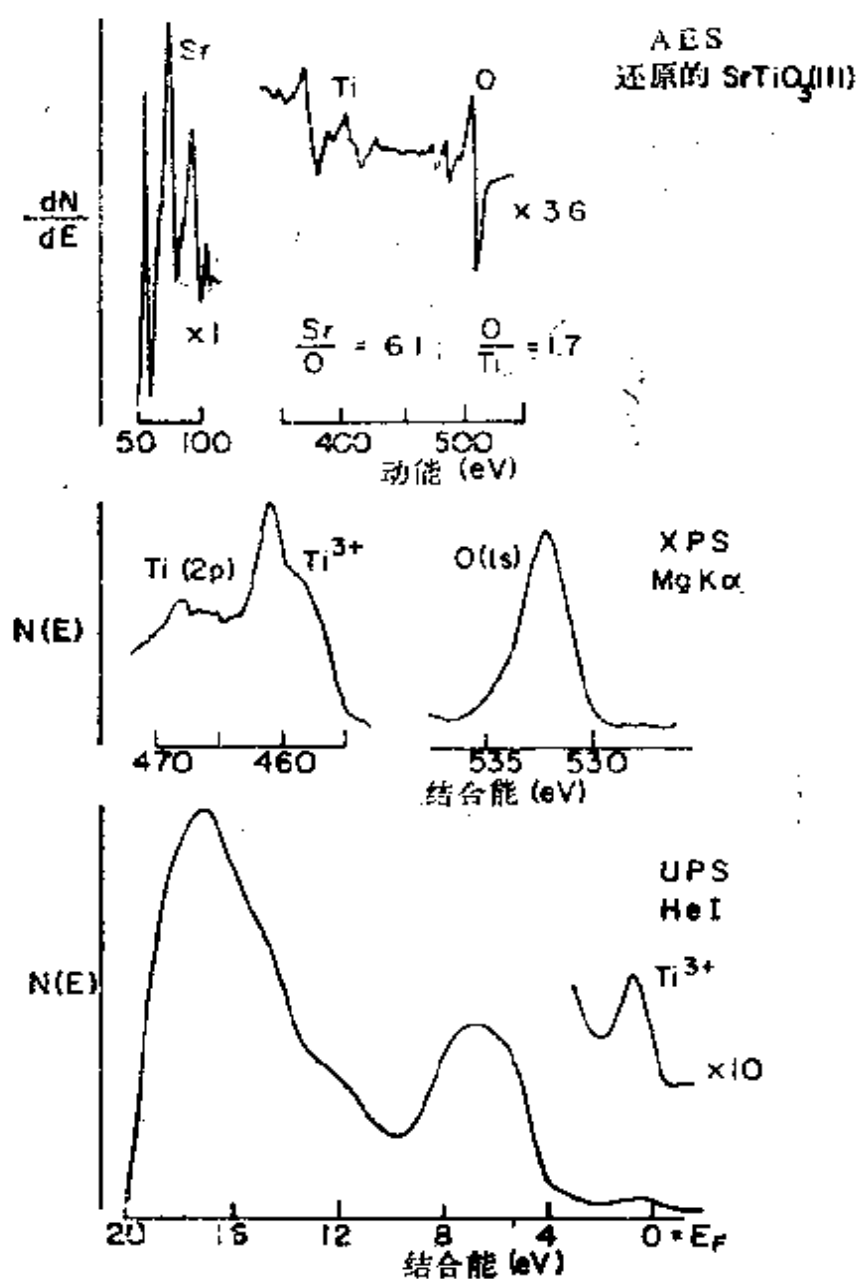


图 11.8 清洁的还原的 SrTiO_3 晶体表面上俄歇电子谱、UV 光电子谱和 X-光电子谱

的 $\text{SrTiO}_3(111)$ 晶面^[21]所得到的俄歇能谱相比, 表明铈有向表面偏析作用。紫外光电子能谱在低于费米能级 0.8eV 处有峰, 这与表面上存在还原的 Ti^{3+} 氧化态离子^[21]有关。在 XPS 谱中, 钛的 3d 峰也显出由于 Ti^{3+} 存在的肩形峰。而对于化学计量的晶面^[21]这些峰几乎完全消失。在以前的二氧化钛研究中, 用电子能谱深入地研究了^[20,23] Ti^{3+} 活性位置的性质。根据金属钛的氧化作用和对 TiO 与 Ti_2O_3 的研究知道, 能量降低 0.8eV UPS 峰和相应的 1.6 eV ELS 峰, 都可认作是由于 Ti^{3+} 的存在而引起的。从这一研究和以前的研究中对 SrTiO_3 也可得到相同的结论。从 XPS 谱中 $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ 峰的比值, 可以得出大部分表面钛离子是以 Ti^{3+} 的氧化态存在的结论。

§ 11.7 在暗处和光照处 Ti^{3+} 表面位置与氧、氢和水的相互作用

在暗处, Ti^{3+} 信号的剧烈减小与氧的吸附有关, 其结果表示于

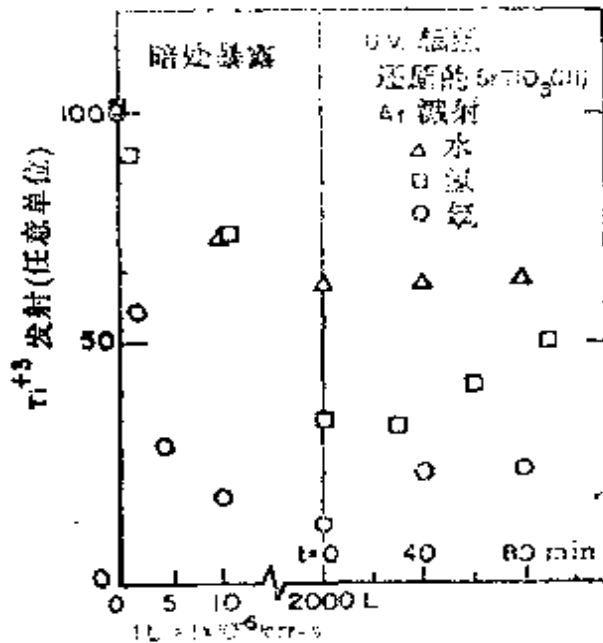


图 11.9 在暗处 UPS Ti^{3+} 发射强度与 H_2O 、 O_2 和 H_2 暴露量(直至 2000L)的函数关系以及 UPS Ti^{3+} 发射强度与抽掉这些气体后光照时间的函数关系

图 11.9。在 UPS 谱中, Ti^{3+} 信号的强度随暴露于氧中的时间增加而迅速下降, 然后又达一低的定态值。当表面被具有带隙能或较高能量的光辐照时, 则 Ti^{3+} 信号部分的复原了^[22]。氢和水与 Ti^{3+} 表面位置的相互作用较弱。虽然氢和水的吸附可以减小 Ti^{3+} 信号的强度, 但比起氧的吸附对 Ti^{3+} 信号的影响要小得多, 如图 11.9 所示。没有可检出的光脱附的水, 仅有少量光脱附的氢。

看来, 还原的 Ti^{3+} 表面位置与氧相互作用是重要的反应步骤之一。具有带隙能的光对氧的光脱附和 Ti^{3+} 表面位置的再生都是有效的^[22,24]。

§ 11.8 $SrTiO_3$ 表面上羟基的鉴定

为了鉴定 $SrTiO_3$ 表面^[22]上羟基的存在, 进行了一系列的 UPS 研究。图 11.10 示出固体 NaOH 和涂有 NaOH 单层的还原的 $SrTiO_3$ 表面的 UPS 谱。6.5eV, 11.8eV 和 15.1eV 的峰是羟基峰。如果羟基是由水或氢吸附产生的, 那么这些峰就可用来鉴定在氧化物表面上存在羟基。图 11.10 也示出在还原的 $SrTiO_3$ 表面上, 分别吸附水和氢所得到的 UPS 差分谱(difference spectra)与标准的 NaOH 谱比较, 羟基的存在是清晰可辨的。当水或氢吸附在还原的 $SrTiO_3$ 表面时, 生成表面羟基。当化学计量的 $SrTiO_3$ 暴露于水或氢时, 要么不生成表面羟基, 要么它们生成的速率很慢^[22]。

如在 UPS 谱图(图 11.10)中的变化所示, 还原的 $SrTiO_3$ 晶体在真空中加热到 500°C 退火, 也能在表面上产生羟基。这表明在这些条件下, 氢从本体扩散到表面上并和表面氧活性位置反应生成羟基。其它作者也报道过这种现象。

曾报道过在二氧化钛上^[25]有几种具有不同束缚能的羟基。虽然有必要更详细研究在还原的 $SrTiO_3$ 上表面羟基的化学性质, 但

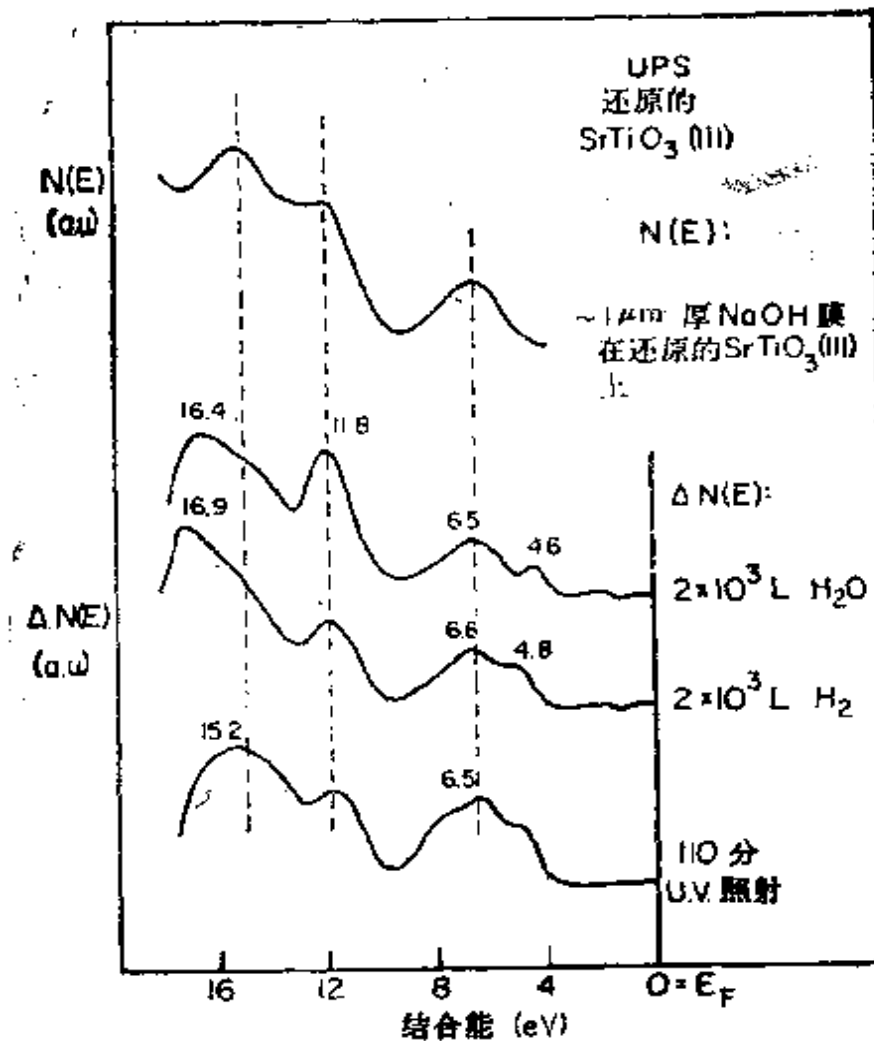


图 11.10 (顶线) 在 1 μm 厚 NaOH 膜的还原的 SrTiO₃ 晶体上 UPS 的 $N(E)$ 谱; (第二条线) 由于水暴露 2000L 的差分谱, (第三条线) 和第二条线相同是 H₂ 而不是 H₂O 暴露; (第四条线) 带隙能量辐照清洁表面的差分谱

有水蒸汽和氢存在时, 这些羟基就容易生成, 这一点是很清楚的。因此, 表面羟基很可能是这些表面使水光解时的中间产物或反应中心。

§ 11.9 机理的研究

在水蒸汽饱和的 NaOH 膜或浓 NaOH 水溶液中, 镀铂和无金属的 SrTiO₃ 晶体被光照时, 能持续产生氢。而从镀铂晶体上由

光产生氢,在很大程度上类似具有特殊电极的光电化学电池作用。从无金属晶体上产生氢是按与此稍有不同的机理进行的。这种区别需进一步研究。

我们观测到氢的产生,并推断在无金属 SrTiO_3 晶体被光照的表面上,有氧化产物生成。氧化和还原的活性表面位置,在原子水平上可能是分散在相同氧化物表面上。可以证明,这对气体反应是有利的。因为它避免了离子的长程运输。然而,在没有离子化合物膜存在时于室温下辐照水蒸汽中的 SrTiO_3 表面,我们从未观察到有氢的产生。可以从我们的反应速率对氢氧化物的依赖关系中导出,关于这类气体-表面光催化反应可能的动力学势垒的线索。

Schrauzer 和 Guth^[27] 报道了水蒸汽在粉末二氧化钛上的光解。然而他们所观测到的氢的总产量为单层级。Boonstra 和 Mutsaers^[28] 观测了在羟基化的二氧化钛上乙炔加氢。只测得单层加氢产物。而脱羟基的粉末没有加氢活性。Van Damme 和 Hall^[29] 提出,至今所报道的气-固光催化反应实际上是表面羟基的化学计量反应。他们认为由水蒸汽使表面羟基化的速率慢得不可测量,影响了真实的光催化活性。Munuera^[28] 认为粉末二氧化钛上氧的吸附和光脱附的行为涉及到表面羟基。他用红外光谱证明某些羟基比其它一些羟基有更大的光活性。表面羟基热脱之后,在室温下再浸渍在水蒸汽或水中并不能使最有活性的羟基再生^[30]。我们的光发射研究表明,无论是水蒸汽还是氢吸附在清洁的钛酸锶(111)面上,都会产生羟基化表面。对暴露于氢的表面,辐照可增加 Ti^{3+} 信号,而暴露于水的表面则没有观测到光效应。这与 Munuera 的观测结果一致,即不同的处理得到不同的光活性羟基表面。

我们曾介绍过,从无金属的以及镀铂的晶体上,产生氢的速率

随电解质 NaOH 浓度的增加而增加,这种增加可能是由于表面羟基化的速率增加所致。其它一些解释也是可能的。如增加带的弯曲,或在强碱性介质中增加了新的氧化中间物或产物的稳定性。这里我们只能注意到,化学计量的晶体和预还原的无金属的晶体随羟基(OH⁻)浓度增加的等价光化学行为,与氢氧化物浓度完全依赖于带弯曲变化的解释是矛盾的。到此我们已证明了光产生氢的机理对复相固-气光化学反应的发展,比对在电化学电池中起主要作用的反应途径更有用。我们和其它一些作者的结果表明,表面羟基化可能是固-气复相光催化动力学的关键。

光电子能谱技术能够鉴别和监测在 SrTiO₃(111)面上的 Ti³⁺和表面羟基物种。我们已指出在还原的 SrTiO₃(111)面^[22]上, Ti³⁺参与氧吸附-光脱附化学过程。在半导体表面上产物氧的光脱附对维持水的光解可能是重要的。在辐照的 SrTiO₃表面上, Ti³⁺可能直接参与在电解质水溶液所观测到的还原化学过程。

事实表明,局部活性位置对带隙能大的半导体光化学是重要的。研究连续平行反应和表面可更好的了解这些材料和其它材料的光催化机理。

地壳含钛矿物质在 2% 以上,这诱使我们考虑这些化合物的光化学活性在地球演变中的重要性。氢可以进一步和二氧化碳反应生成烃类,而氧的积累可使原始大气更具有氧化性。这些氧化物的简单光化学反应,在叶绿素和其它复杂的发色团(chromophore)进化之前,应起着重要的进化作用。若其它的矿物质在地壳中更加集中,并且它们的带隙与太阳谱更好的重叠,同时又表现出类似的光化学活性的话,则这种假设肯定会获得更多的支持。未来的研究无疑将有助于验证能导致氢和其它小分子生成的光催化过程在地球和其它行星进化中的作用。

参考文献

1. A.H. Boonstra and C.A.H.A. Mutsaers, *J. Phys. Chem.* **79**, 2025 (1975).
2. I.E. Den Besten and M. Qasim, *J. Catal.* **3**, 387 (1964).
3. R.K. Clayton, *Light and Living Matter*, vol. 1 and 2, McGraw-Hill, New York, 1971.
4. K. Sauer, in *Bioenergetics of Photosynthesis*, Academic Press, New York, 1975, p. 116.
5. M. Calvin and J.A. Bassham, *The Photosynthesis of Carbon Compounds*, W.A. Benjamin, New York, 1962.
6. E. Rabinowitch and Govindjee, *Photosynthesis*, Wiley, New York, 1969.
7. K. Sauer, *Acc. Chem. Res.* **11**, 257 (1978).
8. A. Fujishima and K. Honda, *Nature* **238**, 37(1972).
9. J.G. Mavroides, J.A. Kafalas, and D.F. Koesar, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 241 (1976).
10. M.S. Wrighton, A.B. Ellis, P. T. Wolczanski, D.L. Morse, H.B. Abrahamson, and D.S. Ginley, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 2774 (1976).
11. T. Watanabe, A. Fujishima, and K. Honda, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **49**, 355 (1976).
12. A.J. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **29**, 189(1978).
13. M.S. Wrighton, P. T. Wolczanski, and A.B. Ellis, *J. Solid State Chem.* **22**, 19 (1977).
14. L.A. Harris and R.H. Wilson, *Am. Rev. Mater. Sci.* **8**, 99, (1978).
15. J.M. Bolts, A.B. Bocarsly, M.C. Palazzotto, E.G. Walton, N.S. Lewis, and M.S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 1378(1979).
16. F.T. Wagner and G.A. Somorjai, *Nature* **285**, 559 (1970).
17. F.T. Wagner and G.A. Somorjai, *J. Am. Chem. Soc.* **102**,

5494 (1980).

18. S. Ferrer and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **94**, 41 (1980).
19. J. C. Hemminger, R. Carr, and G. A. Somorjai in *Interfacial Photoprocesses: Energy Conversion and Synthesis*, Adv. Chem. Ser. No. 184, American Chemical Society, Washington, D. C., 1979, 233.
20. W. J. Lo, Y. W. Chng, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **71**, 199 (1978).
21. W. J. Lo and G. A. Somorjai, *Phys. Rev.* **B17**, 4942 (1978).
22. S. Ferrer and G. A. Somorjai, *Surf. Sci.* **97**, L394 (1980).
23. V. E. Henrich, G. Dresselhaus, and H. J. Zeiger, *Phys. Ref.* **B17**, 4908 (1978).
24. S. M. Cox and D. Lightman, *Surf. Sci.* **54**, 675 (1976); M. Formenti, H. Courbon, F. Juillet, A. Lissatchenko, J. R. Martin, P. Meriaudeau, and S. J. Teichner, *J. Vac. Sci. Technol.* **9**, 947 (1972).
25. M. L. Knotek and P. J. Feibelman, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 964 (1978).
26. G. Munuera, V. Rives-Arnau, and A. Saucedo, *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 1* **75**, 736 (1979).
27. G. N. Schrauzer and T. D. Guth, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7189 (1977).
28. A. H. Boonstra and C. A. H. A. Mutsaers, *J. Phys. Chem.* **79**, 2025 (1975).
29. H. Van Damme and W. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 4373 (1979).
30. G. Munuera et al., *op. cit.*, and personal communication.

(嵯玉书 译)

索引

一 画

1,3,5-三甲基苯
乙川
乙炔
一氧化碳
 解离吸附
 催化加氢
一氧化碳歧化反应
一原子高台阶
乙烯

二 画

二元合金体系
二次电子
二次离子质谱
入射氮原子的束缚态
人脑
二维 LEED
二维有序化
二维相
二维表面相
二维表面结构

三 画

小平面的反应
小平面化
飞行时间

三维 LEED

四 画

分子筛
分子的内部模式
分子束散射
 反应的分子束散射
分子束表面散射
双分子反应
中心原胞
化合物半导体
火花刻蚀切割技术
无序结构的 LEED 理论
反应相率
反应速率
反应
 腐蚀反应
 低压和高压反应
 交换反应
 光化学反应
 固-液界面反应
 单分子反应
反应的选择性
反应碳碎片
反应器
双金属原子簇
双金属体系
化学选择性

化学位移
化学吸附体系
化学吸附
 选择性
水的光催化解离
水
 光分解
 光电解离
 光合成
 光形成
开环
 环丙烷的开环
气-表面相互作用
气-表面散射过程
不相称晶格
不相称层
中毒
反铁磁相变
反铁磁表面结构
反射高能电子衍射
内部势能
中能电子衍射
分散
分数级数
互溶区
介稳表面

五 画

正丁烷
正丁基苯
电子受体
电子背向散射

电子束损伤
电子束诱导分解
电子束穿透
电子束源
电子授体
电子发射
电子气
电子结构
电子平均自由程
电子显微镜
电子穿透深度
电子多重散射
电子受激脱附
电子隧道谱
电子穿透固体的通用曲线
生长形态
平台
台阶高密勒指数面
台阶面
台阶面的稳定度
台阶
 多重高度的台阶
台阶的位置
 台阶位置的不同化学性质
台阶平台结构
台阶高度
台阶晶面
平动-振动能级转换
外延沉积
外延生长
平均动能
正辛烷

功函
 改变
 测量
 能量分析器的功函
 甲苯
 平带势能
 失活
 加氢作用
 乙炔加氢作用
 一氧化碳加氢作用
 催化加氢作用
 选择加氢作用
 加氢作用的选择性
 电荷密度
 电荷转移
 闪脱
 长桥位置
 丙氨酸
 甘氨酸
 甲烷化
 正烷烃单层
 丙烯
 闪锌矿
 长程有序
 叶绿素
 甲酸、甲酸分解
 甲醇
 生成
 2-甲基萘
 平衡表面组成
 平衡表面浓度
 凹位置

六 画

冰
 亚乙烯基
 成双层法
 杂化
 光化学反应
 光化学表面反应
 光分解
 再分散
 红外光谱
 多功能催化剂
 光电化学电池
 光电子
 光电子能谱
 光电发射
 光生电子和空穴
 光生电子空位
 再生
 再归一化的正向散射
 有机吸附质
 有机沉积物
 有机多层
 光合成作用
 共吸附
 原子的共吸附
 有序-无序转变
 有序的吸附质结构
 有序的含碳层
 有序区
 有序单层

有序多层沉积物

有序有机单层

有序化

小分子吸附质的有序化

吸附质层的有序化

空位的有序化

有序化动力学

光还原作用

同步加速器

同步辐射

多层吸附

吸附键长

吸附系数

吸附几何学

原子吸附几何学

分子吸附几何学

吸附等温线

吸附层间隔

吸附几率

吸附速率

吸附位置

吸附原子

吸附质-吸附质相互作用

吸附质

双原子吸附质, 吸附质对 $T-V$
能量转移的影响

吸附质对吸附气体成键的影响

有机吸附质

吸附质素原胞

吸附质-衬底作用力

吸附质-衬底相互作用

吸附质表面结构

吸附单层

有序吸附单层原理

有序吸附单层的结构

有序吸附单层的原胞

吸附作用

多层吸附作用

物理吸附作用

吸附质单层

吸附单层的原胞

吸附单层的结构

多组份催化剂体系

合金

自金属表面的衍射

异构化作用

多相催化作用

多相成核

成核作用

多相成核作用

均相成核作用

成核位置

光致石墨化过程

光氧化作用

色氨酸

D-色氨酸

DL-色氨酸

L-色氨酸

多核原子簇

多层高的台阶 (*multiple height
steps*)

交换相关效应

交换相关空穴

交换反应

扫描电镜
 扫描透射电镜
 自旋极化电子
 自旋极化 LEED 理论
 纤维锌矿
 过渡态理论
 光催化作用
 光催化解离水
 光催化过程
 收缩
 最顶原子层的收缩
 光激发
 光脱附
 弛豫
 台阶边缘内层空间的弛豫

七 画

氙
 钨
 间二甲苯
 极化性
 极化 LEED
 均方振幅
 汽车尾气的催化控制
 角分辨光电发射
 角分布
 角分辨光电子能谱
 高、中、低能离子散射
 余弦散射分析
 场致发射
 低压反应器
 折光指数

层状化合物
 岛的形成
 助剂
 构织助剂
 应变能
 均相催化剂
 均相成核
 纽结面
 纽结
 纽结位置
 芳烃
 芳烃分子
 由 CO 和 H₂ 生成的芳烃分子
 低能电子衍射
 低能电子衍射强度
 低能电子衍射分析
 低能电子衍射研究
 低能电子衍射结构分析
 低能原子和离子散射
 场致离子化
 场致离子显微镜
 附载型金属催化剂
 场致脱附
 低密勒指数表面
 补偿效应
 吡啶
 场致蒸发
 投影计算

八 画

苯
 金

叔丁基苯
环己二烯
环己烷
环己烯
环-开环机理
非化学计量
单分子反应
固-气界面
软立方体模型
环戊烷
转动-振动能量转移
单台阶高度构型
表体比
环状中间物
单层吸附原理
单层覆盖
单层
 表面结构
顶层
 不相称顶层
顶层原胞
固体真空界面
空间电荷
固-固界面
表面结构
 合金的表面结构
 杂质诱导表面结构的变化
 单层表面结构
 表面结构的标记
 表面结构的 wood 标记
 有序金属单层的表面结构
 小分子的表面结构

二维表面结构
表面张力
 液体的表面张力
表面转换
表面合金体系
表面分析
表面退火
表面积
表面原子分数比
表面原子振动
表面键长
表面皱折模型
表面化学键
表面组成
表面浓度
表面结晶学
 有序单层的表面结晶学
表面Debye 温度
表面磁化作用
表面可动性
表面氧化态
表面记录离子谱
表面相图
表面过程
 参见表面基元过程
表面反应
 催化的表面反应
 光化学的表面反应
表面重构
表面弛豫
表面保留时间
表面

小平面的表面
高密勒指数的表面
表面的结构
羟基化的表面
低密勒指数的表面
金属的表面
表面的物理化学性质
台阶表面
表面偏析
表面敏感的扩展 X-光吸收精细结构
表面敏感性
表面位置
 三重对称表面位置
 四重对称表面位置
表面空间电荷
表面结构分析
表面结构的标记
表面无序
表面能
表面富集
表面自由能
表面羟基
表面中间物
表面不规则性
 对有序化的影响
表面化学键的原子簇模型
表面原胞
表面空位
表面振动
表面化学键随温度改变
表面德拜-瓦勒因子

表面缺陷
表面扩散
表面偶极
刻蚀
细致平衡(*detailed balancing*)
势能垒
单能束散射
苯胺
放热小分子反应
转换频率
转换数
空速
金-铜体系
金-钼体系
物理吸附
固-液界面
苯腈
单晶铂表面
单晶样品
单散射理论
金属碳基物
金属原子簇
金属上的金属
金属表面
金-锡合金
金-镍合金

九 画

钯
钪
钛
钠

钨
氢

化学吸附

衍射

氘交换

光生产氢

相干距离

相干长度

相干宽度

相分离

氟化锂

活化能

吸附活化能

体相扩散活化能

脱附活化能

交换活化能

氢解离活化能

表面扩散活化能

表面和体相扩散活化能

表面反应活化能

氧化锌

绝对速率理论

结合能

结合位置

结合位置依次填充

背向反射 Leuè 技术

背向散射强度

相转移

结构分析

结构不敏感反应

结构

吸附单层的结构

结合位置的结构

结净表面的结构

离子晶体表面的结构

低密勒指数半导体表面的结构

分子晶体表面的结构

氧化物表面的结构

结构敏感失活

结构敏感反应

结构敏感性

活性位置

活性表面碳

活性的分子束散射

活性的散射

洁净固体表面的原子结构

重构(100)面

重构

最顶层原子的重构

金属表面上的重构

重构几何学

选择性化学吸附

选择加氢选择性

氢解的选择加氢选择性

加氢的选择加氢选择性

烃类转化

铂上烃类转化

点缺陷

衍射的运动学理论

氢氧化锂

总分配函数

衍射电子

衍射图形

保留时间

覆盖
 钠-硫键长
 带隙能量
 氢解
 选择性
 重叠结构
 重叠原胞
 指数前因子
 钛酸铈
 钛酸钡
 氟-碳
 氢醛作用
 重整反应

十 画

氢
 钾
 钨
 铌
 铂
 铁
 铅
 氮

合成
 氧化
 热
 吸附热
 化学吸附热
 脱附热
 生成热
 混合热
 偏折热

蒸发热
 原子复合反应
 原子衍射
 原子散射
 原子台阶和组结
 原子簇
 金属原子簇
 多核原子簇
 离子轰击
 离子特性
 离子化电位
 离子中和谱
 离子散射
 离子散射谱
 离子溅射
 氧化铝
 氧化铀
 氧化钒
 氧化镍
 氧化氮
 氧化钴
 氧化铁
 氧化铁键长
 氧化镁
 氧化钍
 氧化钛
 氧化作用
 氮的氧化作用
 一氧化碳的氧化作用
 二氧化硫的氧化作用
 氧化的有机分子
 砷化镓

积分式测量
 氯化钛
 高分辨电子能损谱
 振动谱
 振动结构
 振动-振动能转换
 矩阵变换
 矩阵表示
 准动态学理论
 高压反应
 胶体体系
 配位数
 载体的孔结构
 氮束强度与温度关系
 真实空间矢量
 倒易空间矢量
 氮的合成
 速度分布
 给定散射角的速度分布
 入射及散射分子的速度分布
 热适应
 热退火
 铂高密勒指数面
 素原胞
 透射电镜
 氧添加物
 铅铟体系
 速率常数
 高密勒指数面
 热脱附
 热脱附谱
 氨基酸单层

氨基酸
 能量适应
 能量转换
 能量传播
 能量转移
 气体-表面相互作用中的能量转移
 表面过程的能量转移
 湿润
 氧氯化作用
 铂催化剂

十一画

铝
 铜
 铍
 氮
 萘
 铈
 铷
 铉
 硅
 银
 偕二羰基物种
 基元反应步骤
 基元表面过程
 硒化锌
 液-气界面
 硒化铌
 添加物
 球平投影
 偶极电荷密度

偶极长度
 偶极-偶极相互作用
 偶极强度
 脱附
 场致脱附
 一级及二级脱附
 闪脱附
 热脱附
 脱附速率
 脱附谱
 脱附步骤
 旋转对称性
 脱氢环化作用
 脱氢作用
 脱羟基作用
 深度组成剖面图
 密度
 酞菁
 悬挂键
 酞菁物单层
 酞菁物
 无金属的酞菁物
 酞菁铁
 羟基化的表面
 粘着系数
 粘着几率
 铜镍合金

十二画

锌
 氮
 硫

铯
 硫化铯
 硫化铟
 氮化钛
 紫外光电子能谱
 晶场劈裂
 晶体生长
 喷束源
 强束缚的表面氧化物
 联苯基
 晶格能
 晶格
 超高真空技术
 超高真空室
 短桥位置
 椭圆对称谱
 硝基苯
 稀释二元体系
 超晶格
 超晶格周期性
 等量偏折
 裂解

十三画

错
 微小平面标记
 催化作用
 多相催化作用
 均相催化作用
 催化剂
 酸性或碱性
 添加物

失活
 多功能催化剂
 铂催化剂
 催化剂毒物
 催化剂表面积
 催化剂体系
 多组分催化剂体系
 催化剂体系的综合研究法
 催化加氢
 一氧化碳催化加氢
 催化反应
 催化反应动力学参数
 蒸气沉积
 微分析测法
 微分反应机率
 蒸发, 场致蒸发
 键长收缩
 错行模型
 键迁移机理
 辐射损伤
 解离反应
 键能

十四画

碲
 聚合作用
 碳沉积物
 碳的表面层
 腐蚀
 腐蚀反应
 模型的计算
 碳烯

遮蔽频率

十五画

镍
 羧基
 羧基金属
 羧基化
 羧基插入作用

十六画

镉
 激光激发
 镜面及余弦散射
 镜面散射
 霓虹形散射
 凝聚速率

其它

Auger 分析器
 Auger 深度剖面图
 Auger 电子发射
 Auger 电子
 Auger 电子谱学
 Berzelius
 Bloch 波方法
 Boudouard 反应
 Bronsted 酸
 Bronsted 碱
 Clausius-Clapeyron 方程
 de Broglie 波长
 Debye-Waller 因子
 Debye 温度

Earnest 方程

Fischer-Tropsch 合成

Gibbs 吸附方程

Kelvin 方法

Langmuir

Langmuir 吸附等温线

Langmuir-Hinshelwood 机理

LEED

分析

研究

结构分析

Lennard-Jones 势能

Lewis 酸

Maxwellian 分布

Neel 温度

Rideal-Eley 机理

Rutherford 散射

Schulz-Flory 分布

X-ray 结晶学

X-ray 衍射

4361869
¥ 22.00

1991年十月五日

译 后 记

本书的英文原版自1981年出版后,我们就组织翻译,但由于种种原因未能及时与读者见面。

译者愿意指出:索莫杰教授在完成本书近10年来,在表面化学领域里的研究又获得很多重要结果,而且又发表了很多论文,反映了作者在这一领域中所做的新贡献,形成的新的学术思想以及理论和实验技能方面的新进展。

