

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. И. ТРЕТЬЯКОВ и А. Б. ШЕХТЕР

**МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ РЕПЛИК С ЗАДАННЫХ
СУБМИКРОСКОПИЧЕСКИХ УЧАСТКОВ МАССИВНЫХ
ПОВЕРХНОСТЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 III 1949)

С помощью электронно-микроскопической методики ранее было показано (1), что структура поверхности ряда массивных контактов претерпевает далеко идущие изменения под влиянием катализируемой реакции. При изучении этих процессов образцы катализатора приходилось через определенные промежутки времени вынимать из реакционного прибора для получения с них электронно-микроскопических снимков, после чего катализатор снова возвращался в реакционный сосуд, где он продолжал работать.

Оказалось, что различные участки поверхности катализатора резко отличаются как по своей структуре, так и по характеру претерпеваемых ими при работе изменений. В силу этого обстоятельства необходимо иметь возможность следить за постепенным изменением структуры отдельных индивидуальных участков поверхности.

Однако повторное нахождение заданного поля зрения в электронном микроскопе, даже для тонких объектов, непосредственно наблюдаемых в электронном микроскопе «на просвет», представляет значительные трудности, так как при больших увеличениях с одного образца получается очень много полей зрения, например при увеличении в 10 тысяч раз ~ 12 000 полей зрения.

При изучении изменения тонких образцов, как, например, дымовые налеты, повторное нахождение того же поля зрения значительно облегчается нанесением образца не на обычную сеточку, а на сплошной металлический колпачок*, снабженный тонким центральным отверстием (2).

Для исследования структуры поверхности массивных образцов, которые нельзя непосредственно изучать в электронном микроскопе, приходится изготавливать тончайшие слепки, так называемые «реплики», которые уже в свою очередь просматриваются в электронном микроскопе «на просвет». Этот прием, как легко видеть, еще более усугубляет трудности, связанные с повторным наблюдением в электронном микроскопе одного и того же участка поверхности.

В литературе до сих пор, насколько нам известно, не было описано удовлетворительной методики для повторного получения реплик с заданного субмикроскопического участка поверхности**.

* При нагревании или химической обработке объектов полезно пользоваться платиновыми колпачками.

** В статье, ставшей нам известной после окончания экспериментальной части этой работы, Дикон, Эллис, Кросс и Сеннет (4) для сравнения различным образом

Сущность предлагаемого здесь метода состоит в следующем. С помощью остро отточенной иглы на выбранном участке массивной пластинки наносятся две тонкие царапины, пересекающиеся в виде буквы у (асимметрия этой метки облегчает использование ее в качестве ориентира). С этой пластинки обычным способом ⁽³⁾ изготавливается коллодиевая реплика, которая после отделения ее от пластинки, погружаемой для этого в воду, остается плавать на воде; далее реплика ловится на чистое предметное стекло и вместе с ним ставится на столик светового микроскопа; место пересечения царапин, хорошо видимое в световом микроскопе уже при увеличении $\times 60$, помещается в центре поля зрения микроскопа.

Пользуясь миниатюрным магнитиком, на реплику под микроскопом осторожно кладут стандартную стальную сеточку (употребляемую для поддержки электронно-микроскопических образцов) с заранее просверленным в ее центре отверстием (диаметром примерно 0,15 мм). При этом след на реплике от пересечения царапин должен оказаться в центре отверстия в сеточке. Если предварительно смочить нижнюю сторону сеточки двумя миниатюрными капельками воды, то сеточка сразу прочно пристаёт к реплике, и магнитик может быть удален без опасения сдвинуть сеточку.

Затем предметное стекло опускают в воду. Реплика с лежащей на ней сеточкой всплывает на поверхность воды, вылавливается обычным способом металлической петлей и, наконец, для увеличения контрастности изображения, подтянется в вакууме молекулярным пучком металла ⁽⁴⁾.

В результате описанных манипуляций след от пересечения царапин на реплике оказывается в центре малого центрального отверстия в сеточке, площадь которого примерно равна площади двух нормальных просветов сеточки. Этот прием без труда может быть применен при изготовлении сколь угодно большого числа реплик с изучаемого участка поверхности, и каждый раз пересечение царапин окажется внутри центрального отверстия сеточки.

Характерная у-образная форма пересечения царапин является хорошим ориентиром для многократного повторного нахождения различных индивидуальных субмикроскопических участков поверхности. Кроме того, царапины служат и для ориентировки реплик относительно направления молекулярного пучка напыляемого металла (при подтенеивании), а также и относительно самого держателя образца, что позволяет при повторной съемке реплик сохранять неизменным положение заданного участка реплики на экране электронного микроскопа.

Весь процесс изготовления реплик с заданного участка, так же как и повторное нахождение намеченных участков, занимает времени лишь немногим больше, чем обычное получение реплик с произвольных участков.

Заметим, наконец, что возможность повторно изготавливать реплики с заданного субмикроскопического участка поверхности позволяет в каждом отдельном случае отличать реальные изменения структуры изучаемой поверхности от случайных изменений (морщин, складок, разрывов) самой реплики.

Описанная методика была применена нами в работе по изучению изменения структуры поверхности работающего контакта и позволила получить ряд новых результатов, которые будут изложены в другом

приготовленных реплик из формвара с поверхности стекла приготовили несколько реплик с одного и того же участка. Однако метод этих авторов, состоящий в изготовлении ряда пробных образцов (путем бросания сеточки на различные участки реплики), из которых, по свидетельству самих авторов, не более 20% содержат искомый субмикроскопический участок в одном из просветов сеточки, является слишком громоздким и трудоемким для систематического применения.

месте. Здесь же приводим только несколько снимков, иллюстрирующих возможности предлагаемого метода.

На рис. 1 (см. вклейку) приведена негативная электронная микрофотография ($\times 20\,000$) поверхности полированной пластинки палладия; белое пятно слева — след от укола острой иглой*. На рис. 2 (см. вклейку) показана микрофотография, снятая с того же участка после того, как пластинка палладия поработала в качестве катализатора для реакции окисления водорода в течение 10 мин. На рис. 3 (см. вклейку) приведен снимок с того же участка после 30 мин. работы катализатора. Ясно видны резкие изменения структуры поверхности от рис. 1 к рис. 3.

Серия таких снимков позволяет проследить за всеми этапами постепенного изменения структуры различных участков поверхности катализатора по мере увеличения длительности его службы.

Описанная методика может оказаться полезной во всех случаях, когда необходимо изучать последовательные изменения поверхности твердого тела, например при изучении коррозии, механической обработки металлов, химических реакций твердых тел и т. п.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10 III 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, И. И. Третьяков и А. Б. Шехтер, ЖФХ, 23, 50 (1949). ² А. И. Ечистова и А. Б. Шехтер, Изв. АН СССР, ОХН, 1, 13 (1949). ³ А. И. Фриммер и С. Л. Пупко, Зав. лабор., 13, 1375 (1947). ⁴ R. S. Williams and W. G. Wuskoff, J. Appl. Phys., 17, 23 (1946). ⁵ B. M. Deacon, S. G. Ellis, W. G. Cross and R. S. Sennett, *ibid.*, 19, 704 (1948).

* Белое пятно соответствует углублению на пластинке, т. е. выступу на соответствующей реплике. При подтенеии реплики золотом этот выступ отбросил «тень», видную на рисунке. Продольные полосы являются результатом полировки пластинки.