

Краткие сообщения

01;03;11

Поверхностная ионизация продуктов мономолекулярного распада многомолекулярных комплексов

© Г.Я. Лаврентьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 2 октября 2000 г.)

Процесс формирования в области низких температур эмиттера узких колоколообразных зависимостей потока молекул и ионов, десорбирующихся с поверхности, от температуры до настоящего времени не был раскрыт. Представлена модель, позволяющая рассматривать узкие низкотемпературные пики ионов различной природы (ассоциативные, димерные, пики при неравновесной поверхностной ионизации) с единой позиции образования на поверхности многомолекулярных комплексов и распада их на фрагменты по механизму мономолекулярных реакций с последующей ионизацией этих фрагментов на поверхности эмиттера.

Температурные зависимости тока десорбирующихся ионов в практике поверхностной ионизации обычно использовались для определения потенциалов ионизации (V) атомов [1] и многоатомных частиц [2]. Однако в последнем случае для этого использовались либо начальные участки температурных зависимостей, либо значения максимума тока.

Создание феноменологического описания ионизации продуктов реакций при мономолекулярных распадах многоатомных частиц на поверхности, объясняющего колоколообразные температурные зависимости тока многоатомных ионов $j(T)$ в области относительно высоких температур (1300–2000 К) [3,4], позволило кроме потенциалов ионизации определить энергию активации распада на поверхности, число эффективных степеней свободы, потенциалы взаимодействия ионов с поверхностью [5] и т. д. Однако наряду с широкими пиками $j(T)$ в области относительно высоких температур (с полушириной $\Delta j \sim 600$ –800 К) в области низких температур (400–600 К) встречаются чрезвычайно узкие пики $j(T)$ (с полушириной $\Delta j \sim 100$ –200 К), например, в случае ассоциативных ионов [6] и при ионизации димеров [7]. Такие же узкие температурные кривые тока ионов были измерены нами при исследовании неравновесной поверхностной ионизации продуктов экзотермического распада перекиси ацетона. Обсчет таких пиков по [3,4] оказался неадекватным, так как вычисленное число степеней свободы на порядок превышало реальные. В этой работе предпринята попытка описания узких температурных зависимостей токов многоатомных ионов на основе представлений о многомолекулярных комплексах и мономолекулярном распаде.

В работах [3,4] на основе принципа детального равновесия обосновано применение теории мономолекулярных реакций в газовой фазе к гетерогенным процессам распада многоатомных молекул с их последующей ионизацией по механизму поверхностной ионизации. В газо-

вой фазе активация молекул происходит при их столкновениях, а на поверхности — при соударениях адсорбированной молекулы с атомами поверхности. Время жизни активных молекул на поверхности малó по сравнению со временем их дезактивации, поскольку активирование адсорбированной молекулы происходит только при больших амплитудах колебаний атомов поверхности, что статистически происходит довольно редко. Колебания атомов поверхности со средними амплитудами не приводят ни к активации, ни к дезактивации адсорбированных молекул. При быстром распаде молекул статистическая теория мономолекулярных реакций дает для константы скорости следующее выражение, описывающее экспериментальные колоколообразные температурные зависимости [8]:

$$k_m = F \left[\frac{E}{kT} \right]^{s-1} \exp \left(-\frac{E}{kT} \right). \quad (1)$$

Здесь $F = \text{const}$, E — энергия активации реакции (в нашем случае на поверхности), s — полное число колебательных степеней свободы молекулы (для многоатомных молекул $(3n - 6)$). Число s используется в случае, когда $kT \gg h\nu$, где ν — частоты колебаний молекулы. При противоположном условии, т.е. когда $kT \ll h\nu$ (в этот диапазон входят все проводившиеся нами эксперименты), вместо s используется эффективное число степеней свободы b [8], которое обычно составляет $1/4$ – $1/3$ от полного числа s [3,4],

$$k_m = F \left[\frac{E}{kT} \right]^b \exp \left(-\frac{E}{kT} \right). \quad (2)$$

Константа скорости k_m пропорциональна числу адсорбированных активированных молекул, которые, распадаясь, образуют фрагменты, ионизирующиеся на поверхности. Выражение для тока десорбирующихся с поверхности ионов $j(T)$ этих фрагментов может быть получено умножением k_m на степень поверхностной ионизации $\alpha \ll 1$ [4].

Выражение для $j(T)$ приведем позже, отметив, что предэкспонента в выражении для $j(T)$ остается такой же, как в (2). Из структуры уравнения (2) видно, что именно предэкспонента определяет спадающую ветвь (задний фронт) колоколообразной кривой $k_m(T)$ и $j(T)$ и, следовательно, полуширину кривой. Как упоминалось в начале работы, предэкспоненциальный множитель в (2) не может описать узких температурных зависимостей. Число b пропорционально числу степеней свободы спадающей молекулы или ее фрагмента, поэтому для данного объекта оно меняться не может. Следовательно, для описания узких температурных пиков основание степенной функции в предэкспоненте должно иметь более сильную температурную зависимость, чем $(1/kT)$. Примером такой зависимости могут служить тримолекулярные реакции. Известно [9], что характерным для тримолекулярных реакций является их отрицательный температурный коэффициент. Качественное объяснение распаду трехмолекулярного комплекса дает теория активированного комплекса.

Предположим, что находящиеся на поверхности молекулы при относительно низких температурах образуют молекулярные комплексы из 2, 3, 4 и т.д. молекул, что вообще характерно как для атомных, так и для молекулярных двумерных газов на поверхности [10,11]. Образование многомолекулярных комплексов на поверхности может сопровождаться реакциями диссоциации, замещения, ассоциации составляющих его молекул, т.е. может приводить к образованию многомолекулярного активированного комплекса. Запишем константу скорости реакции (диссоциации, распада) такого комплекса и найдем температурную зависимость для ее предэкспоненты. Основываясь на логике выведенного в [9] выражения для скорости тримолекулярной реакции (и, следовательно, для распада трехмолекулярного комплекса), можно записать общее выражение для реакции распада многомолекулярного комплекса $A_N \Leftrightarrow A_1 + \dots + A_N$, опираясь на представления теории активированного комплекса,

$$k_N = \frac{kT Q_{1,2,\dots,N}^\#}{h Q_A^N} e^{-\frac{E}{kT}}$$

$$= \frac{g_A^\# \frac{kT}{h} \left(\frac{2\pi\mu^\# kT}{h^3}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_x^\# I_y^\# I_z^\#)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}}{\sigma_A^\# h^3} \times \prod_{i=1}^{3Nn-7} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^\#}{kT}\right)\right]^{-1}}{g_A^N \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^3}\right)^{\frac{3}{2}N} \left[\frac{8\pi^2 (8\pi^3 I_x I_y I_z)^{\frac{1}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}}}{\sigma_A h^3}\right]^N \times \left[\prod_{i=1}^{3n-6} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right]^{-1}\right]^N} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (3)$$

где $\mu^\#$ — приведенная масса; m_A — масса молекулы A ; N — число молекул в комплексе A_N ; n — число атомов в молекуле A ; $I_x^\#, I_y^\#, I_z^\#$; I_x, I_y, I_z — главные моменты инерции активированного комплекса ($\#$) и образующих его молекул соответственно; $Q^\#, Q_A$ — статистические

суммы; $\sigma_A^\#, \sigma_A$ — факторы симметрии; $\nu^\#, \nu_i$ — частоты колебаний; $g^\#, g_A$ — электронные мультиплетности.

Отметим, что верхний предел произведения в числителе записан с учетом перехода одного колебания комплекса A_N в координату реакции. Уравнение (3) записано для газофазного переходного комплекса без учета специфики многомолекулярного комплекса на поверхности. В уравнении (3) могут быть учтены двумерность поверхностного газа, ограничение вращения молекул при определенной ориентации их на поверхности и т.д. Однако такая детализация, не имеющая в виду конкретные молекулы, пока преждевременна.

Выделим в выражении (3) множители, зависящие от температуры, и не зависящие от нее (G). Тогда (3) запишется в виде

$$k_N = G \frac{kT}{(kT)^{3(N-1)}} \frac{\prod_{i=1}^{3Nn-7} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^\#}{kT}\right)\right]^{-1}}{\left(\prod_{i=1}^{3n-6} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{kT}\right)\right]^{-1}\right)^N} e^{-\frac{E}{kT}}.$$

Температурная зависимость k_N в основном определяется вторым сомножителем. Для получения качественного результата, имея в виду, что мы рассматриваем область низких температур, отношение колебательных составляющих можно опустить, так как при $h\nu_i^\# \gg kT$ и $h\nu_i \gg kT$

$$(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) \approx 1.$$

Тогда выражение для k_N приобретет простой вид

$$k_N \approx G \left(\frac{1}{kT}\right)^{3N-4} e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (4)$$

Теперь рассмотрим мономолекулярный распад многомолекулярного комплекса. При мономолекулярном распаде молекул или фрагментов многомолекулярного комплекса температурная зависимость константы скорости мономолекулярной реакции k_m (2) усилится температурной зависимостью k_N (4). Физическая сторона процесса заключается в том, что многомолекулярный комплекс накапливает на своих многочисленных связях значительную энергию, которая статистически может перераспределиться на какой-либо фрагмент молекулярного комплекса, что, с одной стороны, приводит к распаду многомолекулярного комплекса (k_N), а с другой — к мономолекулярному распаду этого фрагмента (k_m). Таким образом, поскольку первичными являются процессы в многомолекулярном комплексе, предэкспонента его константы скорости (со своей температурной зависимостью) войдет в качестве основания в степенную функцию предэкспоненты константы скорости мономолекулярной реакции k_m . Тогда для константы скорости мономолекулярного распада многомолекулярного комплекса получим

$$k_{m,N} \approx C \left[\left(\frac{1}{kT}\right)^{3N-4}\right]^b e^{-\frac{E}{kT}}. \quad (5)$$

Теперь, учитывая последующую ионизацию фрагмента (т.е. умножая (5) и (2) на степень поверхностной

ионизации α), получим выражения для зависимостей токов ионов от температуры и электрического поля, десорбирующихся из многомолекулярного комплекса,

$$j_N(T, F) \approx e g A \left(\frac{1}{kT} \right)^{(3N-4)b} \exp \frac{e(\varphi + \sqrt{eF} - V) - E}{kT} \quad (6)$$

и при распаде одной молекулы

$$j(T, F) = e g B \left(\frac{E}{kT} \right)^b \exp \frac{e(\varphi + \sqrt{eF} - V) - E}{kT}, \quad (7)$$

где g — поток частиц на поверхность; $A, B = \text{const}$; E — энергия активации распада на поверхности; e — заряд электрона; $e\varphi$ — работа выхода поверхности; F — напряженность электрического поля; kT — температура поверхности.

Как видно из (6), для молекулярного комплекса, например, из 5 молекул показатель степени предэкспоненциального множителя по сравнению с (7) увеличивается на порядок, что приводит к чрезвычайно крутому заднему фронту колоколообразной температурной кривой и, следовательно, к очень малой полуширине кривой $j_N(T, F)$.

Формулы (6) и (7) описывают колоколообразные кривые зависимости тока ионов от температуры. Из равенства нулю первой и второй производных $j(T)$ и $j_N(T)$ по $1/kT$ определяются значения температуры T_m , соответствующей максимуму зависимостей, и значения температур T_1, T_2 , соответствующих точкам перегибов кривых $j(T)$ и $j_N(T)$. Это позволяет записать следующие уравнения [3] для уравнения (7):

$$bkT_m = e(V - \varphi - \sqrt{eF} + E), \quad (8)$$

$$b = (T_m/T_1 - 1)^{-2}. \quad (9)$$

Экспериментально установленная зависимость $b(F)$ позволяет с помощью уравнения (7) определить значение E по величинам токов при двух различных полях [3].

Для уравнения (6), обозначив $(3N - 4)b = b^*$, имеем

$$b^* = (T_m/T_1 - 1)^{-2}. \quad (10)$$

Значение b определяется по (10) и из степени предэкспоненты (6)

$$b = \frac{b^*}{3N - 4}. \quad (11)$$

Потенциал ионизации по-прежнему определяется уравнением (8), поскольку в него входит не ширина кривой $j_N(T)$, а значение T_m при максимальном токе ионов. В результате определения b по (11) однозначно вычислить значение потенциала ионизации из уравнения (8) уже невозможно, так как величина N независимо не определена. Тем не менее порядок величин N и V может быть определен, поскольку разброс значений потенциалов ионизации многоатомных молекул определенных классов колеблется в пределах 1–2 eV.

Уравнение (6) при $N = 1$ с точностью до постоянного множителя (E^b) переходит в исходное уравнение (7) при

учете уравнений (10) и (11). Действительно, показатель предэкспоненты в (6) при $N = 1$ становится отрицательным. Однако, определяя значение b из (11), видим, что поскольку b^* — по (10) величина положительная, то при $N = 1$ значение $b = -b^*$. Для того чтобы пользоваться уравнениями (6) и (11) независимо друг от друга при всех N , поступим следующим образом: выделим из постоянной C уравнения (6) численный множитель $E^{(3N-4)b}$, который внесем в основание предэкспоненты (6), и вместо показателя степени запишем его абсолютное значение. Тогда уравнение (6) при $N = 1$ будет идентично уравнению (7). Таким образом, окончательно уравнение (6) и (10) запишутся в виде

$$j_N(T, F) \cong e v D \left(\frac{E}{kT} \right)^{|3N-4|b} \exp \frac{e(\varphi + \sqrt{eF} - V) - E}{kT}, \quad (12)$$

$$b = \frac{b^*}{|3N - 4|}. \quad (13)$$

Учет отмеченной выше специфики переходного комплекса на поверхности изменит в уравнениях (12) и (13) значение численного коэффициента перед N , оставив структуру уравнений без изменений.

Таким образом, предлагаемая выше модель позволяет рассматривать узкие низкотемпературные пики ионов различной природы (ассоциативные, димерные, пики при неравновесной поверхностной ионизации) с единой позиции образования на поверхности многомолекулярных комплексов и распадом их на фрагменты по механизму мономолекулярных реакций с последующей ионизацией этих фрагментов на поверхности эмиттера.

В заключение приношу искреннюю благодарность Н.Д. Потехиной и Н.М. Блашенкову за полезные обсуждения и внимание к работе.

Список литературы

- [1] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969, 430 с.
- [2] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1425–1446.
- [3] Блашенко Н.М., Ионов Н.И., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. Вып. 7. С. 392–397.
- [4] Блашенко Н.М., Ионов Н.И., Лаврентьев Г.Я. // ТЭХ. 1988. № 1. С. 62–67.
- [5] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 1991. Т. 61. Вып. 1. С. 155–160.
- [6] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // ДАН. 1969. Т. 187. № 4. С. 777–780.
- [7] Ионов Н.И., Митцев М.А. // ЖТФ. 1965. Т. 36. Вып. 10. С. 1863–1868.
- [8] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 600 с.
- [9] Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 590 с.
- [10] Muller E.W. // Ergebn. Exakt. Naturwiss. 1953. N 27. P. 290–360.
- [11] Tsong T.T. // Surf. Sci. Rep. 1988. N 8. P. 127–209.