

银氧相互作用对表面非线性 光学效应的贡献

李 乐 刘扬华 俞公达¹⁾ 王文澄 章志鸣

复旦大学物理系, 上海, 200433

1989 年 3 月 11 日收到

本文讨论氧吸附银表面的非线性光学效应, 以及在超高真空环境下所作的实验研究. 银氧之间的电子交换使得表面二次谐波信号发生变化. 由分子氧在银表面吸附动力学过程的二次谐波测量可推测氧的满 π 轨道向银反馈的电子数多于银向氧 π^* 反键轨道运输的电子数, 测量了氧在银表面的温度解离过程, 且能用一简单的理论模型加以解释.

PACC: 6845; 4265K; 7340; 8230

一、引 言

银氧相互作用的研究在表面催化工业中具有广泛的应用背景和使用价值. 迄今, 大部分研究是针对单晶银, 并且利用传统的电子学测量手段进行的^[1]. 本文报道利用光学二次谐波产生法在超高真空环境下所作的研究, 其中部分结果可与传统方法所得结果作比较.

氧主要被吸附于银(110)面以及表面缺陷和阶梯上, 且有原子态和分子态之分^[1]. 当温度低于 150K 时, 氧以分子态形式吸附, 而当温度高于 180K 时, 则以原子态方式吸附. 此外, 氧在真空系统中的大暴露量亦有助于氧的分子态吸附. 银氧之间存在电子交换, 且因氧不同吸附态而异. 对原子氧, 电子单向地由银表面转移到氧. 但对分子氧吸附, 则可能存在不止一个方向的电子交换. Backx 等人^[2]曾在实验中观察到氧的 O—O 伸张振动频率有一较大位移, 这可能与银和分子氧之间的双向电子交换有关. 然而, 目前尚缺乏进一步的实验证据. 而这正是本文所要研究的.

其次, 从光学角度看, 讨论氧吸附对银表面二次谐波产生可能发生的影响也是有意义的. 已知, 氧本身的非线性系数远小于银, 那么利用二次谐波产生方法是否仍能探测到氧吸附是我们关心的另一个问题. 这不仅因为目前用传统方法对此已有较多研究, 而且在自然界与固体表面作用最多的也正是氧气等分子. 根据非线性光学原理, 光学二次谐波产生信号对金属表面导电电子数密度极其敏感, 随电子数密度的增加而增加. 可以预期, 当原子氧在银表面吸附时, 二次谐波产生信号会相应地减弱. 但对分子氧吸附, 二次

¹⁾ 苏州大学物理系.

谐波产生信号的变化行为却有待实验作出回答. 假设二次谐波产生信号的变化对不同氧吸附态是不同的, 则该方法又为研究氧在银表面吸附的另一特性——温度解离过程——提供了有效根据.

实验中利用抛光多晶银(99.99%)作为样品. 这是因为与单晶银相比, 多晶银在表面态和电子态等方面有所不同, 因而表现出独特的表面氧化活性. 利用光学二次谐波产生方法测量了分子氧在银表面的吸附动力学过程和吸附氧的温度解离及其逆变化. 利用我们所提的简化模型, 可对实验结果作出较好解释.

二、理 论

首先讨论氧吸附对银表面非线性极化源的影响. 关键是如何将银氧间的电子交换考虑进去, 先提一个简单模型以描述银表面吸附氧面密度随温度的变化. 已知氧在银表面的吸附一般不超过半个单层^[1]. 设初始表面温度足够低, 氧以分子态形式吸附. 随着表面温度升高, 分子氧发生解离, 生成原子氧, 假设分子氧面密度 $n^m(T)$ 随温度 T 的变化率是线性的, 即

$$\frac{dn^m(T)}{dT} = \begin{cases} 0 & (T < T_0), \\ -c^m[n^m(T) - n_\infty^m] & (T \geq T_0). \end{cases} \quad (1)$$

这里 T_0 为分子氧发生解离的起始温度, c^m 为温度变化常数, n_∞^m 代表温度足够高时的分子氧密度. 积分上式, 并设初始时分子氧面密度为 n_0^m , 于是有

$$n^m(T) = \begin{cases} n_0^m & (T < T_0), \\ n_0^m e^{-c^m(T-T_0)} & (T \geq T_0). \end{cases} \quad (2)$$

这里已假定 $n_\infty^m = 0$, 即温度足够高时分子氧面密度因解离而消耗殆尽. 同理, 可写出原子氧面密度 $n^a(T)$ 的温度变化关系

$$n^a(T) = \begin{cases} 0 & (T < T_0), \\ n_\infty^a[1 - e^{-c^a(T-T_0)}] & (T \geq T_0) \end{cases} \quad (3)$$

这里 n_∞^a 具有与 n_∞^m 相同的物理意义, c^a 为原子氧面密度的温度变化系数, 并且已假定当温度足够低时原子氧密度可忽略.

其次考虑银氧电子交换. 假设每个氧分子与银净交换 s^m 个电子, 每个氧原子从银吸取 $s^a (> 0)$ 个电子, 则在有氧吸附时, 银内电子密度 $n(T)$ 可写成

$$n(T) = n^{Ag} + c_0[s^m n^m(T) - s^a n^a(T)] \quad (4)$$

这里 c_0 为比例常数, n^{Ag} 为银的本征电子浓度, 系数 s^m 的符号待定. 在经典电子气模型中, 金属内导电电子是二次谐波产生的主要根源. 在外场作用下电子在表面附近作集体振荡, 向真空一侧辐射二倍频的信号场. 我们曾导出^[3], 当 P 偏振的基频光以入射角 θ_i 投射到样品表面时在反射方向将产生也是 P 偏振的二次谐波场 $E^p(2\omega)$, 且有

$$E^p(2\omega) = A_m E_0^2 \quad (5)$$

这里 E_0 为基频场的振幅, 系数 A_m 定义为

$$A_m = c_i \frac{\omega_p^2}{\varepsilon(\omega) \sqrt{\varepsilon(2\omega)} F(2\omega) F^2(\omega)}$$

$$\cdot \{\varepsilon(\omega) + 2a\varepsilon(2\omega) - 4b[\varepsilon(\omega) - \sin^2\theta_i]^{1/2}[\varepsilon(2\omega) - \sin^2\theta_i]^{1/2}\}. \quad (6)$$

这里 $c_i = e \sin \theta_i / mc\omega^3$ 为一常数 (e 为电子电荷, m 为电子质量); $\varepsilon(\omega)$ 为银的介电常数; $\omega_p = \sqrt{4\pi en/m}$ 是银的等离子频率; n 为导电电子数密度. 函数 $F(\omega)$ 由下式给出:

$$F(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \cos \theta_i + \sqrt{[1 - \sin^2 \theta_i / \varepsilon(\omega)]}. \quad (7)$$

(6) 式中唯象参数 a 和 b 待定. 但对光滑银, 可取 $b = -1$, 而 a 则为

$$a = -2 \frac{\omega_p^2 - 4\omega^2}{\omega_0^2 - 4\omega^2}. \quad (8)$$

这里 ω_0 为一常数. 既然 ω_p 和 a 都是电子密度 n 的函数, 则 $E^p(2\omega)$ 也是 n 的函数. 在氧吸附前, $n = n^{\text{Ag}}$; 在吸附氧后, n 应由(4)式给出. 记氧吸附前后的等离子体振荡频率 ω_p 参数和系数 A_m 分别为 ω_p , a , A_m 和 ω_p' , a' , A_m' . 以我们感兴趣的氧分子在银表面饱和吸附为例, 应有 $n^m(T) = \theta_s$ (为氧分子的饱和吸附量) 和 $n^a(T) = 0$, 则不难获得

$$(\omega_p')^2 = \frac{4\pi e^2}{m} [n^{\text{Ag}} + c_0 s^m \theta_s] = \omega_p^2 \left[1 + \frac{c_0 s^m \theta_s}{n^{\text{Ag}}} \right] \quad (9)$$

以及

$$\begin{aligned} a' &= \frac{2}{\omega_0^2 - 4\omega^2} \left[4\omega^2 - \omega_p'^2 \left(1 - \frac{c_0 s^m \theta_s}{n^{\text{Ag}}} \right) \right] \\ &= a - \frac{c_0 s^m \theta_s}{\omega_0^2 - 4\omega^2} \left(\frac{8\pi e^2}{m} \right) \equiv a - \Delta a. \end{aligned} \quad (10)$$

于是谐波场强之比应有

$$\frac{E'^p(2\omega)}{E^p(2\omega)} = \left| \frac{A_m'}{A_m} \right| \exp[i(\alpha_1 - \alpha_2)], \quad (11)$$

式中

$$\left| \frac{A_m'}{A_m} \right| = \left[1 + \frac{c_0 s^m \theta_s}{n^{\text{Ag}}} \right] \cdot \left\{ \frac{[\text{Re } \varepsilon(\omega) + 2a' \text{Re } \varepsilon(2\omega) - m_i]^2 + [\text{Im } \varepsilon(\omega) + 2a' \text{Im } \varepsilon(2\omega) - n_i]^2}{[\text{Re } \varepsilon(\omega) + 2a \text{Re } \varepsilon(2\omega) - m_i]^2 + [\text{Im } \varepsilon(\omega) + 2a \text{Im } \varepsilon(2\omega) - n_i]^2} \right\}^{1/2}, \quad (12)$$

$$\alpha_1 = \tan^{-1} \left[\frac{\text{Im } \varepsilon(\omega) + 2a' \text{Im } \varepsilon(2\omega) - n_i}{\text{Re } \varepsilon(\omega) + 2a' \text{Re } \varepsilon(2\omega) - m_i} \right], \quad (12a)$$

$$\alpha_2 = \tan^{-1} \left[\frac{\text{Im } \varepsilon(\omega) + 2a \text{Im } \varepsilon(2\omega) - n_i}{\text{Re } \varepsilon(\omega) + 2a \text{Re } \varepsilon(2\omega) - m_i} \right]. \quad (12b)$$

这里 m_i 和 n_i 由下式定义:

$$m_i + in_i \equiv 4b[\sqrt{\varepsilon(\omega) - \sin^2 \theta_i} \cdot \sqrt{\varepsilon(2\omega) - \sin^2 \theta_i}]. \quad (12c)$$

显然在有氧吸附时, 由于 $a' \neq a$, 导数 $\alpha_2 - \alpha_1 \neq 0$. 这是一个重要的结论, 且可由实验进行验证, 事实上通过测量氧的吸附动力学过程便可验证上式的正确性.

设在吸附过程中, 分子之间不发生相互作用, 于是分子吸附量 θ 随时间 t 的变化遵从 Langmuir 方程^[4]

$$\frac{d\theta}{dt} = kP[1 - \theta/\theta_s]. \quad (13)$$

这里 k 为与吸附系数有关的常数; p 为吸附分子气压; θ_s 为饱和覆盖度。设吸附过程中气压维持不变, 积分上式可得

$$\theta(t) = \theta_s [1 - \exp(-kpt/\theta_s)]. \quad (14)$$

吸附分子对表面非线性极化率 $\chi_{eff,s}^{(2)}$ 的修正可写成

$$\chi_{eff,s}^{(2)} = \chi_{m,s}^{(2)} + [\chi_{i,s}^{(2)}]\theta(t)/\theta_s. \quad (15)$$

这里 $\chi_{m,s}^{(2)}$ 表示清洁银的表面非线性极化率, $\chi_{i,s}^{(2)}$ 为银氧相互作用诱发的附加项。需指出, 已忽略氧本身的非线性极化率。因为谐波场与 $\chi_{eff,s}^{(2)}$ 有如下关系:

$$E(2\omega) = \varepsilon(\omega)\chi_{eff,s}^{(2)}E^2(\omega), \quad (16)$$

以及谐波信号强度 $I(2\omega)$ 为

$$I(2\omega) \propto |E(2\omega)|^2. \quad (17)$$

将(15)式代入上式, 有

$$I(2\omega) \propto |1 + (\chi_{i,s}^{(2)}/\chi_{m,s}^{(2)})[1 - \exp(-kpt/\theta_s)]|^2. \quad (18)$$

这里已忽略吸附分子对表面其他量例如 $\varepsilon(\omega)$ 和 $E(\omega)$ 的修正, 这虽然在光滑表面情况下可近似成立, 但当表面为极端粗糙时却不成立^[9], 在饱和吸附情况下, 有 $\theta(t) = \theta_s$ 。则(16)式变成

$$E'(2\omega) = \varepsilon[\chi_{m,s}^{(2)} + \chi_{i,s}^{(2)}]E^2(\omega). \quad (19)$$

与吸附前的场强 $E(2\omega) = \varepsilon[\chi_{m,s}^{(2)}]E^2(\omega)$ 相比, 有

$$\frac{E'(2\omega)}{E(2\omega)} = 1 + \frac{\chi_{i,s}^{(2)}}{\chi_{m,s}^{(2)}}. \quad (20)$$

它应与(11)式相等, 即

$$1 + \frac{\chi_{i,s}^{(2)}}{\chi_{m,s}^{(2)}} = \frac{A'_m}{A_m}. \quad (21)$$

显然, 由于 A'_m/A_m 不同相, $\chi_{i,s}^{(2)}/\chi_{m,s}^{(2)}$ 也不同位相。根据(18)式, 只要在实验中测量银表面二次谐波产生随氧暴露量的变化, 然后用(18)式对测量结果进行计算拟合, 即可算出 $\chi_{i,s}^{(2)}/\chi_{m,s}^{(2)}$ 。

至于氧在银表面的温度解离, 根据类似的讨论, 只要将(4)式代入 ω_p 和 a 的表式, 并将结果代入(5)式和(17)式便可获得用二次谐波强度描述的氧解离温度变化行为。不过这样做的结果是很复杂的。但是, 在经过如下简化考虑后, 可得一较简单的结果。设初始时分子氧在银表面饱和吸附温度升高后, 分子氧开始分解, 每分解一个分子氧便导致产生两个原子氧。由于原子氧与银的结合能比分子氧大, 从而发生分解后的一个原子氧挤走邻近吸附位内的另一个分子氧, 使其脱附; 而另一个原子氧则留在原位。总体上每分解一个分子氧相当于导致两个分子氧从表面消失, 相应地出现两个原子氧。该过程不断进行, 直到分子氧完全分解完毕。这样银表面上的吸附位在原子氧产生热脱附前总是被占满的, 且等于半个单层。于是从宏观上考虑, 分子氧和原子氧面密度应有相同的温度变化常数, 即 $c^m = c^a$, 而且 $n_0^m = n_0^a = 0.5$ 单层。这样, (4)式变成

$$n(T) = \begin{cases} n^{Ag} + c_0 s^m n_0^m & (T < T_0), \\ (n^{Ag} - c'_0 s^a) + c'_0 (s^m + s^a) \exp[-c(T - T_0)] & (T \geq T_0). \end{cases} \quad (22)$$

这里 $c = c^a = c^m$, $c'_0 = c_0 n_0^m = c_0 n_0^a$ 。最后, 经过一系列代数运算后获得

$$I(2\omega) \propto \begin{cases} |(1+N')(1+N'-c')|^2 & (T < T_0), \\ |\{1+N'\exp[-c(T-T_0)]\}\{1+N'\exp[-c(T-T_0)]-c'\}|^2 & (T \geq T_0). \end{cases} \quad (23)$$

这里

$$N' = \frac{c'_0(s^m + s^a)}{n^{Ag} - c'_0 s^a}, \quad (23a)$$

$$c' = \frac{8\omega^2 + [\varepsilon(\omega) - 4b[\varepsilon(\omega)\sin^2\theta_i]^{1/2}[\varepsilon(2\omega) - \sin^2\theta_i]^{1/2}(\omega_0^2 - 4\omega^2)m]}{16\pi e^2 \varepsilon(2\omega)(n^{Ag} - c'_0 s^a)}, \quad (23b)$$

利用(23)式即可对实验结果进行计算机拟合。

三、实 验

实验在一标准的超高真空系统^[6]中进行。该系统配置有常用的表面分析和清洁装置。超高真空中背景气压为 3×10^{-10} Torr。在进行二次谐波测量前,对银样品表面施以 Ar^+ 轰击和高温退火,并重复数次,以保证表面清洁。氧为 $^{16}\text{O}_2$ ($\geq 99.95\%$),并通过标准程序将氧导入超高真空室内。氧的气压由 B-A 规测量。但其读数未作归一化校正。

测量光学二次谐波产生信号时,以调 Q-YAG 激光器输出的脉冲 $1.06\mu\text{m}$ 激光束作为基频光,以 P 偏振方式和 42° 入射角投射到样品表面,在反射方向收集波长为 532nm 的谐波信号。基频光能量被限制在足够低水平,以致不对样品产生光致热效应。

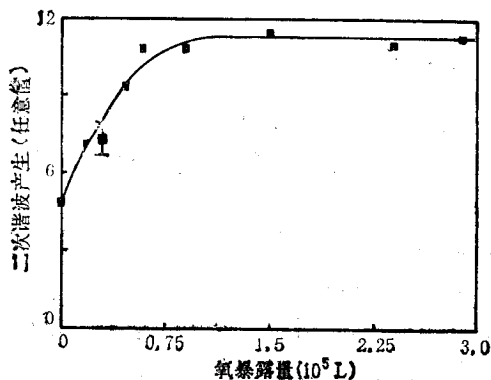


图1 用光学二次谐波产生方法测得的分子氧在银表面吸附动力学过程 实线为理论曲线;银表面温度 $T_s = 120\text{K}$

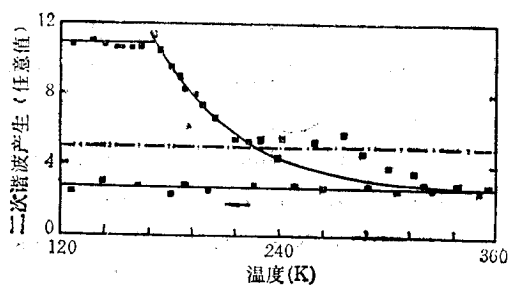


图2 氧吸附银表面在一个退火循环内的二次谐波产生信号变化 实线代表理论曲线;点划线代表相同条件下测得的裸银表面二次谐波产生值;而由反向箭头表示的平直线代表在冷却过程中测得的二次谐波产生信号值

首先测量氧吸附动力学过程。将已清洁过的银表面温度降低至 120K ,然后导入氧并同时记录二次谐波产生信号随时间的变化,测得的吸附动力学谱示于图1中。图1中短线条代表典型的测量误差。由图1显见,二次谐波产生信号随氧暴露量的增加而上升,其相对增加值明显高于 20% 的实验误差。其次测量氧吸附银表面在程序升温过程中二次谐波产生信号的变化,见图2。升温速率 (0.04K/s) 足够慢,以保证在每个温度测量点上

能够积分到足够多的信号脉冲。当温度升到 350K 后,再降温,并测二次谐波产生信号的变化,其结果由图 2 中反向箭头所标直线代表。图 2 中点划线表示在相同条件下测量的清洁银二次谐波产生信号。最后,当表面温度重又降到 120K 后,再一次暴露氧气,结果未发现二次谐波产生信号有变化。表明此时氧已很难在表面再吸附。不过,若对该表面再一次施以 Ar^+ 清洁时,又可观察到有银在银表面产生吸附。

四、讨 论

由于光学二次谐波产生方法具有很高的时间分辨本领,因而可用来测量分子吸附的动力学过程,这点已为我们的实验所证实。利用前节介绍的(18)式对实验数据作最小二乘法拟合得

$$\frac{\chi_{i,s}^{(2)}}{\chi_{m,s}^{(2)}} = 0.98 \exp(i71^\circ), \quad (24a)$$

$$k/\theta_s = 0.35 \times 10^{-4}/\text{层}. \quad (24b)$$

最后一个数据与一般文献值相比略小了些,可能与我们在实验中未用进气喷口有关,从而使得氧在银表面的实际暴露量低于别人报道的值。拟合所得曲线示于图 1 中。既然氧在低温 ($T < 120\text{K}$) 银表面吸附为分子态,则图 1 中二次谐波产生信号的增加表明分子氧净向银反馈电子,即有 $s^m > 0$ 。由此可推论,氧的满 π 轨道向银反馈的电子数多于银向氧的 π^* 反键轨道输送的电子数。这样用光学二次谐波产生法从实验上证实确实存在如 Backx 等人^[2]所猜测的那样,在分子氧和银之间存在双向电子转移。另外,对实验数据拟合得比值 $\chi_{i,s}^{(2)}/\chi_{m,s}^{(2)}$ 为一复数,表明银氧之间的电子交换确是产生非线性极化源 $\chi_{i,s}^{(2)}$ 的主要因素,符合前节讨论的结果。对这一结论可这样理解,吸附分子表面的有效非线性极化率来自金属和吸附质内部电子云分布对外场的响应,吸附质和表面之间的电子交换(相应于化学吸附,对物理吸附则不存在这类电子交换)使得该电子云分布受到扰动,各自偏离其原有平衡值,导致吸附分子表面非线性极化率与裸金属表面相比有一位相差。作为一个推论,当分子在表面产生物理吸附时,若分子本身的极化率与金属同位相,则吸附分子表面与裸金属表面相比,其非线性极化率亦同位相,这已为我们的另一个实验所证实^[5]。

对图 2 所示结果,我们看到当温度低于 175K 时,二次谐波产生信号基本不变,表明在这一温度区域内分子氧的吸附是稳定的。一旦温度超过 175K,二次谐波产生信号明显下降,且一直持续到约 330K。这样我们的实验便给出分子氧开始解离的起始温度 $T_0 = 175\text{K}$ [与文献[2]的报道值相一致]。此外,当温度超过 220K 时,二次谐波产生信号小于清洁银表面。二次谐波产生信号随温度的这一变化行为反映了表面分子氧随温度的解离特性。随着分子氧数目因分解而下降,原子氧数目却增加。由于原子氧从表面抽取电子,因而二次谐波产生信号不断下降。当温度超过 330K 时,二次谐波产生信号基本不变,表示这时分子氧已分解完毕。在 175—330K 这一温度区内,分子氧和原子氧可以共存,说明分子氧的解离发生在一较宽的温度区域内。最后,分子氧的解离对温度变化是非可逆的,因为在一闭合退火循环内,二次谐波产生信号的变化是非可逆的(见图 2)。在降温过程中测得二次谐波产生信号近乎为一常数,说明原子氧不能自动地两两结合生成分子氧,

符合一般的热力学原理。

利用(23)式对图2实验数据进行拟合,得

$$c = 1.8 \times 10^{-2} \text{K}^{-1}, \quad (25a)$$

$$N' = 28.8, \quad (25b)$$

$$c' = 18.8. \quad (25c)$$

算得的理论曲线由实线示于图2中。除了在250K附近有一偏差外,总体上理论与实验符合得较好。关于为什么会产生这一偏差,目前尚不清楚。根据拟合结果,计算得分子氧、原子氧以及银内电子密度的温度变化曲线(见图3,图4)。显见,当温度升到230K时,分子氧密度下降到其初始值的 e^{-1} 。

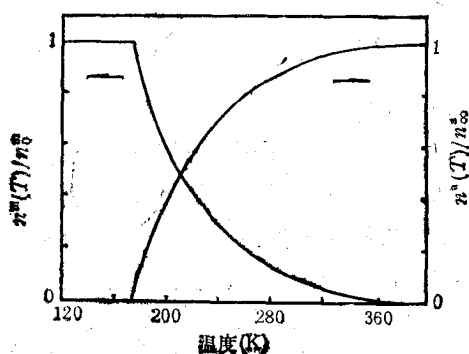


图3 银表面分子氧面密度 $n^m(T)$ 和原子氧面密度 $n^a(T)$ 随温度变化的理论曲线

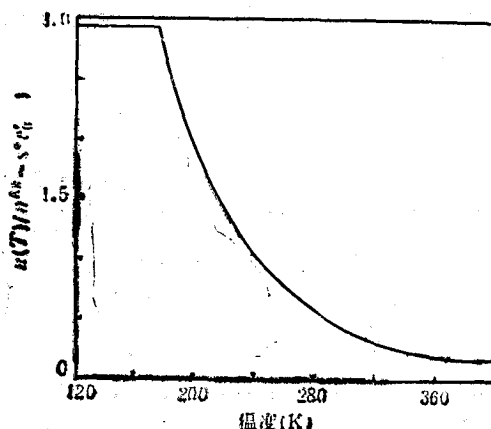


图4 银内电子数密度 $n(T)$ 随温度变化的计算曲线

五、结 论

在超高真空系统中采用光学二次谐波产生方法研究了氧在多晶银表面的吸附及其温度解离特性。银氧之间的电子交换对表面非线性极化率有重要贡献,这也是利用二次谐波产生方法探测气体小分子在金属表面吸附的重要依据之一。测得二次谐波产生信号随分子氧吸附而增加,暗示氧的满 π 轨道向银反馈的电子数多于银向氧 π^* 反键轨道输送的电子数,这一结果支持了 Backx 等人^[2]提出的在银和分子氧之间存在双向电子转移的假设。此外,还研究了分子氧在银表面的温度解离,测得分子氧解离的起始温度为175K,分解直到330K结束。为了解释分子氧解离的温度行为,提出了一个简化模型,它假设该解离过程对温度的变化率是线性的。理论模型与实验结果的比较是令人满意的。最后,发现该解离过程是温度的非可逆函数。

应晓君为本文作了非常精细的插图,谨致谢意。

[1] M. A. Barteau and R. J. Madix, in "The Chemical Physics of Solid Surface and Heterogeneous Catalysis", edited by D. A. King and D. P. Woodzuff. Amsterdam-Oxford-New York, (1982), Vol. ed. Chap. 4.

- [2] C. Backx, C. P. M. DeGroot and P. Biloen, *Surf. Sci.*, **104**(1981), 300.
- [3] W. Q. Zheng *et al.*, *IQEC'88*, Tokyo, Japan, July, (1988).
- [4] J. H. 德博尔, 吸附动力学特性(中译本), 科学出版社, (1964),
- [5] 李乐, 博士论文, 复旦大学, (1988).
- [6] Li Le *et al.*, *Phys. Rev. B*, to be published.

MODIFICATION OF THE SURFACE SECOND-HARMONIC GENERATION FROM AN OXYGEN-COVERED SILVER BY THE OXYGEN-SILVER INTERACTION

LI LE LIU YANG-HUA YU GONG-DA WANG WEN-CHENG ZHANG ZHI-MING

Department of Physics, Fudan University, Shanghai, 200433

(Received 11 March 1989)

ABSTRACT

In this paper, we report the discussion on the nonlinear optical properties of an oxygen-covered Ag as well as the experimental studies with optical secondharmonic generation (SHG) in an ultrahigh vacuum system. The resulted SH signals are found to be very sensitive to the charge transfer between oxygen and silver. Based on the SHG measurement of oxygen adsorption dynamics, we suggest that the number of electrons donated to silver from the π -filled orbital might be more than that transferred from silver to the π^* anti-bonding orbital of adsorbed oxygen molecules. Besides, the temperature programmed dissociation of adsorbed oxygen molecules was investigated, which could be explained in the framework of a simple model.

PACC: 6845; 4265K; 7340; 8230