

02; 11

© 1991

## ФИЗСОРБИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ МНОГОАТОМНЫХ ИОНОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ У ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА

Н.М. Б л а ш е н к о в , Г.Я. Л а в р е н т ь е в

Методика регулируемого изменения величины барьера Шоттки [1], примененная при исследовании поверхностной ионизации многоатомных молекул в электрическом поле [2], позволила измерить потенциал взаимодействия многоатомных ионов с поверхностью металла [3], релаксацию энергетического распределения ионов, родившихся в гетерогенной реакции диссоциации [4] и некоторые другие характеристики каталитических реакций [2]. Совокупность этих данных позволила сделать вывод о существовании физсорбированного состояния многоатомных ионов в ускоряющем ионы электрическом поле, приложенном к поверхности металла.

Далее будут рассмотрены экспериментальные данные об ионах  $(M-H)^+$  триэтиламина (ТЭА), образующихся в реакции диссоциации молекул ТЭА на поверхности вольфрама. Здесь  $M$  – молекула ТЭА –  $(C_2H_5)_3N$ , а  $H$  – атом водорода. Экспериментальная потенциальная кривая взаимодействия ионов  $(M-H)^+$  ТЭА с поверхностью металла ( $\Delta U_0(x)$ ) (рис. 1, кривая 1)<sup>1</sup> в интервале расстояний  $x \approx 9-25 \text{ \AA}$  (от поверхности металла) понижена по сравнению с кулоновской кривой взаимодействия 'точечного иона с поверхностью металла (рис. 1, кривая 2). Это понижение было трактовано [3], как проявление вандерваальсовского взаимодействия многоатомного иона с поверхностью металла.

При приложении постоянного электрического поля, ускоряющего ионы, потенциальная кривая будет менять свою форму, как показано на рис. 1 (кривые г, б, в). Как видно, образуется кривая с двумя максимумами, т.е. создаются условия для существования иона в физсорбированном состоянии. Рассмотрим три возможные ситуации: а)  $\max I < \max II$  б)  $\max I = \max II$ ; в)  $\max I > \max II$ .

Очевидно, что при десорбции в случаях а) и б) вероятность нахождения частицы в физсорбированном состоянии больше, чем в случае (в), т.к. в последнем случае частице надо потерять больше

<sup>1</sup> Отметим, что экспериментальные значения координаты  $x$  здесь несколько отличаются от приведенных в [3], где они вычислялись по приближенной формуле. На представленном графике значения  $x$  подсчитаны по точной формуле, также приведенной в [3].

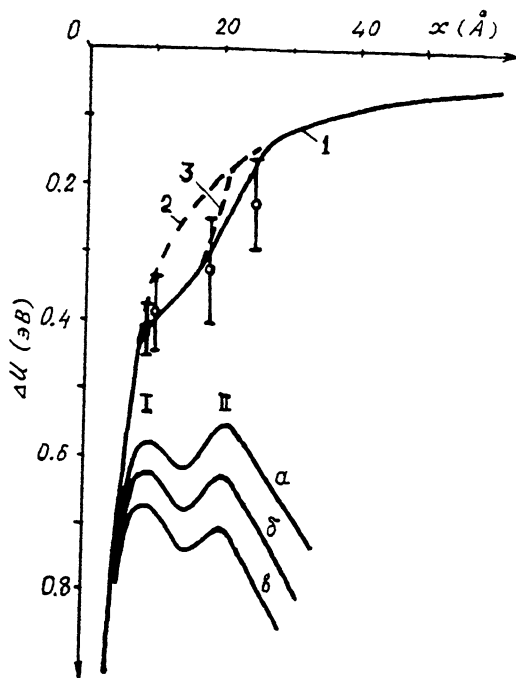


Рис. 1.

энергии после перехода через  $\max I$ , чем в двух предыдущих случаях для того, чтобы остаться в потенциальной яме (чтобы иметь энергию поступательного движения меньше второго максимума).

Далее рассмотрим ситуацию, когда с поверхности уходят частицы, не полностью аккомодировавшие из-за малого времени жизни на поверхности. Пусть температура, характеризующая распределение десорбирующихся частиц по энергии (по нормальной составляющей поступательного движения), меньше температуры поверхности. Тогда у многоатомных ионов, попадающих в физсорбированное состояние увеличивается время жизни у поверхности и, следовательно, они смогут получить от поверхности дополнительную энергию, т.е. увеличится температура их распределения по энергии. Обнаружить это, однако, можно только в случае б), т.к. здесь вероятности ухода частицы к поверхности и от нее равны, тогда как в случае а) вероятность ухода иона на поверхность значительно выше. Таким образом, в рассматриваемом случае (при изменении величины напряженности поля  $\mathcal{E}$ ) в температуре, характеризующей распределение многоатомных ионов по энергии, должен наблюдаться мак-

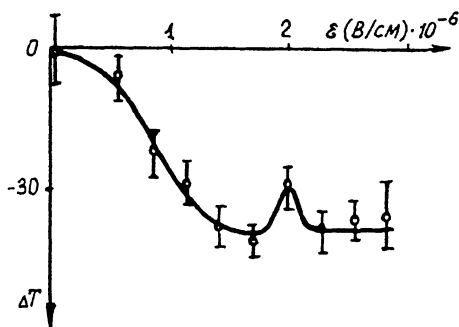


Рис. 2.

симум при некотором значении  $\mathcal{E}$ . Проявлению этого максимума в случае б) способствуют и наибольшие „емкость“, и глубина потенциальной ямы по сравнению со случаями а) и в).

Поскольку ионы  $(M-H)^+$  ТЭА возникают в гетерогенной эндотермической реакции диссоциации, температура их распределения по энергии при рождении не должна соответствовать температуре поверхности. Действительно, хорошо известно, что при протекании эндотермических реакций основной вклад в реакцию дают наиболее богатые энергией молекулы, что приводит к понижению эффективной температуры энергетического распределения продуктов реакции относительно окружающего газа [5]. Подобные эффекты наблюдались и при исследовании процесса диссоциативной ионизации многоатомных неорганических соединений на поверхности вольфрама и рения [6]. Тем не менее, при поверхностной ионизации органических соединений не было найдено отклонений энергетического распределения продуктов реакций от температуры поверхности из-за большого времени жизни органических ионов на поверхности [7]. Однако при уменьшении времени жизни диссоциативных ионов (за счет уменьшения электрическим полем величины барьера Шоттки) температура их энергетического распределения уменьшается и выходит на плато. Эта температура характеризует нерелаксировавшее квазимаксвелловское распределение по энергии продуктов реакции. На рис. 2 [4] по оси ординат отложена  $\Delta T$  – разность температур распределения по энергии ионов  $(M-H)^+$  ТЭА и ионов  $CS^+$ , имеющих равновесную температуру поверхности, а по оси абсцисс – приложенное к поверхности электрическое поле. Из рис. 2 видно, что при поле  $\mathcal{E} = 2 \cdot 10^6$  В/см температура энергетического распределения ионов  $(M-H)^+$  ТЭА проходит через максимум. Заметим, что этому полю на рис. 1 соответствует кривая б), а предыдущему и последующему значениям поля на рис. 2 соответствуют кривые а) и в). Итак, как и следует из анализа изменения формы потенциальной кривой 1 (рис. 1), при некотором значении электрического поля наблюдается увеличение (максимум) температуры распре-

деления по энергии диссоциативных многоатомных ионов, т.е. качественно картина подтверждается.

Рассмотрим теперь количественно соответствие между положениями (на оси  $\mathcal{E}$ ) максимума в энергетическом распределении ионов и формой потенциальной кривой. Для того, чтобы оба максимума на потенциальной кривой (б) были равны именно при значении поля  $\mathcal{E} = 2 \cdot 10^6$  В/см, исходная потенциальная кривая должна несколько отличаться от кривой 1, а именно быть такой, как кривая 3 на рис. 1. Таким образом, потенциальная кривая пройдет через 3 экспериментальные точки, но выше четвертой (отметим, что на рис. 1 кривые а, б, в являются измененной полем потенциальной кривой 3). По поводу точки, при  $x = 25 \text{ \AA}$  можно добавить, что при вычислении значения  $\Delta U(x)$  в этой точке не был учтен аномальный эффект Шоттки. Качественный учет этого эффекта сдвигает эту точку к кулоновской кривой 2.

Таким образом, наличие физсорбированного состояния для многоатомных ионов у поверхности металла в ускоряющем электрическом поле подтверждается как формой потенциала взаимодействия многоатомного иона с поверхностью металла, так и особенностями в функции распределения ионов по энергии.

В заключение выражаем благодарность Н.И. Ионову и Н.Д. Потехиной за полезные обсуждения.

#### С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] З а н д б е р г Э.Я., И о н о в Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 430 с.
- [2] Б л а ш е н к о в Н.М., И о н о в Н.И., Л а в р е н т ь е в Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. В. 7. С. 392-397.
- [3] Б л а ш е н к о в Н.М., Л а в р е н т ь е в Г.Я. // ЖТФ. 1991. Т. 61. В. 1. С. 155-160.
- [4] Б л а ш е н к о в Н.М., Л а в р е н т ь е в Г.Я. // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 2. С. 154-158.
- [5] К о н д р а т ь е в В.Н., Н и к и т и н Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 558 с.
- [6] С у м и н Л.В. // ЖТФ. 1978. Т. 48. В. 8. С. 1706-1710.
- [7] З а н д б е р г Э.Я., Р а с у л е в У.Х. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1425-1446.

Физико-технический  
институт им. А.Ф. Иоффе  
АН СССР, Ленинград

Поступило в Редакцию  
2 апреля 1991 г.