

11; 12

© 1990 г.

РЕЛАКСАЦИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ПРОДУКТОВ ДИССОЦИАТИВНОЙ ИОНИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ

Н. М. Блашенко, Г. Я. Лаврентьев

Методика понижения барьера Шоттки для десорбируемых с поверхности ионов использована при измерении релаксации энергораспределения продуктов гетерогенной эндотермической реакции диссоциации. Оценено время обмена энергией между поверхностью и адсорбированными органическими молекулами. Измерена эффективная температура энергораспределения в том случае, когда скорость диссоциации больше скорости обмена энергией.

Введение

Известно, что при протекании экзотермических или эндотермических реакций меняется энергетическое распределение участвующих и возникающих в реакциях продуктов относительно равновесного распределения окружающего газа [1]. При эндотермических процессах основной вклад в реакцию дают наиболее богатые энергией молекулы, что приводит к понижению эффективной температуры энергетического распределения продуктов. При экзотермических реакциях избыток энергии проявляется в увеличении числа быстрых частиц, что эквивалентно увеличению эффективной температуры энергетического распределения продуктов реакции.

Подобные эффекты наблюдались при экзотермическом распаде молекул тримерной перекиси ацетона на нагретой поверхности окисленного вольфрама [2, 3]. При исследовании эндотермических процессов диссоциативной ионизации многоатомных неорганических соединений [4] на поверхности вольфрама и рения было обнаружено уменьшение эффективной температуры энергетического распределения диссоциативных ионов.

Тем не менее при диссоциативной ионизации органических соединений на поверхности не найдено отклонения энергетического распределения продуктов реакции от равновесного [5]. Это может быть связано как с малостью величин эффекта, так и с большим временем жизни на поверхности ионизирующихся органических соединений [4]. Однако время жизни диссоциативных ионов на поверхности можно уменьшить, используя методику понижения барьера Шоттки электрическим полем. В этой ситуации может проявиться эффект уменьшения температуры энергетического распределения продуктов эндотермической реакции диссоциации органических соединений.

Результаты экспериментов и их обсуждение

В экспериментах применялась методика работы [6]. Высоковакуумный масс-спектрометр имел разрешающую способность 200. Ионы образовывались на вольфрамовой нити диаметром 10 мкм и с помощью системы электродов полного источника фокусировались на входную щель масс-спектрометра. Электронно-оптическая система источника использовалась также в качестве энергоанализатора, который представлял собой обращенную линзу Соа, описанную в [7], но исполненную в цилиндрической геометрии. Глубина потенциальной ямы между эмиттером и тормозной щелью изменялась от 0.1 до 12 кВ. Это со-

ответствовало изменению ускоряющего ионы электрического поля у поверхности эмиттера от $\sim 2 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^6$ В/см. Ширина понного изображения в тормозной плоскости была менее 100 мкм. Температура энергетического распределения ионов определялась методом кривых задержек по нормальным составляющим начальных скоростей поступательного движения. В качестве эталонного вещества использовались атомы Cs, поступающие на эмиттер одновременно с исследуемым веществом. Температура энергетического распределения ионов (т. е. температура задержки) Cs⁺ с точностью до приборного коэффициента была равна температуре нити T . Опыты проводились с молекулами M триэтил-амин (ТЭА), которые диссоциировали на поверхности эмиттера с преимущественным образованием ионов $(M-H)^+$. Постоянный поток ν молекул ТЭА на поверхность обеспечивался давлением ТЭА на уровне $(1-2) \cdot 10^{-7}$ Тор. Давление остаточных газов в приборе составляло $5 \cdot 10^{-9}$ Тор. Температура эмиттера была 1800 К.

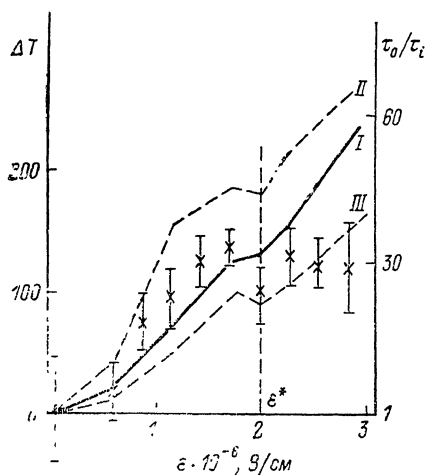


Рис. 1.

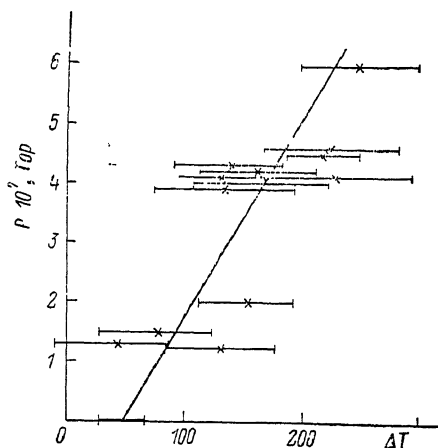


Рис. 2.

В опытах измерялись кривые задержки токов (j) ионов $(M-H)^+$ и Cs⁺ при различных электрических полях \mathcal{E} . По наклону прямолинейной части графиков кривых задержки определялась температура ионов (T_3). Измерения T_3 ($M-H$)⁺ при различных \mathcal{E} проводились при строго постоянном давлении ТЭА, так как T_3 ($M-H$)⁺ зависела от давления ТЭА в камере. Как уже отмечалось в [6], величины T_3 ($M-H$)⁺ были меньше, чем T_3 (Cs⁺), и значение $\Delta T = T_3$ (Cs⁺) - T_3 ($M-H$)⁺ зависело от величины приложенного поля. На рис. 1 одним из значений оси ординат является величина ΔT . Экспериментальные значения ΔT отмечены крестиками, а погрешность $\sigma'(\Delta T) = \pm \sqrt{\{\sigma'(T(\text{Cs}))\}^2 + \{\sigma' \times (T(M-H))\}^2}$ — вертикальными линиями (величина σ' соответствует доверительной вероятности 0.9). По оси абсцисс отложены значения \mathcal{E} . На рис. 2 для значения $\mathcal{E} = 1.7 \cdot 10^6$ В/см приведена зависимость ΔT от давления ТЭА, которая в данном случае рассматривается как систематическая ошибка. По нашему мнению, понижение температуры T_3 ($M-H$)⁺ и, следовательно, увеличение ΔT с ростом давления M связано с распадом наиболее быстрых ионов $(M-H)^+$ при их челночном движении в потенциальной яме, образованной ускоряющим и тормозящим потенциалами. Из-за корреляции между поступательной энергией ионов и запасом их внутренней энергии преимущественный распад ионов с большим запасом внутренней энергии будет приводить к дефициту быстрых ионов. Существенную роль при этом играет хорошее сохранение фокусировки при возвратном движении частиц в пучке, приводящее в точках кроссоверов к столкновениям ионов с нейтралями и между собой (в том числе, как показали наши эксперименты, и с ионами Cs⁺). Поскольку количество распадающихся ионов пропорционально плотности ионного пучка, которая пропорциональна давлению ТЭА (первый порядок реакции), то зависимость ΔT от давления будет линейной.

Для исключения ошибки зависимость $\Delta T(P)$ экстраполировалась к нулевому давлению ($P=0$), как показано на рис. 2.

Отметим еще одну систематическую ошибку, которая может проявиться при измерении энергораспределения многоатомных ионов. Поскольку часть многоатомных ионов метастабильна и распадается в пространстве дрейфа [5], то из полного распределения исходных ионов по энергии часть ионов выбывает, что должно приводить к искажению распределения. При распаде наиболее быстрых ионов (см. выше) температура, характеризующая энергетическое распределение, будет ниже равновесной. Однако эта систематическая ошибка находится, как правило, в пределах точности измерений.

Обратимся теперь к зависимостям ΔT от \mathcal{E} . Произведем сначала численные оценки измерения времени жизни диссоциированных многоатомных ионов с ростом \mathcal{E} . В работе [8] выведена формула для плотности тока диссоциативных ионов в ускоряющем ионы электрическом поле при поверхностной ионизации

$$j = evB \left(\frac{E_a}{kT} \right)^{b(\mathcal{E})} \exp \left[\frac{e(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V) - E_a}{kT} \right] = \\ = evB \exp \left[\frac{e(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V) - E_a}{kT} + b(\mathcal{E}) \ln \left(\frac{E_a}{kT} \right) \right], \quad (1)$$

где B — константа, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, φ — работа выхода эмиттера, V — потенциал ионизации радикала ($M-H$); E_a — энергия активации реакции диссоциации; $b(\mathcal{E})$ — число активных в отношении распада степеней свободы молекулы, зависящее от \mathcal{E} .

Показатель экспоненты (1) может быть сопоставлен с разностью теплот десорбции нейтральных частиц (l_0) и ионов (l_+) через приведенное в [9] выражение для степени поверхностной ионизации α

$$\alpha = A \exp \left[\frac{l_0(\mathcal{E}) - l_+(\mathcal{E})}{kT} \right] = A \exp \left[\frac{e(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V) + \Delta}{kT} \right], \quad (2)$$

где Δ — поправка в работе десорбции ионов, которая указывает на отступление полевых зависимостей от шотткиевских.

Поскольку $j \simeq ev\alpha$ (при $\alpha \ll 1$) из уравнения (1) по аналогии с (2) получим

$$l_0(\mathcal{E}) - l_+(\mathcal{E}) = e(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V) - E_a + b(\mathcal{E}) kT \ln \left(\frac{E_a}{kT} \right). \quad (3)$$

Величину вероятности слета ионов w , обратнопропорциональную времени жизни ионов τ на поверхности, запишем в виде [9]

$$w = \frac{1}{\tau} = C \exp \left[- \frac{l_+(\mathcal{E})}{kT} \right], \quad (4)$$

где C — предэкспоненциальный множитель.

Воспользовавшись (3), получим

$$w = \frac{1}{\tau} = C \left\{ \left(\frac{E_a}{kT} \right)^{b(\mathcal{E})} \exp \left[\frac{e(\varphi + \sqrt{e\mathcal{E}} - V) - E_a - l_0(\mathcal{E})}{kT} \right] \right\}. \quad (4')$$

Отметим, что это выражение справедливо при $(E_a/kT) > 1$, так как в этом приближении вычисляется число активных молекул по Хиншельвуду [10, 11], используемое при выводе (1).

Пренебрегая изменением $l_0(\mathcal{E})$, поскольку оно определяется поляризационными силами и меньше, чем изменение $l_+(\mathcal{E})$, получим формулу для относительного изменения времени жизни ионов при увеличении электрического поля от \mathcal{E}_0 до \mathcal{E}_i

$$\frac{w_i}{w_0} = \frac{\tau_0}{\tau_i} = \left(\frac{E_a}{kT} \right)^{\Delta b} \exp \left[\frac{e(\sqrt{e\mathcal{E}_i} - \sqrt{e\mathcal{E}_0})}{kT} \right], \quad (5)$$

где $\Delta b = b(\mathcal{E}_i) - b(\mathcal{E}_0)$.

Рассмотрим вероятную схему процесса диссоциативной ионизации на поверхности. Мы предполагаем, что после адсорбции на поверхности молекулы

приходят в тепловое равновесие с поверхностью, т. е. температура максвелловского распределения молекул совпадает с температурой поверхности T_s . Основной вклад в реакцию диссоциации дают молекулы с большим запасом внутренней энергии, часть которой уходит на разрыв диссоциируемой связи. Таким образом, если скорость диссоциации молекул больше, чем скорость обмена энергией с поверхностью, то равновесное распределение по энергии молекул нарушается и устанавливается квазимаксвелловское распределение с температурой $T_M < T_s$. Продукты реакции в начальные моменты времени будут иметь то же энергетическое распределение с T_M , так как они еще не успели получить энергию от твердого тела и прийти с ним в равновесие. Далее, если время жизни продукта реакции ($M-H$) на поверхности велико, то его начальное распределение релаксирует к распределению с T_s . Меняя вероятность слета ионов с поверхности, мы сможем проследить (от T_s к T_M) за кинетикой установления энергораспределения продуктов реакции. Таким образом, если описанная схема имеет место, то величина $(\tau_0/\tau_i)(\mathcal{E})$ должна быть пропорциональна изменению энергораспределения продуктов реакции, которое характеризуется экспериментальной зависимостью $\Delta T(\mathcal{E})$.

На рис. 1 (кривая I) представлена вычисленная по (5) величина $(\tau_0/\tau_i)(\mathcal{E})$. Кривыми II, III на рис. 1 показана эта же величина при вариации E_a и Δb в пределах экспериментальных погрешностей (σ_1, σ_2) [6, 8]. Причем из четырех выбранных две кривые: II — $(\Delta b, E_a + \sigma_1)$, III — $(\Delta b - \sigma_2, E_a)$, имеющие четко выраженную особенность в точке \mathcal{E}^* .

Используемые в расчетах экспериментальные значения b_i отмечены крестиками на рис. 3, а промежуточные значения b_i получены интерполяцией по экспериментальным точкам.

При анализе рис. 1 обращает на себя внимание особенность в районе величины $\mathcal{E}^* = 2 \cdot 10^6$ В/см. В этой точке в вычисленных значениях $(\tau_0/\tau_i)(\mathcal{E})$ (I) наблюдается излом кривой, а на кривых II, III — понижение величины $(\tau_0/\tau_i)(\mathcal{E})$ по сравнению с предыдущей точкой. Это говорит о том, что вероятность слета частиц стала меньше, т. е. величина $(\tau_0/\tau_i)(\mathcal{E})$ при \mathcal{E}^* повторяет уже наблюдавшееся значение $(\tau_0/\tau_i)(\mathcal{E})$ при меньшем поле. Следовательно, экспериментальное значение ΔT в точке \mathcal{E}^* также будет отражать распределение при меньшем значении поля. Действительно, в экспериментальных точках наблюдается понижение ΔT при \mathcal{E}^* . Таким образом, можно заключить, что уменьшение величины ΔT связано с относительным уменьшением вероятности слета ионов с поверхности.

Причиной этого является уменьшение числа эффективных степеней свободы молекулы b при увеличении \mathcal{E} (рис. 3). Действительно, с уменьшением b уменьшается накапливаемая молекулой энергия и, следовательно, уменьшается вероятность разрыва молекулярных связей (в том числе и адсорбционной). Это и приводит к увеличению времени жизни радикала на поверхности (см. (4')).

Хотя можно говорить лишь о качественном соответствии вычисленных и измеренных величин, тем не менее это совпадение представляется нам существенным моментом в подтверждении трактовки экспериментальной зависимости $\Delta T(\mathcal{E})$.

Различия в поведении экспериментальных значений $\Delta T(\mathcal{E})$ и вычисленных величин $(\tau_0/\tau_i)(\mathcal{E})$ начинаются с $\mathcal{E} = 2.3 \cdot 10^6$ В/см. Расчетная величина продолжает расти, так как, за исключением точки \mathcal{E}^* , вероятность слета увеличивается с ростом \mathcal{E} , в то время как экспериментальные точки значений ΔT выходят в насыщение. Это говорит о том, что в насыщении измеряется T_M — температура стационарного состояния распределения энергии ионов в реакции. Таким образом, это значение ΔT можно считать мерой неравновесности в каталитической эндотермической реакции диссоциации. Значения ΔT с учетом поправки на давление составляют $\Delta T \approx 35 \pm 15^\circ$.

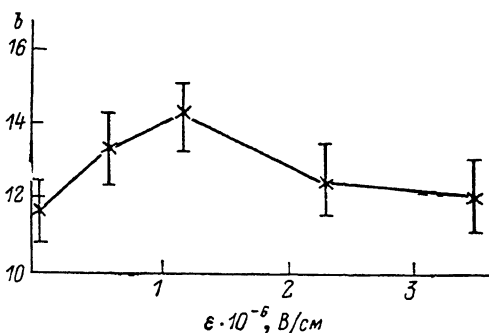


Рис. 3.

Величина ΔT характеризует разность температуры молекул, диссоциирующих на поверхности, и температуры поверхности. Слетающие ионы отражают температуру молекул, если их время жизни на поверхности меньше среднего времени обмена энергией с поверхностью. Таким образом, предельное значение $\tau_0/$ соответствующее выходу ΔT на плато, дает представление о времени обмена энергией с поверхностью, или о времени установления равновесного распределения для данного иона на поверхности твердого тела. Считая, что изменение ΔT (\mathcal{E}) в целом подчиняется экспоненциальному закону, определим это время ($\Delta\tau$) как время достижения такого значения температуры, которое меньше температуры стационарного состояния в реакции в e раз, т. е. $\Delta T = \Delta T_{\text{стал}} (1 - (1/e))$. Из рис. 1 видно, что значению $\Delta T_{\text{стал}}$ соответствует величина $\tau_0/\tau_1 \approx 32$, а значению $\Delta T - \tau_0/\tau_2 \approx 12$. Из разности этих величин можно найти время релаксации $\Delta\tau$ или время установления равновесного распределения $\Delta\tau = \tau_2 - \tau_1 \approx 5 \cdot 10^{-2} \tau_0$, где τ_0 — среднее время жизни на поверхности ионов $(M-H)^+$. Если для оценки τ_0 воспользоваться величинами теплоты десорбции l_+ и предэкспоненты C (4), полученными в [5, 9] для радикала $(M-H)^+$ триэтиламина на окисленном вольфраме, то для $\Delta\tau$ получим величину $\Delta\tau \approx 10^{-8} - 10^{-9}$ с.

Рассмотрим конкурирующее объяснение зависимости (τ_0/τ_i) (\mathcal{E}). Форма зависимости, аналогичная (5), получается, если составить отношение измеряемых токов j_i/j_0 (см. (1)). Это отношение также может быть пропорционально ΔT при привлечении вышележащего механизма зависимости ΔT от давления. Однако в этом случае не должно наступать насыщения, наблюдаемого на экспериментальной зависимости ΔT (\mathcal{E}) (рис. 1).

Итак, наши эксперименты показали, что использование методики регулируемого изменения барьера Шоттки наряду с количественным описанием процесса поверхностной ионизации многоатомных соединений позволяет, варьируя вероятность слета ионов, исследовать временные изменения и определять величины некоторых параметров гетерогенных реакций. Точность методики может быть увеличена.

В заключение приносим искреннюю благодарность Н. И. Ионову за поддержку работы и Н. Д. Потехиной и М. В. Логинову за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 558 с.
- [2] Бакулина И. Н., Блашенко Н. М., Лаврентьев Г. Я. и др. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. Вып. 4. С. 170—173.
- [3] Палеев В. И. // ТЭХ. 1983. Т. 19. № 2. С. 214—220.
- [4] Сумин Л. В. // ЖТФ. 1978. Т. 48. Вып. 8. С. 1706—1710.
- [5] Зандберг Э. Я., Расулев У. Х. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1425—1446.
- [6] Блашенко Н. М., Лаврентьев Г. Я. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 2. С. 410—412.
- [7] Симпсон Дж. А. // Приборы для научных исследований. 1961. № 12. С. 3—14.
- [8] Блашенко Н. М., Ионов Н. И., Лаврентьев Г. Я. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. Вып. 7. С. 392—397.
- [9] Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 430 с.
- [10] Кондратьев В. Н. Кинетика химических газовых реакций. М., 1958. 688 с.
- [11] Зандберг Э. Я., Назаров Э. Г., Расулев У. Х. // Масс-спектрометрия и химическая кинетика. М.: Наука, 1985. С. 192—200.

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

Поступило в Редакцию
1 декабря 1988 г.