

зависит от амплитуды поля E_0 на границе раздела сред и существует при положительных значениях диэлектрических постоянных ϵ_x , ϵ_z и ϵ_1 . Полагая здесь $\beta=0$, получаем результаты работ [1] и [3].

Таким образом, несмотря на то что соотношение $\partial\epsilon_{xx}/\partial E_z^2 = \partial\epsilon_{zz}/\partial E_x^2$ из работы [4] для компонент диэлектрического тензора (2) не выполняется, нами получены точные решения (в квадратурах) уравнений Максвелла, найдены законы дисперсии и предсказывается существование двух типов НПВ в различных (неперекрывающихся) областях спектра.

Л и т е р а т у р а

- [1] А г р а н о в и ч В.М., Б а б и ч е н к о В.С., Ч е р н я к В.Я. - Письма в ЖЭТФ, 1980, т. 32, № 8, с. 525-528.
- [2] Л о м т е в А.И. - Письма в ЖЭТФ, 1981, т. 34, № 2, с. 64-67.
- [3] У и М.У. - Phys. Rev., 1983, A 28, N 3, p.1855-1856.
- [4] J o s e p h R.I., C h r i s t o d o u l i d e s D.N. - Opt. Lett., 1987, v. 12, N 10, p. 826-828.

Институт прикладной физики
АН Молдавской ССР,
Кишинев

Поступило в Редакцию
11 апреля 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 15

12 августа 1988 г.

НЕРАВНОВЕСНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ ИОНИЗАЦИЯ ПРИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

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

В процессе термодинамически равновесной поверхностной ионизации (ПИ) зарядовый состав десорбируемых с поверхности частиц определяется формулой Саха-Ленгмюра для степени ПИ (α_i^0) [1]:

$$\alpha_i^0 = \nu_i^+ / \nu_i^0 = A \exp e(\varphi - V_i) / kT, \quad (1)$$

где A - отношение статсумм ионного и нейтрального состояний частиц; ν_i^+ , ν_i^0 - потоки десорбируемых ионов и нейтралей i -го вида [2]; V_i - потенциал ионизации, $e\varphi$ - работа выхода эмиттера с температурой T , k - постоянная Больцмана, e - элементарный заряд.

В случае трудноионизируемых частиц, который будет рассматриваться в дальнейшем, $v_i^+ \ll v_i^0$, т.е. в стационарном режиме практически весь падающий на поверхность поток частиц v_i слетает в виде нейтралей v_i^0 , поэтому можно положить $v_i^0 \approx v_i$. Тогда из наблюдаемого в эксперименте тока ионов $j \approx e v_i \alpha_i^+$ можно оценить экспериментальную величину α_i^+ . Поток определяется по давлению вещества в газовой фазе, измеряемому, как правило, стандартным ионизационным манометром.

Если протекающая на поверхности химическая реакция носит экзотермический характер, проявляющийся в отклонении энергетического распределения продуктов реакции от равновесного [3, 4], то величины α_i^+ и α_i^0 могут существенно различаться.

В опытах по экзотермическому распаду молекул тримерной перекиси ацетона на поверхности окисленного вольфрама была измерена величина $\alpha_{\text{CH}_3}^+$ иона одного из радикалов (CH_3), образующихся в этой реакции, и составила $\alpha_{\text{CH}_3}^+ \approx 1.4 \cdot 10^{-7}$. Величина $\alpha_{\text{CH}_3}^0$, вычисленная для этих же условий ($V_i = 9.8$ В, $\varphi = 6.7$ В, $T = 1200$ К и $A = 1$) по формуле (1), составляет $\sim 5 \cdot 10^{-14}$. Распределение ионов CH_3 по начальным скоростям поступательного движения, измеренное методом задерживающего потенциала [3, 4], характеризовалось эффективной температурой превышающей температуру поверхности на $\Delta T = 500^\circ$.

Рассмотрим, как изменится выражение (1) для степени ПИ в описанном выше неравновесном процессе. Не конкретизируя механизм неравновесности, можно констатировать, что с поверхности эмиттера с температурой T_Σ слетают частицы с квазимаксвелловским распределением, характеризуемым температурой T_H . Тогда зарядовое состояние слетающих частиц будет определяться температурой эмиттера T_Σ , а вероятность слета частиц — температурой T_H . Следуя статистическому выводу формулы для степени ПИ [1, 5], запишем отношение вероятностей превращения адсорбированной частицы в ион или нейтральную частицу:

$$\frac{w_+}{w_0} = A \exp \frac{e(\varphi - V')}{kT_\Sigma} = A \exp \frac{e(\varphi - V) + \lambda_+ - \lambda_0}{kT_\Sigma},$$

где V' — потенциал ионизации адсорбированной частицы на критическом расстоянии от поверхности, при котором прозрачность потенциального барьера для валентного электрона еще достаточно велика; λ_+ и λ_0 — работы испарения ионов и нейтралей, связанные с V и V' соотношением $\lambda_0 - \lambda_+ = e(V' - V)$, выведенным из кругового термодинамического цикла [5].

Для максвелловского распределения, соответствующего температуре молекул T_H , вероятности того, что кинетическая энергия превышает значение λ_+ и λ_0 будут соответственно равны:

$$w_{\lambda_+} = \exp - \lambda_+ / kT_H, \quad w_{\lambda_0} = \exp - \lambda_0 / kT_H.$$

Тогда степень неравновесной ПИ, равная отношению вероятностей испарения частиц в виде ионов или нейтралей (или отношению произведений рассмотренных вероятностей), будет такова:

$$\alpha_H = \frac{W_+}{W_0} = \frac{W_+^i \cdot W_{\lambda+}}{W_0^i \cdot W_{\lambda+}} = A \exp \left[\frac{e(\varphi - V')}{kT_3} - \frac{\lambda_0 - \lambda_+}{kT_H} \right]. \quad (2)$$

Определяя величину ΔT , наблюдаемую в эксперименте [3, 4] как $\Delta T = T_H - T_3$, запишем:

$$kT_H = kT_3 \left(1 + \frac{\Delta T}{T_3} \right).$$

Подставляя значение kT_H в (2) и опуская в дальнейшем значок T_3 при простых преобразованиях, пользуясь тем, что $\Delta T/T < 1$, получим:

$$\alpha_H = A \exp - \frac{e(\varphi - V) - e(V' - V) \frac{\Delta T}{T}}{kT}. \quad (3)$$

Используя очевидное равенство $V' - V = (V' - \varphi) - (V - \varphi)$, выражение (3) можно привести к виду удобному для оценок:

$$\alpha_H = A \exp - \frac{e(\varphi - V) \left(1 - \frac{\Delta T}{T} \right) \left[1 + \frac{(V' - \varphi)}{(\varphi - V)} \cdot \frac{\Delta T}{T} \right]}{kT}. \quad (4)$$

Оба сомножителя во втором члене последних скобок меньше единицы. Действительно, $\Delta T/T < 1$ и поскольку $V > V' > \varphi$ (1, 3), то и $(\varphi - V')/(\varphi - V) < 1$. Имея в виду малость рассматриваемого произведения по сравнению с единицей, составим отношение α_H/α_p из (4) и (1).

$$\frac{\alpha_H}{\alpha_p} \approx \exp \left[\frac{e(\varphi - V)}{kT} \left(\frac{-\Delta T}{T} \right) \right]. \quad (5)$$

Подставляя в (5) значения $\varphi \approx 6.5-6.8$ В, $T = 1200$ К, $\Delta T = 500^\circ$, $V \approx 9.8$ В, т.е. те же значения, при которых в [3] было подсчитано α_3 , получим $\alpha_H/\alpha_p \approx 5 \cdot 10^5 - 2 \cdot 10^6$ при $\alpha_3/\alpha_p \approx 3 \cdot 10^6$. Хорошее численное совпадение этих величин означает, что столь сильное повышение эффективности ПИ определяется колебательным возбуждением адсорбированных молекул за счет энергии, выделяющейся в ходе химической реакции распада молекул перекиси ацетона.

Запишем теперь отношение степеней ПИ при различных температурах эмиттера T и $T_1 = T + \Delta T$ ($\Delta T > 0$):

$$\frac{\alpha_p^{T_1}}{\alpha_p^T} = \exp \left[\frac{e(\varphi - V)}{kT} \cdot \left(\frac{-\Delta T}{T + \Delta T} \right) \right]. \quad (6)$$

По поводу этой формулы надо сделать следующие замечания: все предыдущие измерения и расчеты проведены при постоянной температуре поверхности. Поэтому учитывать зависимость степени диссоциации (\mathcal{N}_i) многоатомных молекул от температуры не было необходимости. Зависимость \mathcal{N}_i , полученную в (6), надо учитывать при выводе формулы (6). Это, однако, привело бы к усложнению выражений, не изменив сущности полученных результатов.

Итак, из сравнения (6) и (5) видно, что $\alpha_H/\alpha_p > \alpha_p^T/\alpha_p^T$ или $\alpha_H > \alpha_p^T$ (численные оценки для CH_3^+ дают превышение на 2 порядка при тех же значениях, что и при вычислении (5)).

Таким образом, равновесное увеличение температуры всей системы на ту же величину ΔT приводит к значительно меньшему росту эффективности ПИ молекул, чем увеличение температуры молекул при постоянной температуре термостата (поверхности). Этот эффект является характерным для поведения неравновесных систем. Например, аналогичные эффекты наблюдаются в газовых молекулярных системах, характеризующихся двумя температурами: температурой термостата и неравновесной температурой газа, возникающей за счет накачки энергии (7). Такие системы описываются моделью ангармонических осцилляторов, в которых за счет колебательного обмена устанавливается квазиравновесное распределение заселенностей по уровням энергии, называемое распределением Тринора. Это распределение характерно тем, что допускает инверсную заселенность колебательных уровней молекулы в ходе колебательного обмена, поскольку статически выгодным является процесс размена жестких квантов на более мягкие [8]. По этой причине понижение температуры термостата в таких неравновесных системах приводит к усилению инверсной заселенности и в результате к неравновесной диссоциации молекул [7]. Еще раз подчеркнем, что этот эффект наблюдается при накачке энергией колебательных уровней для компенсации различных релаксационных процессов. Аналогично при выводе (5) неявно подразумевается постоянный подток энергии, обеспечивающий постоянство T_H .

Таким образом, контраст температур термостата и активной среды, обеспечиваемый накачкой энергии, способствует увеличению эффективности наблюдаемых процессов как в газовой фазе, так и при поверхностных процессах. В заключение выражаем благодарность Н.И. Ионову, Н.Д. Потехиной и В.И. Палееву за полезные обсуждения.

Л и т е р а т у р а

- [1] З ан д б е р г Э.Я., И о н о в Н.И. Поверхностная ионизация, М.: Наука, 1969. 432 с.
- [2] З ан д б е р г Э.Я., Р а с у л е в У.Х. - Успехи химии, 1982, т. 51, № 9, с. 1425-1466.
- [3] Б а к у л и н а И.Н., Б л а ш е н к о в Н.М., Л а в р е н т ь е в Г.Я., П а л е е в В.И., Ш у с т р о в Б.Н. - Письма в ЖТФ, 1975, т. 1, № 4, с. 170-174.

- [4] П а л е е в В.И. - Теорет. и эксперим. химия, 1983, т. 19, № 2, с. 214-220.
- [5] Д о б р е ц о в Л.Н., Г о м о ю н о в а М.В. Эмиссионная электроника, М.: Наука, 1966. 564 с.
- [6] 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, № 7, с. 392-397.
- [7] Ш е л е п и н Л.А. Вдали от равновесия. Физика, № 9, 1987, М.: Знание, с. 64.
- [8] А к у л и н В.М., К а р л о в Н.В. Интенсивные резонансные взаимодействия в квантовой электронике, М.: Наука, 1987, с. 311.

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

Поступило в Редакцию
26 апреля 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 15

12 августа 1988 г.

МЕЛКИЕ МЕЖУЗЕЛЬНЫЕ КЛАСТЕРЫ КАК РЕКОМБИНАТОРЫ РАЗНОИМЕННЫХ ДЕФЕКТОВ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ В РАСПАДАЮЩИХСЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ

А.Н. О р л о в, Ю.В. Т р у ш и н

Рекомбинация разноименных радиационных дефектов является важным процессом эволюции дефектной структуры кристаллов под облучением быстрыми частицами. Согласно экспериментальным данным [1-4], рекомбинация в твердых растворах усиливается, если в них имеются когерентные предвыделения вторичной фазы. При описании кинетики радиационных дефектов с помощью уравнений баланса для вакансий (v) и межузельных атомов (i) ограничиваются обычно учетом взаимной рекомбинации $v+i \rightarrow 0$ и ухода v и i на стоки - дислокации и границы зерен и фаз. Анализ экспериментальных данных в рамках таких моделей заставляет предполагать [5], что помимо указанных существуют еще некие „скрытые“ стоки, влияющие на скорость рекомбинации. Такими стоками могут быть мелкие межузельные кластеры докритического размера. До сих пор нет теории, учитывающей роль таких кластеров.

В настоящем сообщении сделана попытка учесть роль парных ($2i$) и тройных ($3i$) межузельных атомов в кинетике точечных дефектов как при наличии (случай А), так и в отсутствии (случай В) когерентных предвыделений.

В случае А система уравнений баланса для средних пересыщений дефектов $\tilde{c}_j(t)$, $j = i, v, 2i, 3i$ имеет вид: