

02;11

Расчет параметров поверхностных многомолекулярных комплексов, предшествующих образованию ассоциатов

© Н.М. Блащенко, Г.Я. Лаврентьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 1 февраля 2005 г.

По экспериментальным данным температурных зависимостей, десорбирующихся с эмиттера при относительно низких температурах ионных токов ассоциативных ионов $(M+H)^+$ молекул (М) этил и диэтиламина (Н — атом водорода), рассчитаны параметры многомолекулярного комплекса (M_N) , ответственного за возникновение ассоциатов $(M+H)$. Ионы $(M+H)^+$ образуются по механизму поверхностной ионизации. К расчетным параметрам относятся: число молекул в комплексе, энергия активации диссоциации комплекса на поверхности, число эффективных степеней свободы комплекса.

Механизм образования фрагментов исходных молекул или их ассоциатов (при мономолекулярных реакциях) через стадии многомолекулярных комплексов привлекается в тех случаях, когда определенное из колоколообразных температурных зависимостей токов десорбируемых ионов число эффективных степеней свободы (b) значительно превышает полное число степеней данной молекулы (s) [1]. Физически ситуация с наличием большего, чем s , числа степеней свободы реализуется за счет участия в процессе образования ассоциатов многочисленных связей многомолекулярного комплекса.

В [1] развит принципиальный подход к рассмотрению мономолекулярного распада фрагмента многомолекулярного комплекса, где записано выражение для константы скорости распада многомолекулярного

комплекса $M_N = M_1 + \dots + M^N$ в газовой фазе:

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

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

где m_A — масса молекулы М; $\mu^\# = m_A$ — приведенная масса; N — число молекул М в комплексе M_N ; n — число атомов в молекуле М; $I_x^\#, I_y^\#, I_z^\#, I_x, I_y, I_z$ — главные моменты инерции активированного комплекса ($\#$) и образующих его молекул соответственно; $Q^\#, Q_A$ — статистические суммы; $\sigma^\#, \sigma_A$ — факторы симметрии; $\nu^\#, \nu_i$ — частоты колебаний; $g^\#, g_A$ — электронные мультиплетности, E_N — энергия активации распада.

Для нас представляет интерес распад такого комплекса на поверхности. Число степеней свободы комплекса и молекул на поверхности меньше, чем в газовой фазе. Вращение комплекса на поверхности заморожено, а из поступательных степеней свободы остаются только две. Отдельные молекулы, которые объединяются в комплекс, также имеют две поступательные степени свободы и еще одну вращательную вокруг адсорбционной связи. Оставляя в (1) размерные множители, соответствующие сохранившимся при адсорбции степеням свободы молекул и комплекса, получим:

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

$$= \frac{g^\# \frac{\kappa T}{h} \left(\frac{2\pi\mu^\# \kappa T}{h^2} \right) \prod_{i=1}^{3Nn-7} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i^\#}{\kappa T}\right) \right]^{-1}}{g_A^N \left(\frac{2\pi m_A \kappa T}{h^2} \right)^N \left[\frac{16\pi^3 I_z^{1/2} (\kappa T)^{1/2}}{\sigma_A h} \right]^N \left[\prod_{i=1}^{3n-6} \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{\kappa T}\right) \right]^{-1} \right]^N} e^{-\frac{E_N}{\kappa T}}.$$

Выделим в этом уравнении множители, зависящие от температуры и не зависящие от нее (G):

$$k_N = G \frac{\kappa T^2}{(\kappa T)^{\frac{3N}{2}}} \frac{\prod_{i=1}^{3N-7} [1 - \exp(-\frac{h\nu_i^\#}{\kappa T})]^{-1}}{\left(\prod_{i=1}^{3N-6} [1 - \exp(-\frac{h\nu_i}{\kappa T})]^{-1} \right)^N} e^{-\frac{E_N}{\kappa T}}.$$

Температурная зависимость k_N в основном определяется вторым множителем. Для получения качественного результата, имея в виду, что мы рассматриваем область низких температур, отношение колебательных составляющих можно опустить, так как при $h\nu_i^\# \gg \kappa T$ и $h\nu_i \gg \kappa T$ величина $(1 - \exp(-h\nu_i/\kappa T)) \approx 1$. Тогда выражение для k_N приобретает простой вид:

$$k_N \approx G \left(\frac{1}{\kappa T} \right)^{\frac{3N-4}{2}} e^{-\frac{E_N}{\kappa T}}.$$

Теперь рассмотрим мономолекулярный распад отдельного фрагмента многомолекулярного комплекса. Мономолекулярный распад одиночной молекулы описывается константой скорости k_0 [2]:

$$k_0 \approx A \left(\frac{E}{\kappa T} \right)^b e^{-\frac{E}{\kappa T}},$$

где E — энергия активации распада фрагмента, b — число его эффективных степеней свободы.

Покажем, что при мономолекулярном распаде фрагментов многомолекулярного комплекса температурная зависимость константы скорости мономолекулярной реакции k_0 усилится температурной зависимостью k_N . Физическая сторона процесса заключается в том, что многомолекулярный комплекс накапливает на своих многочисленных связях значительную энергию, которая статистически может перераспределиться на какой-либо отдельный фрагмент молекулярного комплекса, что одновременно может привести к распаду многомолекулярного комплекса (k_N) и к мономолекулярному распаду этого фрагмента (k_0). Поскольку первичными являются процессы в многомолекулярном комплексе, его константа скорости (со своей температурной зависимостью) войдет в

качестве основания в степенную функцию предэкспоненты константы скорости мономолекулярной реакции k_0 . Тогда для константы скорости мономолекулярного распада фрагмента многомолекулярного комплекса получим:

$$k_0^N \approx C \left[\left(\frac{1}{\kappa T} \right)^{\frac{3N-4}{2}} e^{-\frac{E_N}{\kappa T}} \right]^b e^{-\frac{E}{\kappa T}},$$

из которого следует, что в каждой эффективной степени свободы фрагмента участвует вероятность распада всего комплекса с накопленной на его многочисленных связях энергией.

В поверхностной ионизации (ПИ) многоатомных молекул величина измеряемого тока j_i определяется эффективным потоком радикалов g_i [5] и коэффициентом ПИ β_i этих радикалов: $j_i = e g_i \beta_i$. Этот поток можно определить через концентрацию частиц на поверхности n и константу скорости k_0 : $g_i = k_0 n$. Концентрацию частиц удобнее выразить через поток частиц на поверхность по известной формуле кинетической теории идеального газа $g = n_g \sqrt{\kappa T_g / 2\pi m}$, где n_g и T_g — параметры газовой фазы. В стационарном режиме на поверхности установится концентрация n , обеспечивающая поток с поверхности, равный потоку g . Тогда для тока ионов продуктов мономолекулярного распада одиночной молекулы для случая $\beta_i = \alpha_i \ll 1$ получим (индекс i далее опускаем для простоты записей):

$$j = e k_0 n \beta = e g B \left(\frac{E}{\kappa T} \right)^b \exp \frac{\Pi - E}{\kappa T}, \quad (2)$$

где $\Pi = e(\varphi + \sqrt{eF - V})$ — поверхностно-ионизационный член [3], α — степень ПИ, $e\varphi$ — работа выхода поверхности, eV — потенциал ионизации радикала, F — напряженность электрического поля на поверхности эмиттера. Случай $\alpha \ll 1$ реализуется, когда $-\Pi \gg \kappa T$. Формула (2) описывает ПИ диссоциативных ионов $(M-H)^+$ диэтиламина и других многоатомных молекул [3,4].

Переходя к распаду фрагмента гетерогенного многомолекулярного комплекса, получим:

$$\begin{aligned} j_N &= e k_0^N n \beta \cong e g D \left[\left(\frac{1}{\kappa T} \right)^{(3N-4)/2} e^{-\frac{E_N}{\kappa T}} \right]^b \exp \frac{\Pi - E}{\kappa T} \\ &= e g D \left(\frac{1}{\kappa T} \right)^{(3N-4)b/2} \exp \frac{\Pi - E - bE_N}{\kappa T}. \end{aligned}$$

Уравнения для вычисления величины $b^* = b(3N-4)/2$, аналогичной величине b в случае (2), и V по экспериментальным значениям T_m (температуры максимума колоколообразной кривой) и T_1 (температуры точки перегиба) кривой $j_N(T, F)$ по аналогии с мономолекулярным распадом одиночной молекулы можно получить из равенства нулю первых и вторых производных $j_N(T, F)$ по $1/\kappa T$ [3]:

$$b^* \kappa T_m = eV + bE_N + E - e\varphi - e\sqrt{eF}, \quad (3)$$

$$b^* = (T_m/T_1 - 1)^{-2} = b(3N - 4)/2. \quad (4)$$

Значения φ и F также определяют в эксперименте. Величина b здесь, по существу, является подгоночным параметром, поскольку вычисляется по эмпирическому правилу, согласно которому она составляет $1/5-1/3$ от полного числа степеней свободы исследуемой частицы s [2]. Тогда значение N может быть определено с точностью $\pm 10-15\%$. К сожалению, параметры E, E_N, V независимо не определяются. Порядок величины E может быть сопоставлен с определенным нами ранее значением энергии активации диссоциации на поверхности для реакции М-Н [3]. Если известен потенциал ионизации частицы, то из уравнения (3) можно подсчитать значение E_N . Если потенциал ионизации не известен, то параметры многомолекулярного комплекса (E_N, V) могут быть определены только с точностью $\sim 20\%$, так как величины потенциалов ионизации веществ определенных классов имеют разброс $\pm 1.5-2$ eV.

Рассмотрим температурную зависимость тока ассоциативных ионов $(M+H)^+$ этиламина [5], приведенную на рис. 1. Через значения T_1 и T_m графика температурной зависимости определим по (4) величину $b^* = 118$, $b^* \kappa T_m = 5.85$ eV. Число атомов в молекуле этиламина $C_2H_5NH_2$ — 10, тогда $s = 24$, а $b = 6-8$. Потенциал ионизации этиламина 7.8 eV, работа выхода поверхности (окисленный вольфрам) 6.5–6.8 eV. Воспользовавшись этими данными, можно, используя (3), определить величину E_N , среднее значение которой составило ~ 0.65 eV. Значение N для многомолекулярного комплекса молекул этиламина составит $N = 13 \pm 1$ (4).

Теперь рассмотрим температурную зависимость тока ассоциативных ионов $(M+H)^+$ диэтиламина [5], вид которой приведен на рис. 2. Здесь значение $b^* = 217$, $b^* \kappa T_m = 10.85$ eV. Число атомов в молекуле диэтиламина $(C_2H_5)_2NH$ — 16, $s = 42$, $b = 13-18$ (из-за очень большого значения b^* мы предположили, что число активных степеней

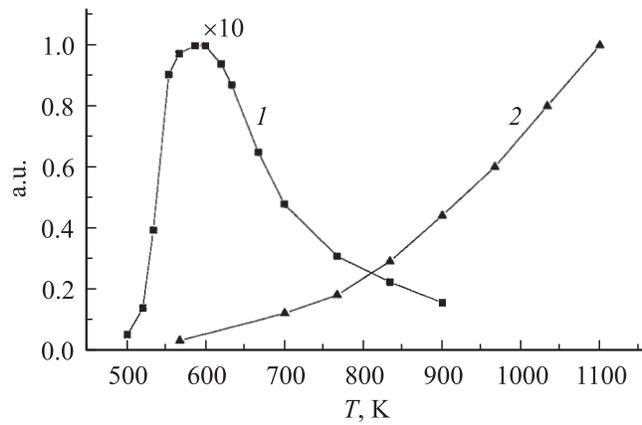


Рис. 1. Температурная зависимость ионного тока: 1 — ассоциативных ионов $(M+H)^+$ этиламина, 2 — диссоциативных ионов $(M-H)^+$ этиламина.

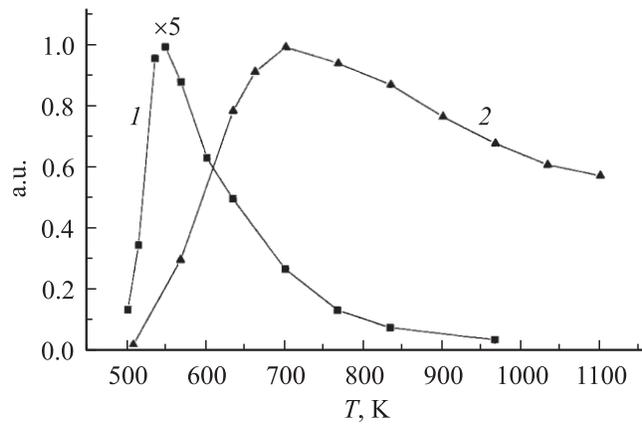


Рис. 2. Температурная зависимость ионного тока: 1 — ассоциативных ионов $(M+H)^+$ диэтиламина, 2 — диссоциативных ионов $(M-H)^+$ диэтиламина.

свободы данной молекулы превышает величину, установленную эмпирическим правилом, поэтому несколько расширили значения $s/3 = 14$), $V = 7.2 \text{ eV}$. Тогда для E_N получим среднюю величину $E_N = 0.8 \text{ eV}$, а

значение N составит $N = 14 \pm 2$. Величина погрешности этого значения N определяется разбросом b .

Интересно отметить, что при значительном различии значений b^* в случаях ПИ ассоциатов (M+H) этил и диэтиламина число молекул, образующих многомолекулярный комплекс, практически совпало между собой и с множителем гексагональной упаковки $(6n + 1) = N$ при $n = 2$, где n — численный множитель.

Напомним, что, как показано в [6], процесс выделения фрагмента из многомолекулярного комплекса при его мономолекулярном распаде происходит по второму порядку реакции, который экспериментально был определен для ассоциативных ионов в [7] и также равен двум, в то время как процесс образования диссоциативных ионов следует первому порядку реакций.

В заключение выражаем искреннюю благодарность Н.Д. Потехиной за ценные замечания.

Список литературы

- [1] Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 2001. Т. 71. В. 10. С. 120–122.
- [2] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 559 с.
- [3] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [4] Блаженков Н.М., Ионов Н.И., Лаврентьев Г.Я. // Теор. и эксп. химия. 1988. Т. 24. № 1. С. 62–67.
- [5] Расулев У.Х. Докт. дис. Л., 1979. 418 с.
- [6] Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 10. С. 52–56.
- [7] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // Докл. АН СССР. 1969. Т. 187. № 4. С. 777–780.