

11,12

## Особенности полевой поверхностной ионизации наноразмерных молекулярных комплексов

© Г.Я. Лаврентьев, Н.М. Блащенко, О.Л. Голубев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: O.Golubev@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 8 декабря 2009 г.)

Проведены оценки изменения параметров температурных зависимостей ионных токов полевой поверхностной ионизации при увеличении напряженности электрического поля у поверхности эмиттера в системах, когда исследуемые ионы являются конечным продуктом распада многомолекулярных комплексов с большим числом степеней свободы. Получены выражения для максимумов температурной зависимости ионных токов полевой поверхностной ионизации. Оценены размеры молекулярных наноразмерных комплексов, формирующихся на поверхности эмиттера и рассмотрены вопросы их термодинамической устойчивости.

### Введение

Использование механизма гетерогенных мономолекулярных реакций для описания распада адсорбированных многоатомных молекул позволяет по изменению формы и положения температурных зависимостей ионных токов полевой поверхностной ионизации этих молекул при изменении электрического поля определять: число эффективных степеней свободы, потенциалы ионизации, значения энергии активации гетерогенного распада, степень неравновесности реакций. Кроме того, такие эмиттеры, использующие полевую поверхностную ионизацию различных веществ, могут служить в принципе как эффективные источники разнообразных ионов, создавая ионные потоки как протяженные, так и локальные.

Экспериментально изменения параметров температурных зависимостей ионных токов исследовались при поверхностной ионизации (ПИ) одиночных многоатомных молекул в электрических полях [1,2]. Первые работы по исследованию изменения положения и формы температурных зависимостей ионных токов, образующихся при ПИ многоатомных молекул в электрических полях до  $F \sim 10^6$  V/cm, появились в начале 1970 г. В работе [1] в цилиндрической системе наблюдались не идентифицированные ионы органических соединений. Температурные зависимости ионов имели колоколообразную форму и смещались в низкотемпературную область при увеличении поля. Этот эффект был объяснен авторами по аналогии с движением порогов легкоионизируемых атомов [3].

В конце 1970 г. начинается планомерное изучение ПИ органических веществ [4–5] при  $F \sim 10^4$  V/cm. Фундаментальные пионерские исследования ПИ многоатомных молекул с различными атомами пятой группы, проведенные авторами [5,6], выявили феноменологические закономерности ПИ многоатомных соединений, что позволило предсказывать характерные черты ПИ различных классов веществ, определять их эмиссионные константы.

Было установлено, что в большинстве случаев ионизируются не молекулы первичного пучка, а продукты их химических превращений на поверхности, выход которых, как считают авторы, определяется вероятностью химических реакций по нескольким каналам ( $\gamma_i$ ), приводящим к образованию данного продукта.

В работах [2] исследовалось влияние электрического поля на температурные зависимости ионов при ПИ на поверхности вольфрама триэтиламина (ТЭА) и тетраметилдиаминметана (ТМД). В отличие от авторов [5,6], которые ранее изучали ПИ этих веществ на вольфраме и его окислах, нами выдвинуто предположение, что все ионизирующиеся продукты рождаются в результате гетерогенных мономолекулярных реакций распада активированных поверхностью молекул [2,7]. При использовании мономолекулярного механизма распада к характеристикам температурных зависимостей, установленным в [5], добавляются новые параметры: число эффективных степеней свободы, участвующих в реакции распада молекул ( $b$ ) и молекулярных комплексов ( $b^*$ ), а также энергии активации гетерогенной диссоциации молекул ( $E$ ) и комплексов ( $E_N$ ) [7,8].

Как показано авторами [6], масс-спектр ПИ указанных многоатомных молекул состоит из массовых линий  $(M-H)^+$ ,  $(M-R)^+$ ,  $(M+H)^+$ , где  $M$  — молекула,  $H$  — атом водорода,  $R$  — радикал. С учетом дополнительных параметров характерными особенностями колоколообразных зависимостей  $j(T)$  являются:

а) для ионов  $(M+H)^+$  — низкая температура (400–600 K) их образования, очень малая ширина пиков (100–200°) и большое число эффективных степеней свободы  $b^* \gg s$ , где  $s$  — полное число степеней свободы данного радикала. Отметим, что физическая причина такого неравенства состоит в том, что, как было установлено в [9], ассоциативные радикалы  $(M+H)$  рождаются из многомолекулярных комплексов, многочисленные степени свободы которых ( $b^*$ ) участвуют в процессе образования этого радикала;

б) для ионов  $(M-H)^+$  — более высокая (600–700 К) температура их образования, ширина пиков 500–800° и малое число эффективных степеней свободы  $b \sim (1/3-1/5)s$  [2,8].

Экспериментально установлено, что ионы  $(M-H)^+$  и  $(M-R)^+$  образуются в реакциях первого порядка, а ионы  $(M+H)^+$  — в реакциях второго порядка [4]. Температура функции распределения ионов по энергии (в дальнейшем — температура функции распределения) при малых  $F$  совпадала с температурой поверхности.

В работе [10] был установлен неравновесный характер гетерогенных мономолекулярных реакций. Таким образом, ток ионов ПИ  $j(T, F)$  определяется неравновесной функцией распределения, характерной тем, что зависящая от температуры часть предэкспоненты константы скорости реакции, входящей в выражение  $j(T, F)$ , пропорциональна времени жизни активированной молекулы. Выражение для ПИ продуктов распада одиночной молекулы получено в [9]:

$$j = ek_0n\beta = egB \left( \frac{E}{kT} \right)^b \exp \frac{\Pi - E}{kT}, \quad (1)$$

где  $\beta$  — коэффициент ПИ [3];  $k_0$  — константа скорости реакции;  $n$  — концентрация частиц на поверхности, обеспечиваемая потоком частиц на поверхность  $g$ ;  $e$  — элементарный заряд;  $E$  — энергия активации диссоциации на поверхности;  $T$  — температура поверхности;  $b$  — число эффективных степеней свободы молекулы, участвующих в ее распаде;  $\Pi = (e\varphi + e\sqrt{eF - eV})$  — поверхностно-ионизационный член, в котором  $\varphi$  — работа выхода эмиттера,  $F$  — напряженность электрического поля на поверхности эмиттера,  $V$  — потенциал ионизации данной частицы;  $B = \text{const}$ .

Если образование радикалов происходит через стадии молекулярных комплексов [10] ( $b^* \gg s$ ), то ток ионов, образующихся по механизму ПИ, описывается следующим выражением [9]:

$$j(T, F) = egB^* \left( \frac{1}{kT} \right)^{\frac{(3N-4)}{2}b} \exp \frac{\Pi - bE_N - E}{kT}, \quad (2)$$

где  $b^* = (3N - 4)b/2$  — число эффективных степеней свободы комплекса,  $N$  — число молекул в комплексе,  $E_N$  — энергия активации распада комплекса,  $b$  — число эффективных степеней свободы образующегося фрагмента,  $E$  — энергия активации распада фрагмента комплекса.

Отметим, что выражение (2) переходит в (1) при  $N = 1$  с учетом того обстоятельства, что, когда  $N$  становится равным единице, освобождается степень свободы вращения „комплекса“ из одной молекулы вокруг адсорбционной связи, которая заморожена для комплекса из нескольких молекул. Для показателя степени предэкспоненты берется его абсолютное значение, а  $E_N$  становится равным нулю [9].

Для систем с существенным отступлением от равновесия вводится дополнительный параметр — нерав-

новесная температура, соответствующая неравновесной функции распределения по энергии десорбирующихся частиц —  $T_n = T + \Delta T$ . Параметр  $\Delta T$  — разность температур функции распределения десорбирующихся ионов ( $T_n$ ) и температуры поверхности ( $T$ ) — характеризует степень неравновесности процесса. Выражение для тока ионов, также образующихся через молекулярные комплексы, в этом случае запишется в виде [7]:

$$j_n(T_n, F) = egA \left( \frac{1}{kT} \right)^{\frac{3N-2}{2}b} \exp \frac{\Pi - E - mE_N b}{kT}, \quad (3)$$

где  $m = T_n/T = \text{const}$ .

Из уравнений для токов ионов, описывающие широкие (1) и узкие (2), (3) колоколообразные температурные зависимости тока ионов, приравняв нулю первой и второй производных  $j(T, F)$  по  $1/kT$ , можно определить:

1) связь положения температуры максимума ( $T^m$ ) и точек перегибов ( $T_1, T_2$ ) колоколообразных температурных кривых  $j(T, F)$  с параметрами ПИ. Для уравнения (1) будем иметь:

$$kT^m = \frac{E - \Pi}{b}, \quad (4)$$

$$b = \left( \frac{T^m}{T_1} - 1 \right)^{-2}; \quad (5)$$

2) полуширину кривой между точками  $T_1$  и  $T^m$ , выраженную через  $T^m$ , поскольку точка  $T_2$  не всегда реализуется в заданном температурном интервале:

$$\frac{\delta kT}{2} = \frac{kT^m}{1 + \sqrt{b}}. \quad (6)$$

Как видно из (5), значение  $b$  связано с шириной пика: чем ближе значения  $T_1$  и  $T^m$ , тем уже пик и тем больше  $b$ .

Для уравнения (2) получим аналогичные соотношения

$$kT^m = \frac{E - \Pi + bE_N}{b^*}, \quad (7)$$

$$b^* = \frac{(3N - 4)b}{2} = \left( \frac{T^m}{T_1} - 1 \right)^{-2}. \quad (8)$$

Полуширина записывается через  $b^*$  в форме (6).

И наконец, для случая неравновесной поверхностной ионизации из (3) получим [7,8]:

$$kT_n^m = \frac{E - \Pi + mbE_N}{b_n^*}, \quad (9)$$

$$b_n^* = \frac{(3N - 2)b}{2} = \left( \frac{T_n^m}{T_1^1} - 1 \right)^{-2}. \quad (10)$$

Отметим, что при вычислениях по формулам (9), (10) ось температур в экспериментальных графиках температурных зависимостей ионных токов заменяется

осью  $T_n = T + \Delta T$  и значения  $T_n^1$  и  $T_n^m$  определяются на этой оси.

В [7] было показано, что от величины напряженности электрического поля зависит как значение  $b$  (за счет эффекта Штарка и изменения адсорбционного взаимодействия), так и величина показателей экспонент в (1)–(3) (за счет наличия дальнедействующих сил Ван-дер-Ваальса между многоатомным ионом и поверхностью).

## Результаты и обсуждение

В задачу настоящей работы входило получение аналитических выражений, позволяющих определить величины максимумов температурной зависимости токов полевой поверхностной ионизации  $kT_n^m$  от изменения напряженности внешнего электрического поля  $F$  и определить важнейший показатель, отражающий отступление реакции от равновесия —  $\Delta T$ , величину, которая очень трудно поддается экспериментальному определению, а также попытаться оценить размеры молекулярных комплексов на поверхности эмиттера. Помимо чисто научного интереса получение таких аналитических выражений может позволить оптимизировать работу ионных источников, основанных на механизме полевой поверхностной ионизации, поскольку, как показывают температурные зависимости тока ионов, рост температуры эмиттера далеко не всегда приводит к росту ионного тока.

Поскольку вышеуказанные зависимости могут быть выражены только в эмпирическом виде, при анализе изменений  $T^m(F)$  ограничимся общей эмпирической зависимостью  $b(F)$ .

Сначала выпишем выражения для изменения величины  $kT^m$  и  $\delta kT$  при изменении поля для ПИ одиночных молекул. Из разностей выражений (4) для  $kT_1^m(F_1)$  и  $kT_2^m(F_2)$  следует:

$$kT_2^m = \frac{b_1}{b_2} kT_1^m - \frac{e(\sqrt{eF_2} - \sqrt{eF_1})}{b_2}. \quad (11)$$

Если второй член в (11) всегда сдвигает  $kT_2^m$  в сторону низких температур, то первый член (в зависимости от соотношения величин  $b_1$  и  $b_2$ ) может сдвигать  $kT_2^m$  как в низкотемпературную, так и в высокотемпературную область [2].

Из разности выражений (6) приближенно получим

$$\frac{\delta_2 kT}{2} = \frac{\delta_1 kT}{2} - \frac{e\sqrt{e}(b_1\sqrt{F_2} - b_2\sqrt{F_1})}{b^2(1 + \sqrt{b})}. \quad (12)$$

Введенное приближение заключается в том, что знаменатель записан для средних величин  $b_1$  и  $b_2$ , что сохраняет порядок величины знаменателя. Числитель, так же как первый член в (11), может увеличивать ширину кривой при увеличении  $F$ , хотя при близких значениях  $b_1$  и  $b_2$  обычно уменьшает ее [2].

Сейчас нас интересует лишь масштаб изменения  $kT^m$  и  $\delta kT/2$  при ПИ одиночных молекул с изменением поля, например, от  $F_1 = 5.7 \cdot 10^5$  до  $F_2 =$

$= 3.4 \cdot 10^6$  В/см, при котором барьер Шоттки ( $\Delta l$ ) снижается на  $\Delta l = e(\sqrt{eF_2} - \sqrt{eF_1}) \sim 0.4$  эВ. При среднем значении  $b \sim 12-15$  и отношении  $b_1/b_2 \sim 1$  (так как  $\Delta b \sim 1-3$ ) и  $\delta kT/2 \sim 0.05$  эВ, а  $kT_1^m \sim 0.15$  эВ получим для  $\Delta l/b \sim 0.03$  эВ, а для второго члена в (12)  $\sim 0.01$  эВ. Таким образом, при распаде и ионизации одиночных молекул на поверхности вольфрама [2] изменение рассмотренных величин составит 20–30%, т.е.  $T^m$  сдвигается на  $\sim 300$  К, а ширина пика меняется на  $\sim 100$  К.

Выпишем теперь уравнения для  $kT_2^m$  в случае распада молекулярного комплекса (2):

$$kT_2^m = \frac{b_1^*}{b_2^*} kT_1^m + \frac{E_N}{b_2^*} (b_2 - b_1) - \frac{e\sqrt{e}(\sqrt{F_2} - \sqrt{F_1})}{b_2^*}. \quad (13)$$

Для  $\delta_2 kT/2$  уравнение выражается через  $b^*$  и совпадает по форме с (12).

Как видно из уравнения (13), шотткиевское понижение барьера, так же как и в (11), смещает максимум температурной зависимости в низкотемпературную область, но по величине на порядок меньше (2–3%), поскольку величина  $b^*$  составляет  $\sim 100-200$  [8].

Второй член в уравнении (13) может сдвигать максимум температурной зависимости в различных направлениях, так же как и первое слагаемое. Порядки этих слагаемых близки, таким образом, смещение максимума будет иметь величину 30–70 К, что значительно меньше, чем в случае одиночных молекул, что и следовало ожидать из отношения  $b/b^*$ .

Наиболее ясным физически является случай, когда число молекул в комплексе остается постоянным при изменении поля, т.е.  $b$  и  $b^*$  меняются так, что их отношение остается постоянным (см. (8)):

$$\frac{b(F)}{b^*(F)} = \frac{2}{3N - 4}. \quad (14)$$

Тогда для  $kT_2^m$  получим уравнение

$$kT_2^m = \frac{b_1^*}{b_2^*} kT_1^m - \frac{E_N b}{b_2^*} + \frac{2E_N}{3N - 4} - \frac{e(\sqrt{eF_2} - \sqrt{eF_1})}{b_2^*}, \quad (15)$$

из которого с большей определенностью следует, что максимум будет смещаться в низкотемпературную область.

Далее рассмотрим случай, когда при увеличении поля появляется возможность исследовать энергетику ионов в начальные моменты реакции, т.е. проявляется неравномерность реакции. Величина, характеризующая отступление реакции от равновесия — степень неравновесности реакции в комплексе, —  $\Delta T$  становится измеримой величиной за счет уменьшения времени жизни ионов под влиянием электрического поля [7].

Исходными уравнениями для определения  $kT_n^m$  будут уравнения (8) и (9). В результате получим:

$$kT_n^m = kT^m \left(1 - \frac{2}{3N}\right) + \frac{E_N b}{b_n^*} \frac{\Delta T}{T} - \frac{e(\sqrt{eF_2} - \sqrt{eF_1})}{b_n^*}. \quad (16)$$

Первое и третье слагаемые уравнения смещают  $kT_n^m$  в область низких температур. Второе слагаемое при росте  $\Delta T$  ( $\Delta T > 0$  — экзотермические процессы) смещают максимум кривой в область высоких температур, что обычно сопровождается уширением кривой (см. (6)) и, следовательно, уменьшением  $b^*$ . Однако влияние  $\Delta T$  непосредственно на величину  $b^*$  значительно сильнее, поскольку

$$\left(\frac{T_n^m}{T_n^1} - 1\right)^{-2} = \left(\frac{T_n^m + \Delta T}{T_n^1 + \Delta T} - 1\right)^{-2} = b_n^*, \quad (17)$$

т.е. добавка  $\Delta T$  в числителе и знаменателе приближает первое слагаемое к единице, что приведет к значительному увеличению  $b_n^*$ . Таким образом, при выявлении неравновесности, когда  $\Delta T > 0$ , с увеличением поля ширина кривой будет уменьшаться независимо от направления сдвига максимума кривой по оси температур.

При  $\Delta T < 0$  (эндотермические реакции) все слагаемые в (16) смещают максимум в низкотемпературную область, при этом ширина кривой будет увеличиваться, что отличает эти случаи от закономерностей распада одиночных молекул.

Таким образом, анализ уравнений сдвигов максимумов температурных зависимостей ионных токов позволяет выделить ситуацию, когда проявляется неравновесность реакции при увеличении поля. Когда непосредственное измерение  $\Delta T$  методом задерживающего потенциала оказывается невозможным из-за малых величин ионных токов, как это было, например, в [12]  $\Delta T$  может быть определено из уравнения (16). К сожалению, согласно проведенным оценкам, все проявляющиеся здесь эффекты очень малы и их измерение требует очень большой статистики и высокой точности экспериментов.

Проведение таких экспериментов поможет ответить на интересный и важный вопрос о термодинамической устойчивости наноразмерных молекулярных комплексов: могут ли реакции распада молекулярных комплексов носить экзотермический характер. С одной стороны, реакции распада обычно являются эндотермическими ( $\Delta T < 0$ ) [7], поскольку в реакцию уходят частицы, обладающие наибольшей энергией. С другой стороны, многомолекулярные комплексы накапливают на своих связях значительную энергию, которая при статистическом ее распределении на связях образующегося фрагмента может привести к увеличению числа быстрых частиц, т.е. реализовать условия протекания экзотермических реакций ( $\Delta T > 0$ ).

Полученные к настоящему времени экспериментальные результаты позволяют произвести оценку размеров молекулярных комплексов адсорбатов, формирующихся на поверхности эмиттера. В наших работах [8,13] было определено число молекул  $N$  в таких комплексах для адсорбатов этиламина и диэтиламина  $N = 13 \pm 2$ . В предположении, что эти комплексы имеют гексагональную структуру  $(6n + 1)$ , определяя размеры молекул по их ковалентным радиусам, а размеры комплексов —

по радиусам Ван-дер-Ваальса, получим: для молекулярных комплексов этиламина средняя площадь комплекса  $S \sim 1.5 \text{ nm}^2$ , а для диэтиламина —  $\sim 6 \text{ nm}^2$ .

## Заключение

1. Получены аналитические выражения, позволяющие определить величины максимумов температурной зависимости ионных токов полевой поверхностной ионизации  $kT_n^m$  при изменении внешнего электрического поля у поверхности эмиттера.

2. Получено аналитическое выражение, позволяющее определить величину температурного сдвига максимумов температурной зависимости ионного тока  $\Delta T$ , величина этого сдвига и определяет степень отклонения реакции от равновесия.

3. Сделаны оценки размеров молекулярных комплексов адсорбатов этиламина и диэтиламина, формирующихся на поверхности эмиттера.

Работа поддержана грантом РФФИ № 09-08-00912-а.

## Список литературы

- [1] Зандберг Э.Я., Ионон Н.И. // ДАН СССР. 1961. Т. 1. № 1. С. 139–142.
- [2] Блашенков Н.М., Ионон Н.И., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. Вып. 7. С. 392–397.
- [3] Зандберг Э.Я., Ионон Н.И. Поверхностная ионизация. М., 1969. 432 с.
- [4] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Шустров Б.Н. // ДАН СССР. 1968. Т. 172. С. 885–888.
- [5] Расулев У.Х. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1979.
- [6] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // Усп. химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1425–1446.
- [7] Блашенков Н.М., Лаврентьев Г.Я. // УФН. 2007. Т. 177. № 1. С. 59–85.
- [8] Лаврентьев Г.Я. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. СПб: ФТИ РАН, 2003.
- [9] Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 120–122.
- [10] Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 10. С. 52–56.
- [11] Блашенков Н.М., Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 1. С. 155–160.
- [12] Блашенков Н.М., Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 123–127.
- [13] Блашенков Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. Вып. 20. С. 45–51.