

02;07;11

Оптическое излучение и ионизация атомов водорода при гетерогенных экзотермических реакциях в электрическом поле

© Н.М. Блащенко, Г.Я. Лаврентьев

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

(Поступило в Редакцию 16 октября 2008 г.)

При исследовании экзотермической реакции распада тримерной перекиси ацетона на поверхности окисленного вольфрама при $T = 300$ К в статических электрических полях напряженностью до $4 \cdot 10^6$ В/см обнаружено оптическое излучение бальмеровской серии (H_α , H_β , H_γ) атомов водорода. По величине штарковского расщепления линий определено расстояние от поверхности, на котором происходит излучение десорбирующихся возбужденных атомов H . Остающиеся на поверхности электронно-возбужденные атомы ионизируются по механизму поверхностной ионизации.

PACS: 34.50.Fa

В статьях [1,2] описаны опыты по исследованию неравновесной поверхностной ионизации энергонасыщенного соединения (взрывчатого вещества) — тримерной перекиси ацетона (ТПА). Было установлено, что реакция гетерогенного распада ТПА протекает в существенно неравновесных условиях. По этой причине почти все продукты реакции рождаются в сильно возбужденных колебательных состояниях, в том числе и в поступательных степенях свободы. При взрыве это способствует разлету вещества. В обсуждаемом эксперименте исследовалась другая сторона взрыва — вспышка света, т.е. изучалось собственное оптическое излучение при гетерогенном распаде ТПА.

Эксперименты по обнаружению и исследованию оптического излучения при распаде ТПА в электрическом поле проводились при комнатной температуре эмиттера, входящего в полевой поверхностно ионизационный источник ионов оптико-масс-спектроскопической установки [3]. В качестве эмиттера использовалась окисленная вольфрамовая нить (диаметром $10 \mu\text{m}$), изображение которой фокусировалось на входную щель оптического спектрометра МДР-23, входящего в вычислительный комплекс КСВУ-23. Давление паров ТПА составляло $\sim 10^{-5}$ Torr при парциальных давлениях остаточных газов на уровне 10^{-8} Torr. Измерения проводились в диапазоне длин волн $4000\text{--}7000 \text{ \AA}$. Спектр, записанный при напряженности электрического поля на поверхности эмиттера $F = 4 \cdot 10^6$ В/см, состоял из пяти атомных эмиссионных линий. Две из них являлись дублетом Na, входящего в состав эмиттера в качестве примеси. Три остальные были идентифицированы как линии H_α , H_β , H_γ бальмеровской серии атома водорода (рис. 1).

Для излучения полной бальмеровской серии атом водорода должен быть возбужден до 13.3 eV. Очевидно, что в таком состоянии атом H является, по представлениям теории поверхностной ионизации, легкоионизируемым

элементом, т.е. должен наблюдаться ток протонов с поверхности. Действительно, в масс-спектре присутствовала масс-линия с $m = 1$ а.м.у.

Но столь же очевидно, что эти процессы не могут одновременно протекать на поверхности, поскольку время электронного обмена частицы с поверхностью и радиационное время жизни различаются на 5–6 порядков. Остается предположить, что свет излучают атомы H , покинувшие поверхность. Это расстояние можно определить по штарковскому расщеплению наблюдавшихся бальмеровских линий — ΔH .

Был построен график (рис. 2) сравнения теоретических и экспериментальных значений уширения (Δ) линий бальмеровской серии атома водорода ΔH_α , ΔH_β , ΔH_γ в электрических полях. По оси абсцисс отложены экспериментальные величины, по оси ординат на координатах опытных значений ΔH_α , ΔH_β , ΔH_γ отложены соответствующие им теоретические значения уширений

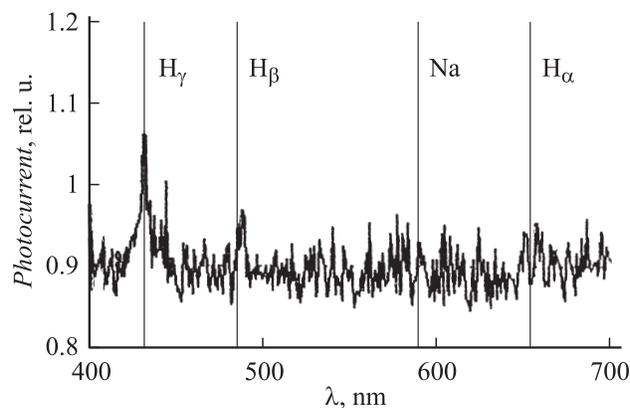


Рис. 1. Спектр излучения адсорбированных на окисленном вольфраме молекул тримерной перекиси ацетона при электрическом статическом поле на поверхности эмиттера напряженностью $4 \cdot 10^6$ В/см.

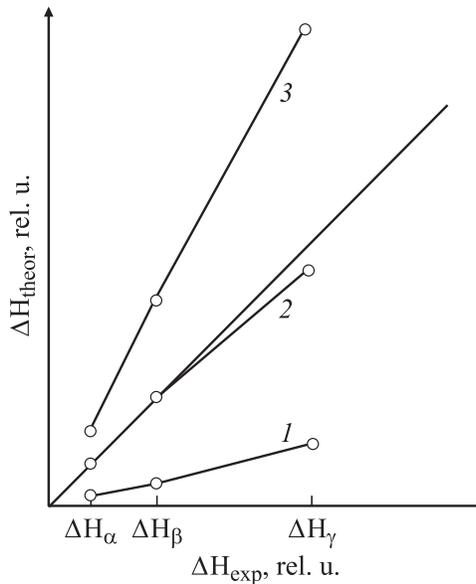


Рис. 2. График сравнения экспериментальных величин шарковского уширения ΔH линий H_α , H_β , H_γ бальмеровской серии атома водорода при напряженности электрического поля на поверхности эмиттера $F = 4 \cdot 10^6$ V/cm с расчетными значениями уширений при полях: 1 — $F = 10^5$, 2 — $3 \cdot 10^5$, 3 — 10^6 V/cm.

при различных полях F_i . Расчет шарковского уширения линий H_α , H_β , H_γ проведен, согласно [4], с учетом квадратичного и кубического эффектов Штарка в водороде. Точки, лежащие в окрестности прямой, проходящей через начало координат под углом в 45° , соответствуют полю, при котором опытные и теоретические значения совпадают. По величине определенного таким образом электрического поля было рассчитано (по формуле поля в цилиндрическом конденсаторе) расстояние, на котором в основном излучают свет атомы водорода — $60\text{--}70 \mu\text{m}$.

Положения центров экспериментальных пиков, трактуемых как линии H_α , H_β , H_γ , с точностью $2\text{--}5 \text{ \AA}$ совпадают с центрами линий излучения свободного атома водорода. Отсутствие смещений положения центров линий H_α , H_β , H_γ позволяет предположить, что излучают атомы водорода, не входящие в молекулярные структуры. Вероятнее всего, излучают атомы диссоциировавших молекул H_2 , находящиеся на поверхности в хемо- или физадсорбированном состояниях. Центр атома водорода в состоянии $n = 5$ должен находиться на расстоянии $12\text{--}13 \text{ \AA}$ от поверхности, т.е. на расстоянии радиуса возбужденной оболочки. Атом H, десорбирующийся со средней скоростью, соответствующей температуре поверхности ($T = 300 \text{ K}$), за время порядка 10^{-13} s (время жизни электронно-возбужденных состояний на окисленном вольфраме [5]) пройдет расстояние в 4 \AA и окажется в ситуации, когда обмен электрона с поверхностью окисленного вольфрама до и после этого момента уже

маловероятен, поскольку при большем расстоянии прозрачность барьера для электрона мала. Возбужденный атом, не ионизируясь, продолжит движение от поверхности, излучая свет за время жизни своего возбужденного состояния. Если для оценок принять за среднее время жизни $4 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ [6], то атом пройдет расстояние в $60\text{--}70 \mu\text{m}$, на котором напряженность электрического поля составит $F \sim 3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ (см. рис. 2). Это значение F меньше квантовой критической напряженности электрического поля автоионизации $F_0 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ возбужденного атома H с $n = 5$ [6]. Отметим, что расстояние, определенное через шарковское уширение линий и тепловые скорости атомов, и их радиационное время жизни совпадают.

Рассмотрим энергетику и кинетику процесса. Важным для энергетики процесса распада ТПА является постулированное в [6] существование гетерогенных молекулярных комплексов, предшествующих образованию радикалов. Для подобных радикалов число эффективных степеней свободы b^* , участвующих в реакции распада комплекса и образовании радикалов, немного превышает полное число степеней свободы данного радикала s . Величина b^* определяется по полуширине температурной зависимости ионного тока данного радикала. Для ионов продуктов распада ТПА [8], так же как и для ассоциативных ионов [9], $b^* \gg s$. Мономолекулярный распад молекулярного комплекса, многочисленные степени свободы которого участвуют в процессе образования радикалов, и объясняет физическое основание неравенства $b^* \gg s$. Как показано в [2,8], в случае ТПА молекулярный комплекс состоит из трех молекул ТПА с общим массовым числом $m = 666 \text{ a.m.u.}$

Распад одной молекулы перекиси ацетона сопровождается выделением энергии в 135.4 kcal/mole ($\sim 6.7 \text{ eV}$) и не может обеспечить необходимой энергии для возбуждения H. С другой стороны, атом водорода сможет возбудиться, если энергия выделяется тремя молекулами перекиси комплекса. Существование молекулярного комплекса обеспечивает выполнение энергетического критерия, введенного в люминесценции, который постулирует, что сумма энергии, выделяющейся в химических реакциях, должна быть равна или больше энергии электронного возбуждения продуктов.

Приведенный на рис. 1 спектр записан при напряженности поля на поверхности эмиттера $F = 4 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$, однако бальмеровские линии не выделяются на уровне фона, если электрическое поле мало — $F \sim 1\text{--}3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ (ускоряющий ионы потенциал $0.5\text{--}1 \text{ kV}$) (рис. 3). Лишь начиная с потенциала в 7 kV линии появляются (рис. 4) и их интенсивность возрастает в 3–4 раза с повышением потенциала до 13 kV , $F \sim 4 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ (рис. 1).

Такая же ситуация с ионным пиком H^+ ($m = 1 \text{ a.m.u.}$, потенциал ионизации атома H — 13.6 eV). Он появляется при ускоряющем потенциале $6\text{--}7 \text{ kV}$ и возрастает в 15 раз при 15 kV . Поскольку при этом нет ионных пиков

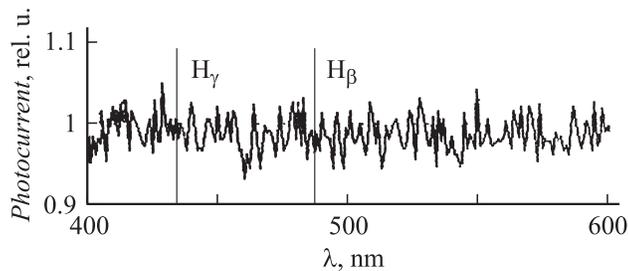


Рис. 3. Спектр излучения адсорбированных на окисленном вольфраме молекул тримерной перекиси ацетона при слабом электрическом поле на поверхности эмиттера.

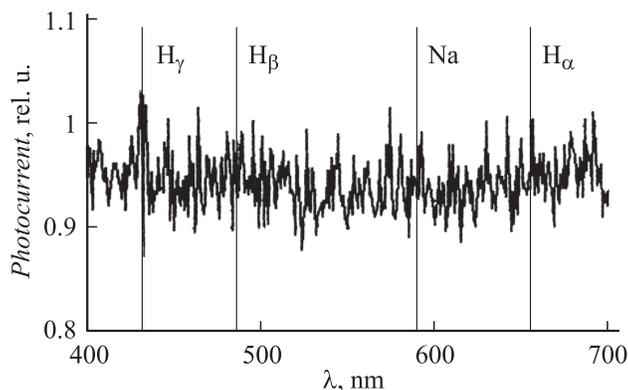


Рис. 4. Спектр излучения адсорбированных на окисленном вольфраме молекул тримерной перекиси ацетона при электрическом поле на поверхности эмиттера напряженностью $2 \cdot 10^6$ V/cm.

H_2O и OH (с относительно низкими потенциалами ионизации 12.6 и 13.2 eV соответственно), очевидно, что атом водорода ионизируется из электронно-возбужденного состояния по механизму полевого испарения (ПИ). Однако при таком возбуждении атом H , как упоминалось, является легкоионизируемым элементом и его ионный ток не должен расти с полем. Подобная ситуация наблюдалась нами при экспериментальном исследовании ПИ молекул антрацена при поглощении ими света УФ-лазера на N_2 , частота излучения которого совпадала с энергией первого электронно-возбужденного уровня молекулы. Ток молекулярных ионов электронно-возбужденных молекул не зависел от напряженности поля [10].

Поясним сказанное энергетическими схемами ионизации адсорбированных электронно-возбужденных молекулы антрацена и атома водорода, приведенными на рис. 5.

При возбуждении электронных переходов адсорбированных атомов и молекул ионные кривые возбужденных состояний $(M^*)^+$ всегда находятся ниже нейтральных потенциальных кривых атомов и молекул. Это объясняется тем, что ионные кривые по оси ординат сдвигаются на величину $e(V - \phi)$, где e — элементарный заряд,

eV — адиабатический потенциал ионизации, $e\phi$ — работа выхода поверхности. Действительно, из схем видно, что адсорбционные ионные потенциальные кривые возбужденных состояний — $(M^*)^+$ — расположены ниже нулевого уровня (M), хотя ионная кривая M^+ выше его, если $V > \phi$.

Правда, в случае антрацена при напряженности поля $\sim 4 \cdot 10^6$ V/cm ионная кривая $(M)^+$ пересекается с нейтральной. Разность $e(V - \phi)$, равная на энергетической диаграмме ~ 0.8 eV, становится близкой к нулю за счет понижения барьера Шоттки электрическим полем. Поэтому зависимость полного тока от поля $j(\sqrt{F})$ (рис. 6) можно представить (разложить) как сумму двух линейных зависимостей. Первая — для электронно-возбужденных молекул — не зависящая от поля. Ионный ток не изменяется с полем, поскольку ионы десорбируются с уровня $(M^*)^+$, который для антрацена ниже нулевого уровня на 2.9 eV. Вторая, соответствующая шоттковской зависимости ионного тока от поля не возбужденных молекул (с уровня (M^+)), растет с полем по экспоненте и после превышения некоторого значения поля вклад этого ионного тока становится существенно

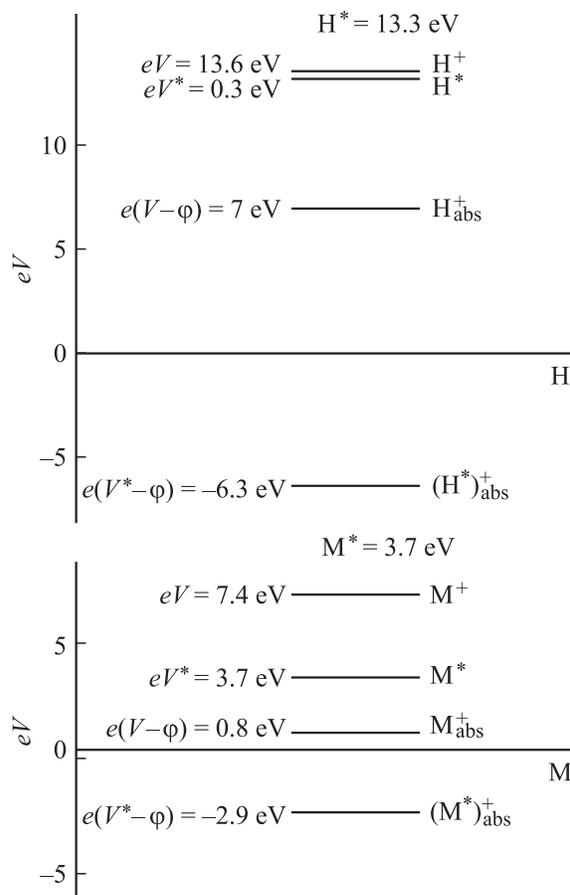


Рис. 5. Диаграммы энергетических уровней свободных и адсорбированных молекулы антрацена (M , M_{ads}) и атома водорода (H , H_{ads}).

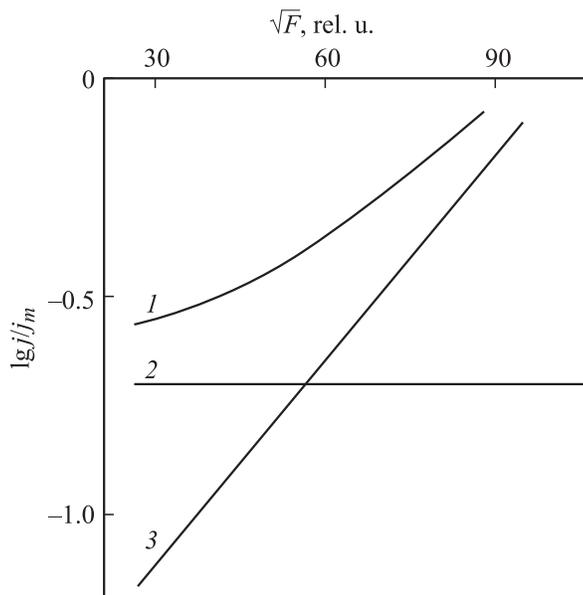


Рис. 6. Схематическая зависимость тока молекулярного иона антрацена (j) от напряженности электрического поля (\sqrt{F}) на поверхности эмиттера. 1 — экспериментальная кривая $j(\sqrt{F})$, 2 — составляющая тока ионов электронно-возбужденных состояний молекул, 3 — составляющая тока ионов основного состояния молекул.

больше первой составляющей, и общая зависимость ионного тока от поля растет линейно с \sqrt{F} .

В случае водорода $e(V - \varphi) \sim 7$ eV. Используемые в наших экспериментах величины полей не могут столь значительно уменьшить барьер Шоттки, поэтому нет второй составляющей в зависимости $j(\sqrt{F})$, как в случае антрацена. Ионы десорбируются только с уровня $(H^*)^+$, и поэтому ток протонов не должен зависеть от поля.

Возможное объяснение эффекта роста с полем интенсивности излучения и ионного тока атомов водорода заключается в смещении константы равновесия в сторону более интенсивного распада перекиси (увеличения скорости реакции) из-за вывода из реакции продуктов разложения через ионный канал. Ионные токи увеличиваются при таком росте поля на 2–3 порядка, что может составить порядка процента от общего количества десорбируемых продуктов. Важно отметить, что в этом случае управляющим параметром (катализатором) процесса распада перекиси является электрическое поле.

Наличие излучения и ионного тока атомов водорода при гетерогенном разложении перекиси можно рассматривать как косвенное доказательство образования молекулами перекиси многомолекулярных поверхностных комплексов.

Необычайность обнаруженного явления собственного излучения адсорбированных атомов при гетерогенном распаде ТПА заключается в том, что в газовой фазе передача энергии второму партнеру маловероятна [11],

т. е. здесь проявляется уникальное свойство поверхности — способствовать взаимодействию присутствующих на поверхности компонентов.

Обнаруженное явление имеет интересный астрофизический аспект. В процессе образования молекул из свободных атомов и радикалов в газопылевых космических облаках на поверхности пылинок возникает атомно-молекулярный конденсат с большой внутренней энергией [12,13] за счет накопления ее при криогенной адсорбции. При повышении температуры мантии пылинок, энергия может передаваться адсорбированным атомам водорода. Таким образом, темные полевые облака (зоны НП), в принципе, могут излучать эмиссионный спектр водорода, подобно наблюдаемому в наших экспериментах.

Список литературы

- [1] Бакулина И.Н., Лаврентьев Г.Я., Шустров Б.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. Вып. 4. С. 170–174.
- [2] Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 1. С. 112–117.
- [3] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 123–127.
- [4] Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М.: ИИЛ, 1949. 440 с.
- [5] Агеев В.Н., Якишинский Б.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. Вып. 1. С. 99–105.
- [6] Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами. М.: ГИФ-МЛ, 1960. 562 с.
- [7] Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 10. С. 120–122.
- [8] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // УФН. 2007. Т. 177. № 1. С. 59–85.
- [9] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 16. С. 1–7.
- [10] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Тез. докл. XXII конф. по эмисс. электр. 1994. Т. 2. С. 112–113.
- [11] Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1975. 559 с.
- [12] Grinberg Y.M., Buss F., Alamadola L.X. Prepriny of Leiden University. 1978. 24 p.
- [13] Бакулина И.Н., Блашенко Н.М., Варшалович Д.А. и др. // Астрон. журн. 1980. Т. 57. Вып. 2. С. 352–361.