

РЕЦЕНЗИИ

М. Спарнай. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ДВОЙНОЙ СЛОЙ. Изд. Пергамон Пресс, 1972
(M. J. Sparnaay. THE ELECTRICAL DOUBLE LAYER)

Книга Спарная — 4-ый том части «Свойства границ раздела» Международной энциклопедии физической химии и химической физики. Автор — голландский физик, известный своей работой по влиянию конечного объема ионов на строение двойного электрического слоя, а также рядом исследований по поверхностным свойствам полупроводников и подистого серебра. Основной интерес книги заключается в том, что в ней впервые сделана попытка дать общую трактовку электрических явлений на различных границах раздела: ртуть и AgI/раствор электролита, свободная поверхность растворов поверхностно-активных веществ, границ полупроводник/вакуум и полупроводник/раствор электролита. Границы раздела в биосистемах лишь кратко затронуты, хотя автор и указывает, что они будут основным предметом дальнейшего исследования. В книге относительно справедливо оценивается вклад советских ученых в развитие проблемы, в изложении истории имеются однако отдельные ошибки. Так, например, принадлежащая Я. И. Френкелю идея о выходе электронной атмосферы за пределы решетки металла приписывается Бардину. Исторически неоправдано предложение называть поверхностные потенциалы Ланге-потенциалами.

Первые две главы («Введение» и «Граница раздела») содержат некоторые общие сведения по молекулярной теории и термодинамике пограничных слоев, последние в трактовке как Гиббса, так и Гуггенгейма, и сопоставление различных изотерм адсорбции. Вызывает некоторое удивление отсутствие указания на различие между пограничным натяжением и обратимой работой образования единицы поверхности в случае твердых тел. Непонятно рассуждение, согласно которому Вольта-потенциал совпадает с контактным только при достаточном сближении между двумя металлами.

Третья глава посвящена границе ртуть/водный раствор. Трактовка идеальной поляризуемости электродов проводится на уровне устаревших представлений Кёнига — Ланге, согласно которым предпосылкой идеальной поляризуемости является наличие непроницаемого для заряженных частиц барьера между металлом и электролитом, а не энергетическая невыгодность их перехода. Основной недостаток части книги, относящейся к границе металл/электролит — сосредоточение внимания на одной только ртути, что делает, в частности, невозможным сопоставление границ раздела металл/электролит и металл/вакуум. Любопытно, что автор не повторяет этой ошибки в посвященной полупроводникам гл. 6, поверхностными свойствами которых он сам много занимался. В третьей главе основной интерес представляют разделы, посвященные плотному слою, роли анионов и эффекту дискретности.

Как и можно было ожидать, учитывая принадлежность автора к голландской школе, больший самостоятельный интерес представляет гл. 4, посвященная границе раздела AgI/водный раствор, и гл. 5 о поверхностно-активных веществах. В гл. 4 имеется много весьма поучительных сопоставлений свойств двойного слоя и явлений адсорбции на границах между водными растворами и AgI, с одной стороны, со ртутью (и отчасти с полупроводниками), с другой. От внимания автора, однако, ускользнуло, что, согласно опытам Маккора, смещение пнз при адсорбции ацетона имеет противоположные знаки в случае Hg и AgI. Подробному рассмотрению подверглось в гл. 4 влияние двойного электрического слоя на устойчивость золей AgI.

В гл. 5 дается разносторонняя информация об уравнении состояния ионизированных монослоев, мицеллообразовании, свойствах тонких пленок, отчасти и о биологических мембранах.

Глава 6 представляет собой обзор поверхностных свойств полупроводников. Она позволяет получить общее представление о природе пространственного заряда у поверхности полупроводника (свободной или контактирующей с раствором электролита) и о таких свойствах, как поверхностная проводимость и дифференциальная емкость. Менее подробно разобраны рекомбинационные характеристики поверхности.

Обзор экспериментальных данных составлен для «чистой» поверхности, полученной одним из следующих трех методов: ионная бомбардировка, скол в вакууме, газовое травление. Из методов исследования поверхности наиболее подробно рассмотрены дифракция медленных электронов и эллипсометрия. Вскользь упоминается внешний

фотоэффект, причем, справедливо указывая, что для описания фотоэмиссии из полупроводников не применим закон Фаулера, автор не упоминает о работах, например, Кейна, в которых был получен соответствующий закон для полупроводниковых фотодетекторов.

Большое внимание уделено поверхностным электронным состояниям и их связи с адсорбцией. Если их природу не удалось достаточно ясно представить на страницах данной книги, то прежде всего потому, что в этом вопросе до сих пор остается еще много неясного. Все же создается впечатление, что изложение не соответствует временному состоянию проблемы. Например, ничего не сказано о давно обнаруженном квази-непрерывном распределении поверхностных уровней по энергии, которое особенно ярко проявляется при высоких (до монослоя) поверхностных концентрациях и может иметь вполне определенную физическую причину (например, взаимодействие между частицами на поверхности, разупорядоченность поверхности полупроводника и др.).

В разделе «Поверхность раздела полупроводник — электролит» центральным является обсуждение влияния адсорбированных частиц (в первую очередь, кислорода и водорода, а также красителей — фотосенсибилизаторов) на электрохимическое поведение полупроводника. Рассмотрена роль поверхностных гидроокисных, гидроксидных и радикальных структур на германии, определяющих его электрокинетические свойства, поведение в качестве водородного электрода и др. Большой интерес представляют ранние опыты автора по измерению дзета-потенциалов на германии, которые к сожалению, не получили дальнейшего развития.

Глава заканчивается разделом об электродной кинетике на полупроводниках, который, как нам кажется, не является необходимым в книге. Материал здесь изложен очень бегло и без достаточно тесной связи с «двойнослойными» проблемами.

Седьмая глава, озаглавленная «общие черты», подводит некоторый итог представлению результатов исследования границ раздела в различных случаях: дискретности, эффектов изображения, связанных с различием диэлектрических постоянных соприкасающихся сред, поверхностных состояний, степени упорядоченности.

В целом следует признать, что хотя по каждой главе в отдельности можно сделать критические замечания, книга Спарная представляет значительный интерес и будет стимулировать развитие работ в области поверхностных явлений.

А. Н. Фрумкин, Ю. В. Плещинский