随着航天技术、半导体信息产业以及薄膜材料、能源环境、化工催化和精密机械等学科的发展，20世纪60年代末，人们从理论上已经充分认识到，并从实验上也能检测到固体表面和体相具有不同的结构与组成，因而具有和体相不同的物理和化学性质。这种“表面”和“体相”特性的差异，一方面为广大科学工作者充分利用“表面”的特殊性质研究和开发高新技术产品提供了依据，同时也为从事基础理论研究的专家提出了许多挑战性的课题。其中一个最基本的问题是，如何能从理论上确切的描述表面原子或分子的存在状态，因为描述三位体相物质属性的定律，已经不完全或完全不适用于描述材料的表面现象。

# 历史简介

## 材料表面科学形成与发展

### Langmuir的贡献

在20世纪20年代，Langmuir通过对气体和固体表面相互作用的深入研究，提出了一些住进仍为广大表面科学家普遍采纳的基本概念和思想。首先提出原子清洁表面概念，并由此提出单层化学吸附、吸附装置、黏着几率、吸附等温线；提出表面非均匀特性；提出化学吸附物种之间相互作用的催化机理，以及吸附偶极子之间的排斥作用等。

Boudart认为这些重要概念的引入，构成了固体表面化学的第一次革命，也是近代表面科学开始形成的关键一步。

材料表面科学形成的背景

20世纪60年代末至今，材料表面化学正经历第二次重大变革。其背景之一是技术科学有了重大的突破，宇航和电子技术的发展，特别是超高真空的获得和测量技术的进步，使我们能获取Langmuir当年所期待的但未能实现的“原子清洁表面”。超高真空为近代材料表面物理化学的实验研究提供了条件。按照气体分子运动论，每秒碰撞在1cm2固体表面上气体分子数为。式中M是气体分子质量、P为压强。

设固体表面的原子数为，为固体原子的体积密度。通常1cm2表面的原子数为。假设每个表面原子只吸附一个分子，即形成单分子层吸附，同时假设大气的额平均分子质量为28，粘着系数为1.0.这样，在300K温度下，可以建立起单位时间内、单位面积上所吸附的分子层数。同环境气压P之间的简单关系（单层数（s-1\*cm-2））。相应地，覆盖一个单分子层所需要的时间。这样，在表面科学中出现一个衡量固体表面上气体吸附量的单位，称为Langmuir，缩写为L。，其含义为一个清洁表面，在真空条件下仅暴露1s就被覆盖上一个单分子层。当然，在理解这个单位时。不能忽略它的前提条件。通常用Langmuir来表示样品表面被污染的程度。可用关系来估算表面被污染的速度，确定实验研究时分析室所必须维持的真空度。

如果固体表面和环境气体之间的相互作用比较弱，气体在固体表面上粘着系数小于1.0，则在相同的UHV条件下覆盖一个单分子层所需要的时间将更长。那么，在实验室内，如何制备这种院子清洁的样品表面以供分析研究呢？在近30多年内，人们已积累了一些有效方法，可供选用、它们：原位解理或断裂，热脱附，氧化-还原，原位沉积，蒸镀保护层，溅射清洗表面。

到了20世纪60年代末，表面物理化学得以迅速发展的另一个背景，是固态理论和化学键理论的发展和成熟。人们已发现并认识到固体表面电子结构和体相的差异，证明表面电子态的存在，并能用化学键理论建立起外来原子、分子和固体表面相互作用的模型，进行比较准准确的理论计算。这些成就为研究、分析许多表面物理化学现象提供了理论依据。

表面物理化学得以迅速发展的第三个条件是，到了20世纪60年代末，由于技术科学的突飞猛进和制造业的发展，人们有条件将20世纪所发现的物理现象转变成使用的表面分析谱仪。对粒子束（如光子、电子及离子束）和固体表面相互作用的物理过程及其所产生的的