

Расчет параметров многомолекулярного комплекса при неравновесной поверхностной ионизации его фрагментов

© Г.Я. Лаврентьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: lavrent'ev@mail.ru

(Поступило в Редакцию 8 ноября 2007 г.)

Исследована полевая поверхностная ионизация радикалов, образующихся в гетерогенной экзотермической реакции в колебательно возбужденных состояниях. Такие радикалы ионизируются по механизму неравновесной поверхностной ионизации. По температурным зависимостям ионных токов рассчитаны параметры многомолекулярного комплекса (число молекул в комплексе и число его эффективных степеней свободы), предшествующего образованию радикалов. Значения этих параметров совпали с аналогичными величинами, рассчитанными для ионов радикалов, рождающихся в этой же реакции, но имеющих равновесное энергетическое распределение.

PACS: 34.80.Dg; 33.15.Ta

Теория неравновесной поверхностной ионизации (НПИ) описывает десорбцию и ионизацию адсорбированных многоатомных частиц, находящихся в колебательно возбужденных или колебательно дезактивированных состояниях относительно состояний, определяемых температурой поверхности.

Процесс НПИ описывается (характеризуется) двумя параметрами: температурой эмиттера T и температурой квазимаксвелловского распределения по энергии десорбирующихся частиц T_n (в дальнейшем — температурой функции распределения). В соответствии с этим полагается, что зарядовое состояние частиц определяется заполнением энергетических состояний эмиттера, т.е. температурой T , а вероятность слета частиц — температурой T_n . Величины T_n и T связаны через определяемую в эксперименте величину $\Delta T = T_n - T$, обуславливающую степень неравновесности процесса.

Термин НПИ был введен в 1988 г. для количественного описания поверхностной ионизации (ПИ) в системе с существенным отступлением от равновесия. К таким системам относятся энергонасыщенные соединения при их гетерогенном разложении. Для описания систем с существенным отступлением от равновесия требуется не один, как в равновесных системах, а два или более энергетических параметров (две функции распределения) [1].

Нами исследовался [2,3] процесс экзотермического гетерогенного распада тримерной перекиси ацетона (ТПА) — $(\text{CH}_3)_6(\text{O}_2)_3\text{C}_3$, структурная формула которой приведена на рис. 1. При распаде ТПА наблюдались ионы с температурой функции распределения, превышающей на $\Delta T \sim 500\text{--}800\text{ K}$ температуру поверхности, равную 1200 K [2,4]. При термическом распаде ТПА в основном должны образовываться кислородсодержащие молекулы и простые радикалы, потенциалы ионизации которых в среднем составляют $9\text{--}11\text{ eV}$.

При равновесной ПИ даже при напряженности электрического поля на поверхности эмиттера $F = 10^6\text{ V/cm}$

вещества с такими потенциалами ионизации не ионизируются на поверхности, поэтому при наличии ионного тока остро встает вопрос о ПИ фоновых (примесных) веществ с теми же массами, но с более низкими потенциалами ионизации. Там, например, в масс-спектре на $m = 58\text{ a.m.u.}$ можно ожидать молекулярный пик ацетона ($m = 58.0604\text{ a.m.u.}$) и пик радикала $(\text{M}-\text{CH}_3)^+$ молекулы диэтиламина ($m = 58.0842\text{ a.m.u.}$) с потенциалами ионизации 9.7 и 7.8 eV соответственно. Кроме того, одно массовое число могут иметь перекисные радикалы с различной комбинацией числа атомов. При такой ситуации необходимо отличать ионы с различным атомным составом при одном массовом числе, т.е. анализировать масс-спектры с высоким разрешением.

Отметим, что в масс-спектрометрах разделение ионов происходит по параметру m/e , где m — масса иона, e — элементарный заряд. Для однозарядных ионов положение ионных пиков на оси m/e соответствует их положению на оси m в атомных единицах массы. Поэтому далее будем приводить масс-спектры в единицах масс.

В экспериментах использовались масс-спектрометры, построенные в лаборатории физической электроники

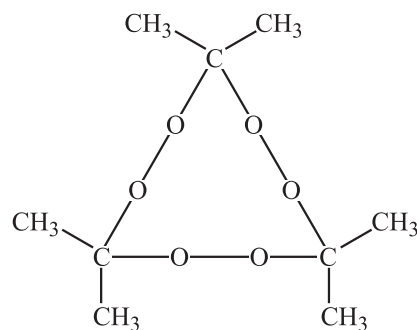


Рис. 1. Структурная формула тримерной перекиси ацетона.

ФТИ: магнитный секторный статический — с разрешением $R = 200$ [5] и магнитно-резонансный высоко-го разрешения — с $R = (2-3) \cdot 10^4$ [6], снабженные поверхностно-ионизационными источниками ионов и источниками с ионизацией электронным ударом. Эмиттерами ионов при исследовании ПИ служили вольфрамовые ленты и нити (диаметром 10 и $5 \mu\text{m}$). В последнем случае исследовалось влияние электрического поля на ионизацию ТПА. После высокотемпературного прогревания в вакууме эмиттеры окислялись в атмосфере кислорода [4].

Источники с ионизацией электронным ударом в масс-спектрометрах высокого разрешения (ВР) использовались для контроля масс-спектров остаточных газов, чистоты напускаемых веществ и при проведении контрольных экспериментов. Эти опыты производились для выяснения механизма ионизации ТПА. Так, напуск конечных продуктов термического распада перекиси из отдельного реактора не вызывал появления тока ПИ. Ионизации не наблюдалось и при напуске паров ацетона, метилового и этилового спиртов и кислорода. Проиллюстрируем информативность масс-спектров ВР на примере массы $m = 58 \text{ a.m.u.}$

Из сравнения на рис. 2 поверхностно-ионизационных масс-спектров низкого разрешения (1 и 2) следует, что при напуске ацетона (при проведении контрольных экспериментов) несколько возрос пик массы $m = 58 \text{ a.m.u.}$, соответствующий молекулярному иону ацетона. Однако на поверхностно-ионизационном масс-спектре ВР (рис. 3, 1) видно, что увеличение пика $m = 58 \text{ a.m.u.}$ обязано присутствию фонового вещества $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$, в то время как пик молекулярного иона ацетона $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$ остается на уровне фона.

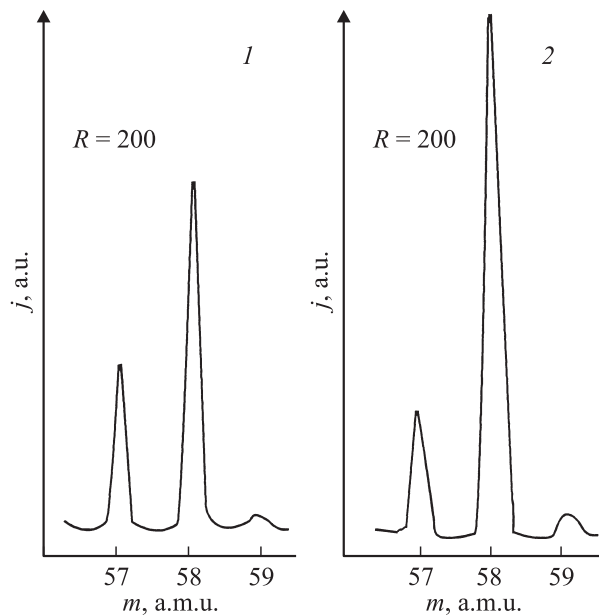


Рис. 2. Поверхностно-ионизационные масс-спектры низкого разрешения (НР) для массы $m = 58 \text{ a.m.u.}$; 1 — масс-спектр НР до напуска, 2 — после напуска ацетона.

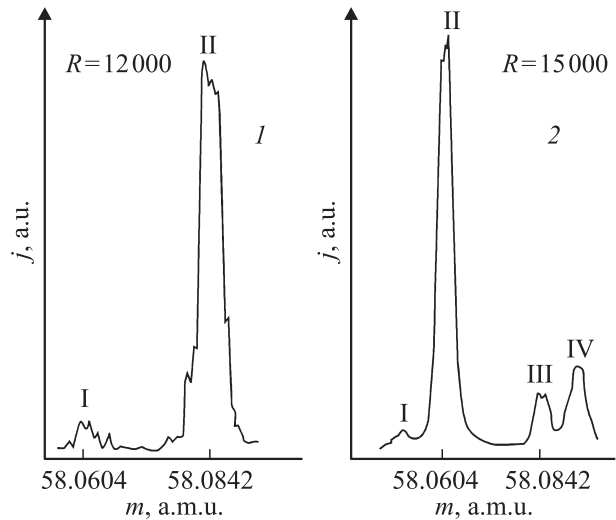


Рис. 3. Поверхностно-ионизационный масс-спектр высокого разрешения (1) и масс-спектр ВР с источником электронного удара (2) для $m = 58 \text{ a.m.u.}$, записанные после напуска ацетона; 1: I — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, II — $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$; 2: I — $\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}$, II — $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, III — $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$, IV — C_4H_{10} .

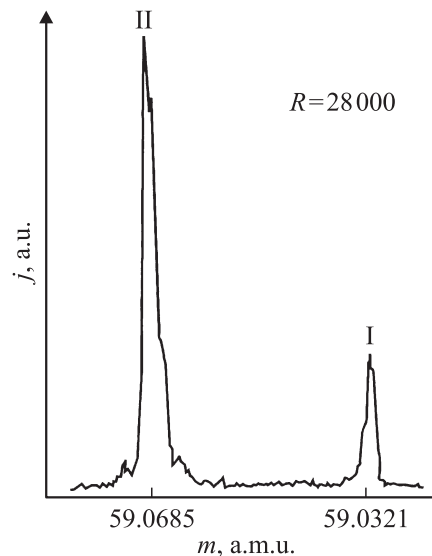


Рис. 4. Масс-спектр поверхностной ионизации высокого разрешения радикалов с $m = 59 \text{ a.m.u.}$; I — $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$, II — $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$.

В то же время масс-спектры ВР электронного удара, записанные при напуске ацетона (рис. 3, 2), подтверждают, что основной компонентой напуска являются молекулы ацетона, поскольку пик наибольшей интенсивности соответствует иону $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$. Отсюда следует вывод о том, что молекулы ацетона на поверхности не ионизируются.

На рис. 4 приведен поверхностно-ионизационный масс-спектр высокого разрешения для $m = 59 \text{ a.m.u.}$, показывающий наличие двух пиков, образующихся ионами с различным атомным составом: $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^+$.

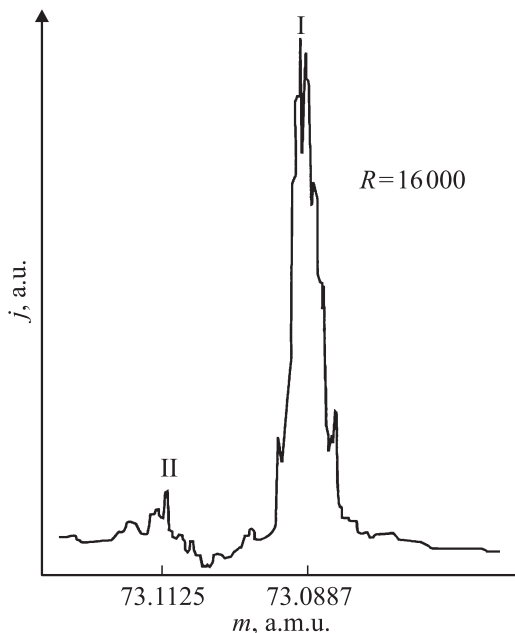


Рис. 5. Масс-спектр поверхностной ионизации высокого разрешения радикалов с $m = 73$ a.m.u.; I — C_4H_9O , II — $C_4H_{11}N$.

Рассматриваемые в дальнейшем ионы перекисного радикала с массовым числом $m = 73$ a.m.u. ($C_4H_9O^+$) имели небольшой примесный пик (рис. 5).¹ Температура функции распределения основного пика ионов на 500 К превышала температуру поверхности. Пик с $m = 89$ a.m.u. в масс-спектре поверхностной ионизации был одиночным [4] и идентифицировался с применением методики единого репера [6]. Ионы этой массы ионизировались на поверхности равновесно, т.е. имели температуру функции распределения, близкую к температуре поверхности [2].

Температурные зависимости двух последних масс имели колоколообразную форму (рис. 6) и смещались по оси температур при увеличении напряженности электрического поля в низкотемпературную область, как трудноионизируемые соединения [5].

Это смещение позволило измерить полуширину температурной кривой при $F = 3.4 \cdot 10^6$ V/cm. Измеренная полуширина в обоих случаях составила $\delta T \sim 100$ – 200 К, что существенно меньше полуширины температурной кривой при мономолекулярном распаде одиночной молекулы (600–800 К) [5].

По и мономолекулярных реакциях по полуширине температурной кривой (зависимости ионного тока от температуры) [8] определяют число эффективных степеней свободы данного радикала (см. далее выражения (2)). При величине $\delta T \sim 100$ – 200 К вычисленное число степеней свободы на порядок превышает полное число

¹ Отметим, что в [7, рис. 13] ПИ масс-спектр ВР с $m = 73$ a.m.u. ошибочно обозначен дублетом $C_3H_3O_2$ – C_3H_7NO (с $\Delta m = 0.0238$ a.m.u.) аутентичным истинному дублету масс: C_4H_9O – $C_4H_{11}N$, также с $\Delta m = 0.0238$ a.m.u.

степеней свободы данного радикала. В таких случаях привлекается механика образования и ионизации фрагментов исходных молекул, объединенных в многомолекулярные комплексы, многочисленные степени свободы которых участвуют в этих реакциях [7,8].

В [8] получено выражение для температурной зависимости константы скорости мономолекулярного распада фрагмента многомолекулярного комплекса

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

из которого следует, что в эффективную степень свободы каждого фрагмента (b) вносится вклад, обусловленный вероятностью распада всего комплекса за счет накопленной на его многочисленных $((3N-4)b/2)$ связях энергии. Здесь b — число эффективных степеней свободы молекулы (фрагмента) при мономолекулярном распаде, E — энергия активации этого процесса, N — число молекул в комплексе, E_N — энергия активации распада комплекса, C — константа. Там же выведена

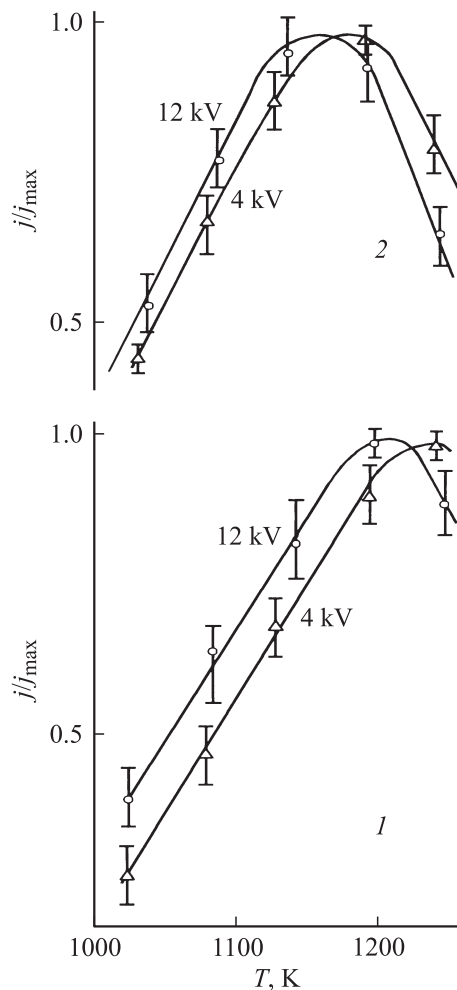


Рис. 6. Температурные зависимости ионного тока (j) $m = 73$ a.m.u. (1) и $m = 89$ a.m.u. (2) при электрических полях: $F = 1.1 \cdot 10^6$ V/cm (4 kV), $F = 3.4 \cdot 10^6$ V/cm (12 kV).

формула для плотности тока ионов радикалов, образующихся в этом процессе и ионизирующихся по механизму поверхностной ионизации в присутствии электрического поля F

$$j_N = ek_0^N n\beta \cong egD \left[\left(\frac{1}{kT} \right)^{(3N-4)/2} e^{-\frac{E_N}{kT}} \right]^b \exp \frac{\Pi - E}{kT} = egD \left(\frac{1}{kT} \right)^{(3N-4)b/2} \exp \frac{\Pi - E - bE_N}{kT}, \quad (1)$$

где D — константа, $\Pi = e(\varphi - V + \sqrt{eF})$ — поверхностно-ионизационный член [9], φ — работа выхода поверхности, V — потенциал ионизации радикала, g — поток десорбирующихся частиц, равный в стационарных условиях падающему на поверхность потоку, β — коэффициент ионизации, n — концентрация частиц на поверхности.

Уравнения для вычисления показателя степени предэкспоненты $b^* = (3N - 4)b/2$ и V по экспериментальным значениям T_m — температуры максимума и T_l — температуры точки перегиба кривой $j_N(T, F)$ по аналогии с мономолекулярным распадом одиночной молекулы [5] можно получить из равенства нулю первых и вторых производных $j_N(T, F)$ по $1/kT$ [7]

$$b^* kT_m = eV + bE_N + E - e\varphi - e\sqrt{eF} = E + bE_N - \Pi, \quad b^* = [(T_m/T_l) - 1]^{-2}. \quad (2)$$

Значения φ и F также определяют в эксперименте. Величина b здесь является подгоночным параметром, поскольку вычисляется по эмпирическому правилу, согласно которому она составляет $1/5-1/3$ от полного числа степеней свободы исследуемой частицы [10]. Тогда значение N может быть определено с точностью до $\pm 10-15\%$. 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 молекулы M в реакции $M-H$ (H — атом водорода) [5]. Если известен потенциал ионизации частицы, то из уравнения (2) можно определить значение E_N [11]. Если потенциал ионизации неизвестен, 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.

Образование ионов фрагментов многомолекулярного комплекса по механизму НПИ в случае существенно неравновесных процессов, инициированных в данном случае экзотермическими реакциями в комплексе, значительно отличается от аналогичного процесса [11] при ПИ.

Рассмотрим вероятную схему процесса, выделив в ней два этапа. Предполагается, что образование и первый этап распада (экзотермической перестройки) комплекса протекают при температуре T , равной температуре

поверхности. При перестройке переходного многомолекулярного комплекса за счет выделяющейся в экзотермической реакции энергии возникают колебательно возбужденные состояния (второй этап). После перестройки комплекса его распад, а также отделение, ионизация и десорбция фрагментов происходят уже в колебательно возбужденных состояниях, характеризующихся температурой функции распределения T_n .

Строгое математическое описание этих процессов в рамках развиваемых представлений вряд ли возможно. Поэтому вначале запишем уравнение для тока десорбирующихся ионов в основном с учетом первого и частично второго этапов схемы процесса, т.е. процесс образования и распада комплекса опишем температурой T (выражения в квадратных скобках в (1) есть константа скорости образования и распада многомолекулярного комплекса), а процессы ионизации и десорбции фрагментов (показатель экспоненты) — температурой T_n

$$j_n^N \cong ek_0^N n\beta_n \cong egD \left[\left(\frac{1}{kT} \right)^{(3N-4)/2} e^{-\frac{E_N}{kT}} \right]^b \exp \frac{\Pi - E}{kT_n}. \quad (3)$$

Для того чтобы уравнение было адекватным экспериментальной температурной зависимости, его надо привести к единой температуре $T_n = T + \Delta T$, записав в виде

$$j_n^N \cong egD \left[\left(\frac{1}{kT_n} \frac{T_n}{T} \right)^{(3N-4)/2} \exp \left(-\frac{E_N}{kT_n} \frac{T_n}{T} \right) \right]^b \times \exp \frac{\Pi - E}{kT_n}.$$

Учитывая, что $\Delta T/T < 1$, а $\Delta T(3N - 4)/2T > 1$, заменив в знаменателе T на T_n , и положив $T_n/T = m = \text{const}$, получим для основания степенного члена приближение

$$\left[\frac{1}{kT_n} \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \right]^{\frac{3N-4}{2}} \cong \left(\frac{1}{kT_n} \right)^{\frac{3N-4}{2}} \frac{\Delta T(3N - 4)}{2T} \cong B \left(\frac{1}{kT_n} \right)^{\frac{3N-4}{2} + 1},$$

а показатель экспоненты примет вид

$$\frac{E_N}{kT_n} \frac{T_n}{T} \cong \frac{mE_N}{kT_n}.$$

Пологая $T_n/T = m = \text{const}$, несколько уменьшив крутизну исходной экспоненты, что соответствует частичному усилению роли T_n (так же, как и замена в предыдущей формуле T на T_n), в соответствии с тем, что во втором этапе комплекс тоже меняет температуру T и T_n .

Итак, в результате получим

$$j_n^N(T_n, F) \cong egA \left(\frac{1}{kT_n} \right)^{\frac{(3N-2)b}{2}} \exp \frac{\Pi - E - mE_N b}{kT_n}. \quad (4)$$

Теперь можно записать формулы для оценки параметров многомолекулярного комплекса, предшествующего ионизации его фрагментов по механизму НПИ с температурой T_n , аналогичные (2)

$$b^* k T_n^m = E + m E_N b - \Pi,$$

$$b^* = (3N - 2)b/2 = \left[(T_n^m / T_n^1) - 1 \right]^{-2}.$$

При расчете многомолекулярного комплекса, образованного молекулами тримерной перекиси ацетона, следует учитывать, что вычисленное из экспериментальных данных число степеней свободы комплекса обуславливается не суммой степеней свободы конечного продукта распада (как, например, в случае ассоциативных ионов [11]), а суммой числа степеней свободы молекул перекиси, отношение которых к числу степеней свободы рассматриваемого продукта составляет ~ 2.5 . Приведем данные по молекуле тримерной перекиси ацетона и по продуктам реакции распада (ТПА), по которым можно оценить параметры многомолекулярного комплекса (далее s — полное число степеней свободы данной молекулы).

Молекула ТПА $(\text{CH}_3)_6(\text{O}_2)_3\text{C}_3$, $m = 222$ а.м.у., число атомов 33, $s = 93$.

Радикал $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $m = 73$ а.м.у., число атомов 14, $s = 36$, $b = 9-12$, $\Delta T \sim 500$ К.

Радикал $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CCH}_3$, $m = 89$ а.м.у., число атомов 15, $s = 39$, $b = 10-13$, $\Delta T = 0$.

Энергетическое распределение ионов радикала $m = 89$ а.м.у. близко к равновесному, поэтому для вычисления интересующих нас параметров можем обратиться к уравнениям (1), (2).

Итак, для радикала $m = 89$ а.м.у.: $b^* = 100$, $b^* k T_m = 10$ эВ.

Если принять для E_N значение ≈ 0.7 эВ [11], то для потенциала ионизации получим $\sim 8-9$ эВ, что попадает в интервал значений потенциалов ионизации веществ такого класса. Для комплекса, который состоял бы из радикалов с $m = 89$ а.м.у. для N получим значения 8, а для комплекса из молекул перекиси ($m = 222$ а.м.у.) — ≈ 3 .

Для вычисления влияния величины ΔT на значения параметров многомолекулярного комплекса температурная зависимость ионного тока радикала с $m = 73$ а.м.у. использовалась в расчетах при $\Delta T = 0$ и 500 К.

При $\Delta T = 0$ $k T_n^m b^* = 6.5$ эВ, $b^* = 61$ получим $V \approx 5.6$ эВ, $N \approx 2$. Величина V существенно ниже средних значений потенциалов ионизации для такого класса веществ. Кроме того, радикал с таким потенциалом ионизации является легкоионизируемым ($e\varphi = 6.5$ эВ) и, следовательно, величина ионного тока радикала не должна зависеть от величины поля, что противоречит эксперименту.

При $\Delta T = 500$ К, $k T_n^m b^* = 19$ эВ, $b^* = 130$ получим $V \approx 10.5$ эВ, $N \approx 3$, что лучше согласуется с табличны-

ми данными. Из приведенных цифр видно, что при увеличении внутренней энергии частиц ($\Delta T > 0$) в процесс диссоциации комплекса вступает большее число степеней свободы (b^*), что кажется вполне естественным.

Кроме корреляции между ΔT и числом активных степеней свободы была выявлена линейная регрессивная зависимость между ΔT или (T_n) и полевой температурой T_F .

Напомним, что полевая температура при ионизации атомов определяется из графиков, построенных в координатах [5]

$$\ln \frac{j_1}{j_2} = \frac{e\sqrt{e}}{k T_F} (\sqrt{F_1} - \sqrt{F_2}).$$

Очевидно, что полевая температура при ионизации многоатомных радикалов, определенная из уравнения (4), переписанного в виде

$$\ln \frac{j_{N1}}{j_{N2}} = \frac{e\sqrt{e}}{k T_F} (\sqrt{F_1} - \sqrt{F_2}) + [b^*(F_1) - b^*(F_2)] \ln \frac{1}{k T_n} \quad (5)$$

будет отличаться от T_F ионов атомов.

Для ионов, родившихся в эндотермических реакциях диссоциации, как правило, $T_F < T$ [5,7]. Исключение ($T_F > T$) составляют диссоциативные ионы $(M-N)^+$ тетраметилдиаминметана, имеющего два атома азота (цепочка $-N-C-N-$), располагающихся при адсорбции перпендикулярно поверхности. При ПИ в электрическом поле положительный заряд, образующийся на адсорбированном атоме азота [9], перетекает на удаленный от поверхности атом N, что существенно уменьшает энергию активации десорбции иона. Это приводит к такой зависимости $b(F)$ (отличающийся от $b(F)$ большинства диссоциативных ионов $(M-N)^+$, $(M-R)^+$), что разность $[b(F_1) - b(F_2)]$ в (5) меняет знак. В потенциальных кривых взаимодействия многоатомных ионов с поверхностью этот эффект проявляется в сдвиге кулоновской кривой в сторону уменьшения взаимодействия иона с поверхностью [7].

При $\Delta T > 0$ энергия активации десорбции ионов, приведенная к температуре поверхности, также уменьшится по сравнению с соответствующей величиной для ионов атомов, ионизирующихся равновесно. Следовательно, T_F для ионов перекисных радикалов с $\Delta T > 0$ будет больше T , что подтверждается экспериментальным графиком, приведенным на рис. 7.

В эндотермических реакциях при малых временах жизни ионов продуктов реакции на поверхности ($F \sim 10^6$ В/см) $\Delta T < 0$. Поэтому энергия активации десорбции ионов с поверхности увеличивается, что проявляется в низкой полевой температуре $T_F < T$.

Отметим, что на рис. 7 погрешность T_F ионов Bi^+ ($\sim 150^\circ$ относительно T) соответствует разрешению анализатора по энергии $\sim 10^5$. При определении T_F напряженность поля изменялась в диапазоне $3 \cdot 10^5 - 1.8 \cdot 10^6$ В/см.

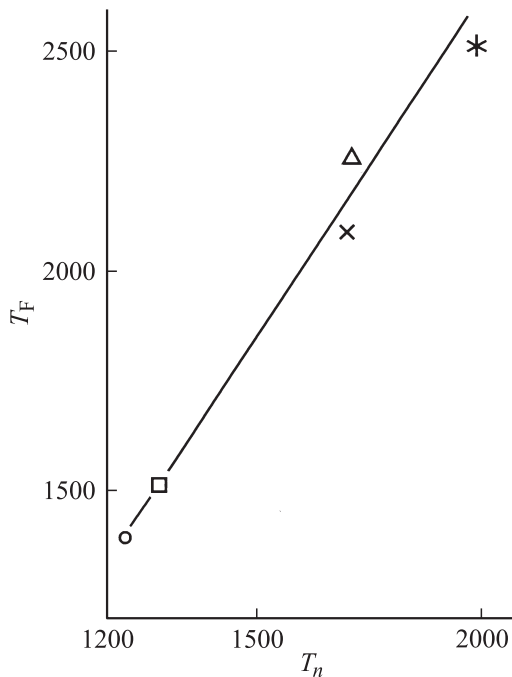


Рис. 7. Зависимость T_F ионов с массами 15 (Δ), 43 (*), 73 (\times), 89 (\square) а.е.м. и Vi (\circ) от $T_n = T + \Delta T$, где T — температура поверхности, равная 1230 К, ΔT — температура, характеризующая степень колебательного возбуждения ионов, равная нулю для $m = 89$ а.е.м., 500 К — для $m = 15$ и 73 а.е.м. и 800 К — для $m = 43$ а.е.м.

Совпадение значений N комплекса, полученных при анализе температурных зависимостей токов ионов равновесно и неравновесно ионизирующихся радикалов, делает это значение более достоверным и свидетельствует о том, что феноменологически выведенная формула для плотности тока ионов радикалов, ионизирующихся по механизму НПИ, по крайней мере качественно, отражает сложные процессы образования и распада многомолекулярных комплексов в неравновесных условиях. Вычисленное выше количество молекул в комплексе является важной величиной для объяснения результатов экспериментов по наблюдению собственного оптического излучения, сопровождающего гетерогенный распад перекиси в электрическом поле.

В заключение отметим, что в работах [2,12] была определена экспериментальная степень поверхностной ионизации иона CH_3^+ $\alpha_{\text{exp}} \sim 10^{-8} - 10^{-7}$ и рассчитанная по равновесной теории [9] степень ПИ для этого же иона $\alpha_{\text{eq}} = 10^{-13}$. Таким образом, отношение степени неравновесной ионизации (экспериментальной) к равновесной составило $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{eq}} \sim 10^5 - 10^6$. В тех же работах было получено выражение для степени НПИ (α_n) в предположении, что радикал CH_3 ионизуется подобно атомам, поскольку ионный ток зависит от температуры почти экспоненциально. Рассчитанное отношение

$$\frac{\alpha_n}{\alpha_{\text{eq}}} = \exp \frac{e(\varphi - V)}{kT_n} \left(-\frac{\Delta T}{T} \right)$$

или в присутствии поля

$$\frac{\alpha_n}{\alpha_{\text{eq}}} = \exp \frac{\Pi}{kT_n} \left(-\frac{\Delta T}{T} \right) \quad (6)$$

составило $\alpha_n/\alpha_{\text{eq}} \sim (1-3) \cdot 10^5$ [7,12], т.е. несколько меньше $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{eq}}$. В этих же работах было высказано предположение о том, что меньшее значение этого отношения объясняется тем, что близкая к экспоненциальной температурная зависимость иона CH_3^+ на самом деле является начальной частью колоколообразной температурной кривой распада многомолекулярного комплекса, которая не укладывается в экспериментальный температурный диапазон (при $T > 1200$ К окисл на эмиттере разрушается).

Расчет по температурной кривой распада комплекса для $m = 15$ а.е.м. может дать большее значение $\alpha_n/\alpha_{\text{eq}}$.

Для того чтобы оценить эту величину, выпишем отношение степеней ионизации фрагментов, образующихся из многомолекулярных комплексов, в неравновесных и равновесных условиях. Для этого в первом приближении можно записать отношение уравнения (3) и (1), которое при учете того, что $\alpha = \beta \ll 1$, примет вид

$$\frac{\alpha_n^N}{\alpha_{\text{eq}}^N} = \exp \frac{\Pi - E}{kT_n} \left(-\frac{\Delta T}{T} \right).$$

При значении E для иона $\text{CH}_3^+ \sim 0.2 - 0.8$ eV [5,11] показатель экспоненты увеличивается ($\Pi < 0$), что действительно приводит к лучшему совпадению этого отношения с величиной $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_{\text{eq}}$ по сравнению с (6).

Список литературы

- [1] Шелепин Л.А. Вдали от равновесия. М.: Знание, 1987. 64 с.
- [2] Бакулина И.Н., Лаврентьев Г.Я., Шустров Б.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. Вып. 4. С. 170–174.
- [3] Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 15. С. 1359–1363.
- [4] Палеев В.И. // ТЭХ. 1983. Т. 19. № 2. С. 214–220.
- [5] Блащенко Н.М., Ионов Н.И., Лаврентьев Г.Я. // ТЭХ. 1988. Т. 24. № 1. С. 62–67.
- [6] Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я., Шустров Б.Н. // ЖТФ. 1988. Т. 58. Вып. 8. С. 1609–1612.
- [7] Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // УФН. 2007. Т. 177. № 1. С. 59–85.
- [8] Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 120–122.
- [9] Занберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [10] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 559 с.
- [11] Блащенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 16. С. 1–7.
- [12] Лаврентьев Г.Я. Дисс. д-ра физ.-мат. наук. СПб: ФТИ РАН, 2003.