

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование неравновесной поверхностной ионизации методом полевой поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии

Н.М. Блашенков, Г.Я. Лаврентьев

Рассматривается ионизация многоатомных молекул на поверхности вольфрама и его окислов в квазиравновесных и в существенно отклоняющихся от равновесия условиях. В последнем случае ионизация адсорбата названа неравновесной поверхностной ионизацией. За механизм гетерогенных реакций принят мономолекулярный распад многоатомных молекул и фрагментов многомолекулярных комплексов. Установлен неравновесный характер этих реакций. Получены в аналитическом виде зависимости плотности тока десорбирующихся ионов от температуры поверхности, напряженности электрического поля, функции распределения по энергии ионизирующихся частиц. По опытным данным определены гетерогенная энергия диссоциации, потенциалы ионизации радикалов, степень неравновесности реакций, времена обмена энергией продуктов реакции с поверхностью, число молекул в молекулярных комплексах, число эффективных степеней свободы молекул и комплексов. Опытные данные получены по новой методике полевой поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии.

PACS numbers: 33.80.Eh, 36.20.-r, 68.43.-h, 79.70.+q

Содержание

1. Введение (60).
2. Поверхностная ионизация в неравновесных системах. Общие представления (61).
 - 2.1. Поверхностная ионизация в неравновесных и существенно неравновесных системах.
 - 2.2. Диссоциативная поверхностная ионизация многоатомных молекул.
 - 2.3. Кинетика мономолекулярных реакций на поверхности.
 - 2.4. Поверхностная ионизация продуктов мономолекулярного гетерогенного распада молекул.
 - 2.5. Поверхностная ионизация при мономолекулярном распаде фрагментов многомолекулярного комплекса.
 - 2.6. Кинетика образования фрагментов многомолекулярного комплекса.
3. Неравновесная поверхностная ионизация. Общие представления (65).
 - 3.1. Статистический вывод степени неравновесной поверхностной ионизации.
 - 3.2. Статистический вывод степени неравновесной поверхностной ионизации в электрическом поле.
 - 3.3. Неравновесная поверхностная ионизация фрагментов многомолекулярных комплексов.
4. Методика (66).

- 4.1. Полевая поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия.
- 4.2. Изменение формы температурных зависимостей тока ионов от величины напряженности электрического поля.
- 4.3. Зависимость времени жизни и функции распределения ионов по энергии от величины поля.
- 4.4. Возможность определения формы потенциальных кривых взаимодействия многоатомных ионов с поверхностью.
- 4.5. Полевая фотодесорбционная инфракрасная спектроскопия.
- 4.6. Возможность оценки поглощения инфракрасного излучения адсорбированными молекулами.
5. Эксперименты и обсуждение результатов (71).
 - 5.1. Определение параметров диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул.
 - 5.2. Релаксация функций распределений по энергии продуктов диссоциативной поверхностной ионизации.
 - 5.3. Степень неравновесности в эндотермических реакциях на поверхности.
 - 5.4. Времена обмена энергией продуктов реакции с поверхностью.
 - 5.5. Потенциалы взаимодействия многоатомных ионов с поверхностью.
 - 5.6. Физадсорбированное состояние многоатомных ионов вблизи поверхности металла в ускоряющем ионы электрическом поле.
 - 5.7. Определение параметров поверхностных многомолекулярных комплексов.
 - 5.8. Ионизация энергонасыщенных соединений на поверхности — неравновесная поверхностная ионизация.
 - 5.9. Оптическое излучение и ионизация атомов водорода при неравновесной поверхностной ионизации в электрическом поле.
 - 5.10. Неравновесная поверхностная ионизация при внешнем возбуждении колебательных состояний адсорбата (полевая фотодесорбционная инфракрасная спектроскопия).
 - 5.11. Сечение поглощения инфракрасного излучения адсорбированными молекулами.
 - 5.12. Отношения статистических сумм нейтрального и ионного состояний многоатомной молекулы.
6. Заключение (83).
- Список литературы (84).

Н.М. Блашенков, Г.Я. Лаврентьев. Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 С.-Петербург, ул. Политехническая 26, Российская Федерация
Тел. (812) 292-89-14, 292-89-48
Факс (812) 297-10-17
E-mail: N.Blashenkov@pop.ioffe.rssi.ru

Статья поступила 2 мая 2006 г.,
после доработки 10 июля 2006 г.

1. Введение

Теория поверхностной ионизации (ПИ) [1] описывает образование ионов в процессе термической десорбции атомов и молекул с поверхности проводящего твердого тела. Температура Больцмановского распределения по энергии всех десорбирующихся частиц равна температуре поверхности.

Количественной характеристикой ПИ является степень поверхностной ионизации α , равная отношению потоков десорбирующихся ионов g_+ и атомов g_0 , которая зависит от потенциала ионизации атомов eV , работы выхода $e\varphi$, температуры поверхности T и отношения статистических весов ионного и атомного состояний A (формула Саха–Ленгмюра). Воздействие электрического поля F на ПИ описывает расширенная формула Саха–Ленгмюра [2]:

$$\alpha = \frac{g_+}{g_0} = A \exp \left[\frac{e(\varphi - V + \sqrt{eF})}{k_B T} \right].$$

Связь между экспериментальным значением термоионного тока j и плотностью потока атомов g , адсорбирующихся на поверхности эмиттера, выражается через коэффициент ПИ $\beta = g_+/g$:

$$j = eg_+ = eg\beta = \frac{eg}{1 + 1/\alpha},$$

так как в стационарном режиме $g = g_0 + g_+$.

В 1960-е годы представления и методы исследования поверхностной ионизации атомов и простых молекул были распространены на многоатомные молекулы [3], характеристики ПИ которых ($j(T, F)$) оказались намного сложнее. Наиболее естественной, с нашей точки зрения, является трактовка отклонения зависимостей $j(T, F)$ от экспоненциальных как проявления неравновесных состояний и процессов в адсорбированном слое, чему до сих пор не уделялось должного внимания. Тем не менее фундаментальные пионерские исследования ПИ большого числа органических молекул [4] выявили феноменологические закономерности ПИ многоатомных соединений, что позволило предсказывать характерные черты ПИ различных классов веществ и определять их эмиссионные константы.

При исследовании ПИ многоатомных соединений было обнаружено образование метастабильных ионов, претерпевавших перестройку и распады после десорбции [4, 5]. Для описания превращения многоатомных молекул в i видов новых частиц вводится понятие i эффективных потоков g_i . Общий поток связывается с g_i через коэффициент γ_i ($g_i = \gamma_i g$), который определяет концентрацию i -х частиц, образующихся в адсорбированном слое в результате происходящих в нем процессов [4]. В этом представлении сложные, трактуемые как равновесные зависимости $\gamma_i(T, F)$ являются сугубо эмпирическими, не поддающимися расчету. Вышеприведенные выражения для α , β , j справедливы и при ПИ i частиц: $j_i = e\gamma_i g\beta_i$. В большинстве случаев ПИ многоатомных молекул и радикалов распределение ионов по энергии являлось равновесным [4].

Наряду с этим в наших экспериментах было обнаружено, что существует термически неравновесная ионизация, например, в случае, когда значительную

роль в ионизации фрагментов играет энергия, выделяющаяся при разложении молекулы на поверхности [6].

В общем случае теория неравновесной поверхностной ионизации (НПИ) описывает испарение и ионизацию адсорбированных на поверхности твердого тела многоатомных частиц, находящихся в колебательно-возбужденных или колебательно-дезактивированных состояниях относительно состояний, определяемых температурой поверхности. Из этого определения следует, что НПИ характеризуется еще одним, дополнительным параметром — температурой T_n , соответствующей распределению адсорбированных частиц по энергии, которая для колебательно-возбужденных молекул больше температуры поверхности, а для дезактивированных меньше. Поэтому ионизацию этого типа эмиссионные соотношения ПИ описать не могут.

В 1950-е годы были разработаны теории мономолекулярных распадов в газовой фазе, рассматривающие процессы с неравновесными функциями распределения по энергии образующихся в реакциях продуктов [7]. В то же самое время активно развивались теория кинетики существенно неравновесных процессов и теория самоорганизации открытых систем.

В открытых по энергии системах функции распределения (по энергии, по заселенности уровней и т.д.) характеризуются уже не одним, как в равновесных системах, а двумя или более параметрами [8]. Представлялось естественным ожидать проявления этих фундаментальных процессов в поверхностной ионизации многоатомных молекул. Так, например, энергетически насыщенные соединения при распаде можно рассматривать как открытые по энергии системы, а наличие метастабильных ионов свидетельствует о накоплении многоатомными молекулами на поверхности значительной энергии на внутримолекулярных связях, что позволяет привлечь для расчета гетерогенных реакций диссоциации механизм мономолекулярных реакций, описываемых, в том числе, неравновесными функциями распределения.

В свете этого удивительным оказался тот факт, что при поверхностной ионизации большинства многоатомных молекул, претерпевающих диссоциацию на поверхности, десорбировались ионы с равновесными функциями распределения по энергии. Последнее обстоятельство может быть связано с тем, что многоатомные ионы имеют достаточно большое время жизни на поверхности для того, чтобы их неравновесные функции распределения успели релаксировать к равновесным до начала десорбции ионов. Отсюда следует, что для всестороннего исследования процессов ионизации многоатомных частиц на поверхности требуется экспериментальное изучение релаксации функции распределения ионов от момента их образования. Такую возможность принципиально предоставляет методика регулируемого понижения барьера Шоттки под действием электрического поля, т.е. регулируемого изменения времени жизни ионов на поверхности, реализованная применительно к поверхностной ионизации многоатомных молекул в наших работах [9]. Для обработки этих данных требуется создание феноменологического описания как процесса НПИ с расчетом выхода продуктов реакции (с выводом явного вида зависимости $j(T, T_n, F)$), так и процесса ПИ с неравновесными функциями распределения.

2. Поверхностная ионизация в неравновесных системах. Общие представления

2.1. Поверхностная ионизация в неравновесных и существенно неравновесных системах

В случае неравновесных систем удобно классифицировать процессы распада и ПИ многоатомных частиц по характерным временам, используемым, например, в теории активированного комплекса [10], добавив к ним время жизни ионов на поверхности, а также температуру, характеризующую квазимаксвелл-больцмановское распределение по энергии (в дальнейшем — функция распределения) образующихся ионов: τ_a — время жизни активированной молекулы на поверхности, τ_r — время релаксации возбуждения, τ_i — время жизни на поверхности иона, образующегося из активированной молекулы, T_n — температура, характеризующая функцию распределения образующегося иона, отличающаяся от температуры поверхности T на ΔT ($T_n = T + \Delta T$); ΔT — характеризует степень неравновесности процесса.

2.1.1. Поверхностная ионизация в квазиравновесных системах, $|\Delta T| \ll T$. В этом случае ПИ может быть описана (в рамках теории ПИ) неравновесными функциями распределения частиц по энергии без введения дополнительного параметра T_n [7] и характеризуется следующим соотношением времен:

$$\tau_i \gg \tau_r \gg \tau_a. \quad (1)$$

Правая часть неравенства (1) соответствует быстрому распаду активированных молекул (до начала процесса их релаксации). При быстром распаде активных молекул скорость распада определяется скоростью образования таких молекул (с энергией активации E). Из этого следует, что равновесное распределение молекул по энергии нарушается, поскольку при равновесии распадают в основном те молекулы, внутренняя энергия которых превышает энергию активации на величину средней энергии [7]. Левая часть неравенства (1) означает, что неравновесная функция распределения образовавшихся ионов до начала десорбции успевает релаксировать к равновесной функции с температурой, равной температуре поверхности, т.е. ионы будут десорбироваться в равновесных состояниях, определяемых температурой поверхности. Однако выход продуктов гетерогенной реакции и температурные зависимости тока ионов будут определяться неравновесной функцией распределения.

При экзотермических процессах $\Delta T > 0$, а при эндотермических $\Delta T < 0$. В последнем случае в реакцию вступают частицы с энергией, равной энергии активации, поэтому функция распределения в начальные моменты обедняется быстрыми частицами, т.е. $T_n < T$. При экзотермических реакциях избыток энергии проявляется в увеличении числа быстрых частиц, что эквивалентно увеличению температуры функции распределения, т.е. $T_n > T$.

2.1.2. Неравновесная поверхностная ионизация в системах с существенным отклонением от равновесия, $\Delta T < T < T_n$. В соответствии с определением НПИ в этом случае

соотношение времен запишется в виде

$$\tau_r \gg \tau_a > \tau_i. \quad (2)$$

Левое неравенство означает, что, как и в (1), реакция протекает неравновесно, а правое, — что ионы не успевают прийти в равновесие с поверхностью и десорбируются с температурой функции распределения, большей температуры поверхности. Неравновесная поверхностная ионизация проявляется, как правило, при колебательно-возбужденных состояниях молекул, которые могут образовываться при химической активации, при взаимодействии с электромагнитным излучением или при большой кинетической энергии адсорбирующихся частиц.

Уменьшая время жизни ионов на поверхности в случае (1) (см. раздел 2.1.1), можно реализовать ситуацию (2), т.е. выявить и измерить степень неравновесности процесса ΔT .

2.1.3. Равновесная поверхностная ионизация. В случае равновесных систем ПИ характеризуется энергетическим соотношением $\Delta T = 0$ и соотношением времен

$$\tau_i \gg \tau_a \gg \tau_r.$$

Строго говоря, это условие не является достаточным для утверждения о равновесности системы: требуется также выполнение некоторых соотношений между микроскопическими параметрами [7]. Учитывая, что в дальнейшем мы рассматриваем качественный феноменологический подход для описания процессов ионизации многоатомных молекул на поверхности, ограничимся приведенными неравенствами.

2.2. Диссоциативная поверхностная ионизация многоатомных молекул

Прежде всего отметим различие в понятиях диссоциативной поверхностной ионизации и диссоциативной газофазной ионизации. В последнем случае имеется в виду формирование осколочных диссоциативных ионов в результате распада возбужденного молекулярного иона, образовавшегося вследствие электронных переходов из основного состояния молекулы [7]. Напротив, при ПИ сначала происходит гетерогенная диссоциация молекулы, а затем ПИ радикалов. Такая последовательность и определяет выход продуктов, температурные зависимости ионных токов и, следовательно, обоснованность термина "диссоциативная ПИ".

Фундаментальные исследования ПИ многоатомных молекул с гетероатомами пятой группы, проведенные авторами работы [4], показали, что в большинстве случаев ионизируются не молекулы первичного пучка, а продукты их химических превращений на поверхности, выход которых, как считают авторы работы [4], определяется вероятностью химических реакций по нескольким каналам (γ_i), приводящим к образованию данного продукта. Масс-спектр ПИ указанных многоатомных молекул состоит из массовых линий $(M-H)^+$, $(M-R)^+$, $(M+H)^+$, где M — молекула, H — атом водорода, R — радикал. На рисунке 1 приведены температурные зависимости, типичные для веществ этих классов. Характерными особенностями колоколообразных зависимостей $j(T)$ являются: а) для ионов $(M+H)^+$ — низкая темпе-

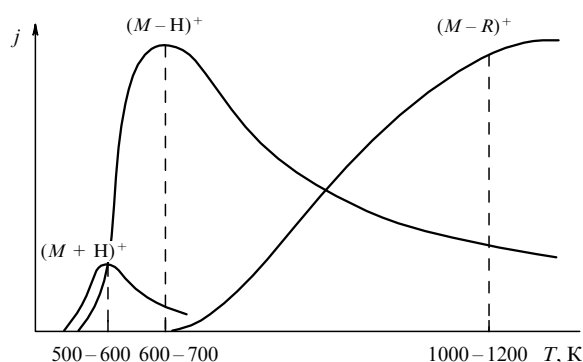


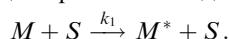
Рис. 1. Характерные температурные зависимости тока $j(T)$ многоатомных органических ионов с гетероатомами V группы, образующихся по механизму поверхностной ионизации на окисленном вольфраме. (Из работы [4].)

ратура (400–600 K) их образования и очень малая ширина пиков (100–200 K); б) для ионов $(M-H)^+$ — более высокая температура образования (600–700 K) и ширина пиков 500–800 K; в) для ионов $(M-R)^+$ — наиболее высокая температура образования и большая ширина пиков. Экспериментально установлено, что ионы $(M-H)^+$ и $(M-R)^+$ образуются в реакциях первого порядка, а ионы $(M+H)^+$ — в реакциях второго порядка [4]. Температура функций распределения ионов совпадает с температурой поверхности.

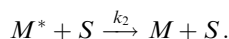
Одним из основных постулатов в настоящей статье является предположение о том, что перечисленные радикалы рождаются не в ходе различных химических реакций, а в результате мономолекулярных реакций распада на поверхности исходных молекул или фрагментов мономолекулярных комплексов. Рассмотрим с этой точки зрения вопрос о порядке реакций образования продуктов распада [11].

2.3. Кинетика мономолекулярных реакций на поверхности

Протекание мономолекулярных реакций в газовой фазе подробно рассмотрено в нескольких статистических теориях [7, 10]. В работах [12, 13] на основе принципа детального равновесия обосновано применение теории мономолекулярных реакций в газовой фазе, которая основывается на теории переходного состояния, к описанию гетерогенных процессов распада многоатомных молекул с последующей ионизацией образовавшихся продуктов по механизму ПИ. Рассмотрим другой подход, развивая схему Линдемана для мономолекулярных реакций [10] применительно к взаимодействию молекул с поверхностью. Процесс активации молекулы M происходит при ее взаимодействии с атомами поверхности S :



При взаимодействии активных молекул M^* с поверхностью осуществляется их дезактивация:



Наряду с дезактивацией молекул происходит распад активированных молекул на поверхности:



Участие поверхности в этой стадии обусловлено каталитическим характером процесса гетерогенной диссоциации [10]: энергия адсорбции продуктов распада уменьшает энергию активации процесса. При установившемся процессе постоянство концентрации активных молекул определяется условием: скорость активации = скорость дезактивации + скорость реакции:

$$k_1[M] = k_2[M^*] + k_3[M^*].$$

Отсюда следует, что концентрация активных молекул

$$[M^*] = \frac{k_1[M]}{k_2 + k_3}.$$

Тогда скорость распада будет определяться уравнением

$$-\frac{\partial[M]}{\partial t} = k_3[M^*] = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [M]. \quad (3)$$

В зависимости от соотношения величин констант скоростей дезактивации k_2 и распада k_3 запишем уравнение (3) для двух крайних случаев:

1. $k_2 \gg k_3$; при этом условии время жизни активной молекулы $\tau_a = k_3^{-1}$ по сравнению с временем дезактивации $\tau_r = k_2^{-1}$ велико, $\tau_a \gg \tau_r$ (см. раздел 2.1.3). Уравнение (3), которое в этом случае принимает вид

$$-\frac{\partial[M]}{\partial t} = \frac{k_1 k_3}{k_2} [M] = k_\infty [M],$$

описывает процесс первого порядка. Малая скорость распада ($k_\infty \ll k_1$) обеспечивает равновесное распределение молекул по энергии, поэтому все константы k_i можно записать в форме Аррениуса. Однако такая форма не описывает экспериментальных зависимостей потока десорбирующихся с поверхности ионов от температуры (колоколообразных кривых);

2. $k_3 \gg k_2$, т.е. $\tau_r \gg \tau_a$ (см. разделы 2.1.1 и 2.1.2). Тогда из уравнения (3) получаем

$$-\frac{\partial[M]}{\partial t} = k_1[M] = k_0[M],$$

т.е. реакция и при малом времени жизни активных молекул является процессом первого порядка. Это очень важный результат. В газовой фазе условие малости времени жизни активных молекул по сравнению с временем их дезактивации приводит к реакциям второго порядка, реализующимся при малых давлениях, т.е. неравновесные и равновесные реакции в газовой фазе, в отличие от реакций на поверхности, различаются по порядку реакций. Можно предположить, что реализация условий быстрого распада ($k_0 = k_1$) на поверхности осуществляется за счет того, что активирование молекулы происходит только при больших амплитудах колебаний атомов поверхности, что статистически случается довольно редко. Колебания атомов поверхности со средними амплитудами не приводят ни к активации, ни к дезактивации адсорбированных молекул.

2.4. Поверхностная ионизация продуктов мономолекулярного гетерогенного распада молекул

При быстром распаде молекул и температуре реакции, не превышающей энергии собственных колебаний моле-

кулы ($k_B T < h\nu$, где ν — частота колебаний молекулы), статистическая теория мономолекулярных реакций дает для константы скорости выражение $k_0(T)$, подобное экспериментальным колоколообразным зависимостям $j(T)$ для образующихся в реакции ионов [7]:

$$k_0 = B \left(\frac{E}{k_B T} \right)^b \exp \left(- \frac{E}{k_B T} \right), \quad (4)$$

где b — эффективное число степеней свободы [7], которое по эмпирическому правилу составляет $1/5 - 1/3$ от полного числа степеней свободы молекулы $s = 3n - 6$ [12, 13], n — число атомов в молекуле; E — энергия активации возбуждения, равная в неравновесных системах энергии активации диссоциации молекулы. Из-за введения параметра b константа B не может быть рассчитана.

Переходя к описанию ПИ продуктов диссоциации, рассмотрим температурные зависимости токов ионов, образующихся в одноканальных реакциях первого порядка (характерная реакция $M \rightarrow (M-N) + N$). При поверхностной ионизации многоатомных молекул величина измеряемого тока j_i определяется эффективным потоком радикалов с поверхности g_i [4] и коэффициентом ПИ β_i этих радикалов: $j_i = e g_i \beta_i$.

Величина потока определяется либо через степень диссоциации $\gamma_i = g_i/g$ при постоянном потоке молекул на поверхность g и одном канале реакции, либо 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: $g = n_g^* [k_B T_g / (2\pi m)]^{1/2}$, 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 для случая $\beta_i = \alpha_i \ll 1$ получим (индекс i далее опускаем для простоты записи):

$$j = e k_0 n^* \beta = e g B^* \left(\frac{E}{k_B T} \right)^b \exp \frac{P - E}{k_B T}, \quad (5)$$

где $P = e(\phi - V + \sqrt{eF})$ — поверхностно-ионизационный член [2], $\alpha = \beta/(1 - \beta)$ — степень ПИ, $e\phi$ — работа выхода поверхности, eV — потенциал ионизации радикала, F — напряженность электрического поля на поверхности эмиттера, B^* — константа. Условие $\alpha \ll 1$ реализуется, когда $|P| \gg k_B T$, т.е. в случае ПИ трудноионизируемых соединений [2], которые и рассматриваются в дальнейшем.

В уравнении (5) введено два новых, отсутствующих в теории ПИ параметра: E — энергия активации диссоциации на поверхности и b — число активных степеней свободы, участвующих в реакции диссоциации. Рассмотрим вопрос о возможной зависимости этих параметров от величины напряженности электрического поля.

В работе [14] показано, что энергия разрыва связей зависит от напряженности поля F так, что при изменении поля в диапазоне от 10^4 до 6×10^6 В см $^{-1}$ энергия связи в 3 эВ уменьшится на 0,04–0,05 эВ. Поскольку эта величина совпадает с точностью нашей методики, можно считать, что в указанном диапазоне полей E не зависит от F .

Понятие эффективных (или активных) степеней свободы связано со спецификой статистических теорий мономолекулярных реакций. Статистические теории основаны на флуктуационном характере перераспределения энергии по степеням свободы молекулы, которая моделируется набором гармонических осцилляторов, что фактически означает неявный учет ангармоничности, обеспечивающей взаимодействие координаты реакции со всеми колебательными степенями свободы.

Однако в подавляющем большинстве случаев для интерпретации экспериментальных данных приходится использовать эффективное число осцилляторов, меньшее истинного числа колебательных степеней свободы. Это означает, что взаимодействие координаты реакции со степенями свободы имеет дифференцированный, а не единый для всех связей характер. Последнее дает основания допустить, что даже небольшие изменения в энергии осцилляторов и, следовательно, во взаимодействии между ними могут привести к изменению эффективного числа степеней свободы. Можно предположить, что при воздействии электрических полей $\sim 10^6$ В см $^{-1}$ эти изменения могут быть обусловлены: а) эффектом Штарка, приводящим к сдвигу и расщеплению уровней энергии в молекуле; б) стерическим фактором, проявляющимся в изменении ориентации молекул относительно поверхности, которое обуславливает сдвиг энергетических уровней за счет изменения адсорбционного взаимодействия.

Кроме этого, надо иметь в виду возможность проявления в электрических полях поправки δ , введенной в показатель экспоненты (5) авторами работы [2], для учета работы быстро убывающих ван-дер-ваальсовых сил притяжения иона к поверхности и возможного отклонения характера взаимодействия иона с поверхностью от кулоновского. Однако, поскольку зависимости $b(F)$ и $\delta(F)$ могут быть представлены только в эмпирическом виде, пока (до раздела 5) ограничимся учетом зависимости от F только величины b .

2.5. Поверхностная ионизация при мономолекулярном распаде фрагментов многомолекулярного комплекса

Наряду с широкими пиками $j(T)$ в области относительно высоких температур поверхности, рассмотренными в разделе 2.4, в области низких температур (400–600 К) наблюдаются чрезвычайно узкие пики $j(T)$ (с полушириной 100–200 К), например, в случае ассоциативных ионов [4] и при ионизации димеров [15]. Такие же узкие пики были измерены нами при исследовании ПИ продуктов экзотермического распада перекиси ацетона. Определенное по методике, изложенной в разделе 4.2, число степеней свободы ионов b^* , образующих узкие температурные пики, оказалось на порядок больше числа полных степеней свободы данной частицы. Такие ситуации могут возникать, если частица образуется при распаде многомолекулярного комплекса, многочисленные степени свободы которого участвуют в этом процессе [16].

Образование многомолекулярных комплексов при низких температурах поверхности характерно для двумерных газов [17]. Поскольку в комплексе могут протекать реакции диссоциации, замещения и ассоциации составляющих его молекул, его можно рассматривать как многомолекулярный активированный комплекс. Не приводя полностью выражение для константы скорости

k_N реакции диссоциации многомолекулярного комплекса $M_N = M^1 + \dots + M^N$ [16], запишем температурную зависимость $k_N(T)$. Для нас представляет интерес распад такого комплекса на поверхности. Число степеней свободы переходного комплекса на поверхности меньше, чем в газовой фазе, так как 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, кроме того, одну вращательную степень свободы, соответствующую адсорбционной связи. В работе [18] мы показали, что с учетом этого и соотношения $h\nu > k_B T$, где ν — частота собственных колебаний молекулы, следующего из условий эксперимента, выражение для $k_N(T)$ приобретает простой вид:

$$k_N(T) \approx G \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{(3N-4)/2} \exp \left(- \frac{E_N}{k_B T} \right),$$

где N — число молекул в комплексе, E_N — энергия активации распада комплекса, G — константа, не зависящая от температуры. Отметим, что показатель предэкспоненциального множителя для процесса мономолекулярного распада многомолекулярного комплекса на поверхности в два раза меньше [18], чем в объемном случае [16].

Теперь рассмотрим мономолекулярный распад фрагмента многомолекулярного комплекса, сопровождающийся, естественно, распадом всего комплекса. Покажем, что температурная зависимость константы скорости мономолекулярной реакции k_0 усилится вследствие вклада температурной зависимости константы скорости распада всего комплекса k_N . Физическая сторона процесса заключается в том, что многомолекулярный комплекс накапливает на своих многочисленных связях значительную энергию, которая статистически может перераспределиться, сосредоточившись преимущественно в каком-либо фрагменте молекулярного комплекса. Поэтому одновременно происходит распад многомолекулярного комплекса (k_N) и мономолекулярный распад одного фрагмента (k_0). Поскольку первичными являются процессы в многомолекулярном комплексе, его константа скорости k_N войдет в качестве основания (вместо $(E/k_B T)$ в формуле (4)) в степенную функцию предэкспоненциального множителя константы скорости мономолекулярной реакции k_0 . Тогда для температурной зависимости константы скорости мономолекулярного распада фрагмента многомолекулярного комплекса получим [18] выражение

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

из которого следует, что в эффективную степень свободы каждого фрагмента (b) вносится вклад, обусловленный вероятностью распада всего комплекса за счет накопленной благодаря его многочисленным связям энергии. Напомним, что в последней формуле E — энергия активации для распада фрагмента, E_N — энергия активации всего комплекса.

По аналогии с мономолекулярным распадом одиночной молекулы (5) запишем формулы для температурной зависимости ионного тока ПИ фрагмента гетерогенного

многомолекулярного комплекса:

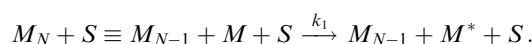
$$\begin{aligned} j_N &= e k_0^N n^* \beta \approx \\ &\approx e g D \left[\left(\frac{1}{k_B T} \right)^{(3N-4)/2} \exp \left(- \frac{E_N}{k_B T} \right) \right]^b \exp \frac{\Pi - E}{k_B T} = \\ &= e g D \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{(3N-4)b/2} \exp \frac{\Pi - E - b E_N}{k_B T}, \end{aligned} \quad (6)$$

где D — константа, включающая в себя C .

Отсюда следует, что, например, при $N \sim 10$ число эффективных степеней свободы, участвующих в распаде фрагмента, — величина $b^* = b(3N-4)/2$, аналогичная b в (5), — увеличится более чем на порядок, что приведет к малой полуширине колоколообразной температурной зависимости потока ионов данного фрагмента.

2.6. Кинетика образования фрагментов многомолекулярного комплекса

Рассмотрим уравнения, описывающие возбуждение и мономолекулярный распад фрагмента или молекулы многомолекулярного комплекса [11]. Поскольку скорость распада молекулы согласно основному постулату химической кинетики должна быть пропорциональна концентрации этих молекул, нам необходимо выделить молекулу M из многомолекулярного комплекса $M_N = M^1 + \dots + M^N$. Таким образом, процесс возбуждения фрагмента M многомолекулярного комплекса M_N на поверхности запишется в виде



С помощью уравнений, аналогичных уравнениям дезактивации и распада одиночных молекул (см. раздел 2.3), получим [11] скорость реакции при установившемся процессе в случае многомолекулярного комплекса:

$$- \frac{\partial [M]}{\partial t} = k_3 [M^*] = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3} [M] [M_{N-1}].$$

Как видно из последнего уравнения, мономолекулярный распад фрагмента многомолекулярного комплекса протекает по реакции второго порядка. Эксперименты, проведенные для ассоциативных ионов $(M + H)^+$, показали, что реакция образования ассоциативных ионов относится к реакциям второго порядка [4]. Причем инжекция водорода, дейтерия и воды в зону реакции не приводила к увеличению тока, т.е. второй порядок реакции объясняется не присоединением атома водорода к молекуле, а, по-видимому, отделением ассоциативного фрагмента от многомолекулярного комплекса. Этот факт, а также установленный в экспериментах [13] первый порядок реакции распада одиночной молекулы подтверждают рассмотренные в разделах 2.3 и 2.6 кинетические схемы.

Еще раз обратим внимание на важный вывод о том, что мономолекулярный распад на поверхности является неравновесным процессом и поэтому описывается неравновесной функцией распределения. При большом времени жизни ионов на поверхности они приходят в равновесие с температурой поверхности, таким образом, ионизация молекул и радикалов может описываться в рамках теории ПИ. Однако выход продуктов реакций определяется неравновесной функцией распределения.

3. Неравновесная поверхностная ионизация.

Общие представления

Термин "неравновесная поверхностная ионизация" (НПИ) был введен нами в 1988 г. [19] для количественного описания ПИ в системах с существенным отклонением от равновесия. К таким системам относятся энергетически насыщенные соединения, в которых происходит ионизация продуктов гетерогенного распада. Для описания подобных систем, как упоминалось во введении, требуется не один, как в равновесном случае, а два или более энергетических параметра (функций распределения) [8].

3.1. Статистический вывод степени неравновесной поверхностной ионизации

Не конкретизируя источник неравновесности, можно констатировать, что с поверхности эмиттера, имеющего температуру T , десорбируются частицы, функция распределения которых характеризуется температурой $T_n > T$. Тогда зарядовое состояние вылетающих частиц будет определяться заполнением энергетических состояний эмиттера, т.е. температурой поверхности T , а вероятность эмиссии частиц — температурой T_n . Экспериментально измеряемая величина $\Delta T = T_n - T$ характеризует, на сколько температура функции распределения десорбирующихся ионов превышает температуру поверхности. Следуя статистическому выводу формулы для степени ПИ [20], отношение вероятностей превращения десорбирующейся частицы в ион или нейтральную частицу можно записать в виде

$$\frac{w^{+'}}{w^{0'}} = A \exp \frac{e(\varphi - V^*)}{k_B T} = A \exp \frac{e(\varphi - V) + \lambda_+ - \lambda_0}{k_B T}, \quad (7)$$

где A — отношение статистических сумм ионного и нейтрального состояний частицы; eV^* — потенциал ионизации адсорбированной частицы на критическом расстоянии перезарядки; λ_+ и λ_0 — работы испарения ионов и нейтральных частиц, связанные с V и V^* соотношением

$$eV^* = \lambda_0 - \lambda_+ + eV, \quad (8)$$

выведенным из кругового термодинамического цикла [20]. Для ионных и нейтральных частиц, характеризующихся температурой T_n , отношение вероятностей того, что их кинетическая энергия превышает значения λ_+ и λ_0 соответственно выражается в виде

$$\frac{w_{\lambda}^{+}}{w_{\lambda}^{0}} = \exp \frac{\lambda_0 - \lambda_+}{k_B T_n}. \quad (9)$$

Тогда степень НПИ, равная отношению вероятностей испарения ионов и нейтральных частиц, запишется как произведение (7) и (9):

$$\begin{aligned} \alpha_n &= \frac{w^{+}}{w^{0}} = \frac{w^{+'}}{w^{0'}} \frac{w_{\lambda}^{+}}{w_{\lambda}^{0}} = \\ &= A \exp \left[\frac{e(\varphi - V)}{k_B T} + (\lambda_+ - \lambda_0) \left(\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_n} \right) \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

Используя определение ΔT и (8) и представляя сомножители последнего члена в квадратных скобках в

виде

$$\frac{1}{k_B T} - \frac{1}{k_B T_n} = \frac{1}{k_B T} \left(1 - \frac{T}{T_n} \right) = \frac{1}{k_B T} \frac{\Delta T}{T_n},$$

$$\lambda_+ - \lambda_0 = e(V - V^*) = e(\varphi - V^*) - e(\varphi - V),$$

получим

$$\alpha_n = A \exp \frac{e(\varphi - V)}{k_B T_n} \left[1 + \frac{\varphi - V^*}{\varphi - V} \frac{\Delta T}{T} \right]. \quad (11)$$

Оба сомножителя второго члена в квадратных скобках (11) меньше 1. Действительно, $\Delta T/T < 1$, и поскольку $V > V^* > \varphi$ [2], то и $(\varphi - V^*)/(\varphi - V) < 1$. Пренебрегая вторым членом в квадратных скобках правой части (10) ввиду его малости по сравнению с единицей, составим отношение α_n/α_r для сравнения с величиной $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_r$, где α_{exp} — степень НПИ, измеренная в эксперименте для данных частиц:

$$\frac{\alpha_{\text{exp}}}{\alpha_r} \approx \exp \left[\frac{e(\varphi - V)}{k_B T_n} \left(-\frac{\Delta T}{T} \right) \right]. \quad (12)$$

Это отношение для трудноионизируемых частиц ($e(V - \varphi) \gg k_B T$) больше 1, если $\Delta T > 0$ (экзотермические процессы) и меньше 1, если $\Delta T < 0$ (эндотермические процессы). В равновесном случае, $\Delta T = 0$, отношение (12) равно 1.

Формально выведенные соотношения должны описывать случай неаккомодированной ионизации с десорбцией как горячих, $\Delta T > 0$, так и, в принципе, холодных, $\Delta T < 0$, ионов. Действительно, Н.И. Ионов рассмотрел этот вопрос [2] и вывел формулу для степени ионизации при упругом столкновении частиц с поверхностью $\alpha_{\text{упр}}$, идентичную (10). Выражение для $\alpha_{\text{упр}}$ [2] также можно преобразовать к удобному для оценок виду (12) [21]. Тожественность формул объясняется идентичностью исходных положений, на основе которых были независимо выведены эти соотношения.

3.2. Статистический вывод степени неравновесной поверхностной ионизации в электрическом поле

При наличии ускоряющего ионы электрического поля работа десорбции ионов λ_+ уменьшится на величину

$$\Delta \lambda(F) = \lambda_+ - \lambda_+^F, \quad (13)$$

где λ_+^F — работа десорбции ионов в электрическом поле. Наряду с этим в поле на расстоянии от поверхности x_c , на котором прекращается электронный обмен между частицей и поверхностью, уровень отсчета потенциала вакуума повысится на величину eFx_c [2]. Соответственно сместится электронный уровень нейтральной частицы, что можно представить как увеличение эффективной работы выхода поверхности на ту же величину. Тогда величина $e(V^* - \varphi)$, определяющая вероятность перехода электрона из адсорбированной частицы в эмиттер, заменится величиной $e(V^* - \varphi - Fx_c)$, а отношение вероятностей превращения адсорбированной частицы в ион или нейтральную частицу в электрическом поле запишется в виде

$$\frac{w^{+'}}{w^{0'}} = A \exp \left[\frac{e(\varphi - V^* + Fx_c)}{k_B T} \right]. \quad (14)$$

Для того чтобы привести (14) к виду (7), надо из (13) найти λ_+ .

Выражение для $\Delta\lambda$ можно получить, проинтегрировав разности сил, действующих на ион, от критического расстояния x_c до $x = \infty$ при $F = 0$ и до $x = x_0$ при $F \neq 0$. Здесь x_0 — расстояние, при котором сила внешнего поля $eF(x_0)$, действующая на ион, уравнивается силой зеркального отображения. Подставив результат интегрирования [22]

$$\Delta\lambda = \frac{e^2}{4x_0} + eFx_0 - eFx_c \quad (15)$$

в (13), получим уравнение для λ_+ . Подставляя λ_+ в (8), используя равенство $e^2/(4x_0) + eFx_0 = e\sqrt{eF}$ [2] и считая, что для нейтральных частиц в диапазоне используемых полей $\lambda_0^F = \lambda_0$, представим (14) в виде, аналогичном (7):

$$\frac{w^{+'}}{w^{0'}} = A \exp \left[\frac{\Pi}{k_B T} + \frac{\lambda_+^F - \lambda_0^F}{k_B T} \right], \quad (16)$$

где $\Pi = e(\varphi - V + \sqrt{eF})$ [2].

Следуя далее логике вывода формулы (11), получим [23]

$$\alpha_n = A \exp \left(\frac{\Pi}{k_B T_n} \right) \left[1 + \frac{\varphi + Fx_c - V^*}{\Pi} \frac{\Delta T}{T} \right]. \quad (17)$$

При $F = 0$ последнее уравнение сводится в выражению для α_n (11).

В приближении (12) отношение α_n/α_r с учетом электрического поля запишется в виде

$$\frac{\alpha_n}{\alpha_r} = \exp \frac{\Pi}{k_B T_n} \left(- \frac{\Delta T}{T} \right). \quad (18)$$

3.3. Неравновесная поверхностная ионизация фрагментов многомолекулярных комплексов

Образование ионов фрагментов многомолекулярного комплекса по механизму НПИ в случае существенно неравновесных процессов, инициированных экзотермическими реакциями в комплексе, значительно отличается от аналогичного процесса [18] при ПИ. Рассмотрим вероятную схему процесса, выделив в ней два этапа.

Мы предполагаем, что образование и первый этап распада (экзотермическая перестройка) комплекса протекают при температуре T , равной температуре поверхности. При перестройке переходного многомолекулярного комплекса за счет энергии, выделяющейся в экзотермической реакции, 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 по энергии 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, используя температуру T (выражение в квадратных скобках в (6) есть константа скорости образования и распада многомолекулярного комплекса), а процессы ионизации и десорбции фрагмен-

тов (показатель экспоненты), — используя температуру T_n :

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

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

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

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

$$\left[\frac{1}{k_B T_n} \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right) \right]^{(3N-4)/2} \approx \left(\frac{1}{k_B T_n} \right)^{(3N-4)/2} \frac{\Delta T(3N-4)/2}{T} \approx B \left(\frac{1}{k_B T_n} \right)^{(3N-4)/2+1},$$

а показатель экспоненты примет вид

$$\frac{E_N}{k_B T_n} \frac{T_n}{T} \approx \frac{mE_N}{k_B T_n}.$$

Полагая $T_n/T = m = \text{const}$, мы несколько уменьшаем крутизну исходной экспоненты, что соответствует частичному усилению роли T_n (так же, как и замена T в предыдущей формуле температурой T_n) в согласии с тем обстоятельством, что на втором этапе комплекс тоже приобретает температуру T_n .

Итак, в результате получим

$$j_N(T_n, F) \approx egA \left(\frac{1}{k_B T_n} \right)^{(3N-2)b/2} \exp \frac{\Pi - E - mE_N b}{k_B T_n}. \quad (19)$$

4. Методика

4.1. Полевая поверхностно-ионизационная масс-спектрометрия

Задача исследования временных изменений функций распределения продуктов гетерогенных реакций привела к созданию новой (на мировом уровне) методики — полевой поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии.

Идея метода состоит в регулируемом изменении (в широком диапазоне) времени жизни ионов на поверхности за счет понижения барьера Шоттки под действием электрического поля, что приводит к изменению энергии десорбируемых ионов в диапазоне двух порядков.

Использование масс-спектрометрической методики при исследовании ПИ многоатомных молекул в электрических полях является необходимым, но требует постоянства энергии ионов на входе в масс-спектрометр. Таким образом, для реализации метода необхо-

дим ахроматичный в широком диапазоне энергий десорбируемых ионов поверхностно-ионизационный источник ионов. Условие ахроматичности тождественно условию сохранения геометрии ионного пучка при изменении одного из потенциалов электронно-оптической системы на два порядка. Это можно осуществить только при работе электронных иммерсионных линз в предельном режиме, т.е. когда отношение потенциалов на линзе при возрастании одного из них стремится к нулю. Действительно, если отношение начальных потенциалов в таком режиме близко к нулю, то при дальнейшем увеличении этого потенциала в любом диапазоне мы будем лишь медленно приближаться к нулю, следовательно, оптические характеристики будут изменяться мало. Такая тормозящая иммерсионная линза является, по существу, обращенным иммерсионным объективом, для которого, как известно, при небольших расстояниях от эмиттера до первого электрода фокусировка изображения мало зависит от отношения их потенциалов [24].

Таким образом, принципиальная электронно-оптическая схема источника должна состоять (рис. 2) из эмиттера, антидинаatronной сетки и ускоряющего ионы цилиндрического электрода, создающего изменяющееся в необходимом диапазоне электрическое поле, а также из электродов, тормозящих ионный пучок до первоначальной (тепловой) энергии и создающих промежуточное изображение, и, наконец, электродов, которые ускоряют пучок до постоянной энергии, необходимой для работы масс-спектрометра, и фокусируют промежуточное изображение на входную щель масс-спектрометра [25]. Для расчета источника в качестве исходной была взята электронно-оптическая система энергетического анализатора с промежуточным изображением, описание и расчет которого приведен в [26]. Такая электронно-оптическая система, во-первых, должна была обеспечивать независимость оптических характеристик при изменении одного из потенциалов системы или, что то же

самое, при изменении энергии пучка на входе в энергетический анализатор, а во-вторых, должна была отвечать своему прямому назначению — обеспечивать энергетический анализ пучка.

Для оценки разрешающей способности анализатора в работе [26] приводится следующее выражение:

$$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta E}{E} = M_a^{-2} \sin^2 \Theta. \quad (20)$$

Как видно из (20), разрешающая способность энергоанализатора $E/\Delta E$ при изменении энергии пучка E остается постоянной, так как определяется увеличением системы M_a и входной апертурой Θ . Здесь ΔE (ΔU) — минимальная энергия, при которой пучок частиц с первоначальной энергией E (или соответственно U), еще может сфокусироваться в плоскости торможения. Поскольку используемый анализатор является интегральным, то для определения величины ΔU можно воспользоваться методом задерживающего потенциала (методом "кривых задержек"), в котором, как известно, относительное изменение температуры функции распределения ионов $\Delta T/T$ соответствует такому же относительному изменению задерживающего потенциала $\Delta U/U_d$ [2].

При задании необходимой точности определения ΔT на основе (20), а также соотношений, приведенных в [26, 27], были рассчитаны [9] и реализованы цилиндрический и осесимметричный варианты линзовых систем источников ионов, перекрывающие диапазоны полей $3 \times 10^5 - 8 \times 10^6 \text{ В см}^{-1}$ [28] и $10^7 - 8 \times 10^8 \text{ В см}^{-1}$ [29]. Для увеличения разрешения по энергии в цилиндрическом варианте была добавлена тормозящая иммерсионная линза, работающая в пропорциональном режиме и понижающая энергию пучка ионов на входе в энергетический анализатор в три раза. Это позволило при сохранении режима работы анализатора довести экспериментальное разрешение по ΔT до $\pm(30-50) \text{ К}$, что соответствует $\sim 0,01 \text{ эВ}$. При средней кинетической энергии пучка ионов $\sim 10^3 \text{ эВ}$ получим разрешающую способность на уровне $\sim 10^5$.

Эмиттером в опытах служила чистая или окисленная вольфрамовая нить диаметром 10 или 5 мкм, что обеспечивало возможность расчета напряженности электрического поля вблизи ее поверхности, отсутствие полевой миграции и большую площадь эмиссии.

Источник помещался в прогреваемую камеру из нержавеющей стали. Перед проведением опытов эмиттер очищался посредством высокотемпературного прогрева в вакууме (10^{-9} торр) до рекристаллизации нити. Такая нить обладала наибольшей ионной работой выхода как в "металлическом" ($\phi = 4,9-5,0 \text{ эВ}$), так и в "окисленном" ($\phi = 6,6-6,8 \text{ эВ}$) виде, что позволяло уверенно регистрировать ионные токи веществ с потенциалами ионизации до $8,5-9 \text{ эВ}$ на нитяном источнике. При необходимости на вольфрамовой нити наращивались по методике [30-32] толстые слои окислов, обеспечивающие стабильную эмиссию ионов напускаемых веществ в течение достаточно длительного времени, что свидетельствует о неизменном составе поверхности эмиттера во время опытов. При уменьшении эмиссии слой окислов возобновлялся после очистки нити с помощью высокотемпературного прогрева. Температура чистой нити в опытах устанавливалась равной 1800 К , а окисленной — 1150 К . Давление напускаемых

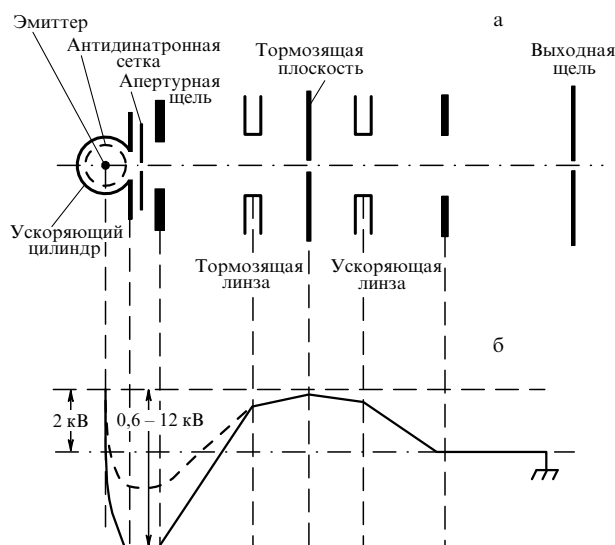


Рис. 2. (а) Схема ахроматичного полевого поверхностно-ионизационного источника ионов. (б) Величины ускоряющих положительных ионов потенциалов на электродах источника. Выходная энергия ионов 2 кВ. Приведенный диапазон потенциалов на ускоряющем цилиндре соответствует изменению напряженности электрического поля вблизи эмиттера от 2×10^5 до $3,4 \times 10^6 \text{ В см}^{-1}$.

веществ составляло 10^{-7} торр. Из источника пучок ионов направлялся в статический секторный (60°) магнитный анализатор радиусом 200 мм. Ионы регистрировались в режиме счета импульсов. Разрешающая способность масс-спектрометра составляла $R = 200$. Остаточный вакуум — на уровне 10^{-9} торр. Для контроля остаточных газов и чистоты напускаемых веществ за выходной щелью полевого источника помещался источник электронного удара с мнимым ионным изображением, которое проецировалось на эту щель, т.е. на входную щель масс-спектрометра [9], что обеспечивало высокую чувствительность при стандартном разрешении и не нарушало конструкцию полевого источника.

Для калибровки прибора и определения работы выхода эмиттера в источнике устанавливались испарители атомов Cs, In, Bi.

При изучении реакций распада многоатомных молекул, состоящих из трех и более видов атомов, на этапе идентификации продуктов распада необходимо применять масс-спектрометрию высокого разрешения. В опытах использовался магнитно-резонансный масс-спектрометр высокого разрешения с $R = (2-3) \times 10^4$ [33].

4.2. Изменение формы температурных зависимостей тока ионов от величины напряженности электрического поля

В разделе 2.4 мы получили выражение для тока продуктов реакции распада многоатомных молекул (5). Для анализа и определения параметров процесса (V , b , E) представим (5) в более компактном виде, введя обозначения $x = 1/k_B T$, $c = e(\varphi - V + \sqrt{eF}) - E = \Pi - E$:

$$j = B' x^b \exp(cx), \quad (21)$$

где B' содержит величины, не зависящие от T и F ; $b > 0$, $c < 0$.

Из равенства нулю первой производной j'_x можно определить зависимость температуры максимума кривой, т.е. величины $k_B T_{\max}$, от параметров ПИ:

$$k_B T_{\max} = -\frac{c}{b} = \frac{E - \Pi}{b}. \quad (22)$$

Из уравнения (22) видно, что максимум температурной зависимости при $b = \text{const}$ и $E = \text{const}$ должен смещаться в сторону меньших температур пропорционально $\sqrt{F}$. Однако экспериментальные данные указывают на более сложную зависимость $k_B T_{\max}$ от F , что может быть связано с зависимостью от F как b , так и Π за счет поправки δ (см. раздел 2.4). Для простоты записи ограничимся одной эмпирической зависимостью — $b(F)$.

Значения точек перегиба зависимости (21) получим, приравняв нулю вторую производную j''_{xx} :

$$k_B T_{1,2} = -\frac{c}{b \pm \sqrt{b}} = \frac{E - \Pi}{b \pm \sqrt{b}}. \quad (23)$$

Из уравнений (23) и (22) можно вычислить ширину колоколообразной кривой по ординатам точек перегиба, выразив ее через $k_B T_{\max}$:

$$\delta k_B T = \frac{2k_B T_{\max} b}{(b-1)\sqrt{b}}. \quad (24)$$

Из уравнения (24) следует, что ширина температурного интервала между точками перегиба графиков

температурной зависимости будет уменьшаться при смещении $T_{\max}$ в низкотемпературную область и возрастать при обратном смещении. Наконец, из уравнений (22) и одного из уравнений (23) можно определить число эффективных степеней свободы молекулы:

$$b = \left(\frac{T_{\max}}{T_1} - 1 \right)^{-2}. \quad (25)$$

Эмпирически установленная зависимость $b(F)$ должна проявиться в полевых зависимостях ионных токов $j(F)$, т.е. привести к отклонению этих зависимостей от шотткиевских [2]. Зависимости для токов одноатомных ионов $j(F)$ при $T = \text{const}$ обычно [34] строятся в координатах $(\ln j, \sqrt{F})$:

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

Из выражения (5) для логарифма отношения токов многоатомных ионов получаем

$$\ln \frac{j_1}{j_2} = \frac{e\sqrt{e}}{k_B T} (\sqrt{F_1} - \sqrt{F_2}) + [b(F_1) - b(F_2)] \ln \frac{E}{k_B T}. \quad (26)$$

Из сопоставления двух последних уравнений видно, что наклоны графиков (T_F) полевых зависимостей токов многоатомных и одноатомных ионов $j(\sqrt{F})$ будут определяться разностью $b(F_1) - b(F_2)$.

Величину E можно найти из выражения для логарифма отношения токов при двух различных значениях $F_1 > F_2$ (26), после потенцирования которого получим

$$E = k_B T \exp \frac{\ln(j_1/j_2) - e\sqrt{e}/(k_B T)(\sqrt{F_1} - \sqrt{F_2})}{b_1 - b_2}. \quad (27)$$

Определив E из (27) и b из (25) и используя экспериментальные значения F и φ , можно из (22) рассчитать потенциал ионизации многоатомного радикала V .

Из уравнения для тока ионов фрагментов многомолекулярного комплекса можно получить уравнения, аналогичные (22) и (25), для определения величин b^* , V , N , E_N по экспериментальным значениям $T_{\max}$ — температуры максимума и T_1 — температуры точки перегиба кривой $j_N(T, F)$:

$$b^* k_B T_{\max} = eV + bE_N + E - e\varphi - e\sqrt{eF}, \quad (28)$$

$$b^* = \left(\frac{T_{\max}}{T_1} - 1 \right)^{-2} = \frac{b(3N-4)}{2}. \quad (29)$$

Значения φ и F также определяют в эксперименте. Здесь b , по существу, является подгоночным параметром, поскольку выбирается в пределах $1/5 - 1/3$ от полного числа степеней свободы исследуемой частицы. Тогда значение N может быть определено с точностью $\pm(10-15)\%$. К сожалению, параметры E , E_N и V независимо не определяются. Порядок величины E может быть сопоставлен с определенным из (27) значением гетерогенной энергии активации диссоциации. Если потенциал ионизации частицы известен, то из уравнения (28) можно получить 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 $\pm(1,5-2)$ эВ.

В заключение этого раздела запишем формулы для оценки параметров многомолекулярного комплекса b_n^* , V , N в состоянии, предшествующем образованию и ионизации его фрагментов по механизму НПИ с температурой T_n (см. раздел 3.3), аналогичные формулам (28), (29):

$$b_n^* k_B T_n^{\max} = eV + E + mE_N b - e\varphi - e\sqrt{eF}, \quad (30)$$

$$b_n^* = \frac{(3N-2)b}{2} = \left(\frac{T_n^{\max}}{T_n^1} - 1 \right)^{-2}. \quad (31)$$

При вычислениях по формулам (30), (31) ось температур T в экспериментальных графиках температурных зависимостей ионных токов заменяется осью $T_n = T + \Delta T$.

4.3. Зависимость времени жизни и функции распределения ионов по энергии от величины поля

Проанализируем зависимости τ_i и ΔT от F . Запишем в аналитическом виде относительное изменение времени жизни τ_i диссоциированных многоатомных ионов как функцию F .

Величину вероятности десорбции ионов w , обратно пропорциональную времени жизни ионов τ_i на поверхности, запишем в виде [2]

$$w = \frac{1}{\tau_i} = C \exp \left(- \frac{I^+(F)}{k_B T} \right),$$

где C — предэкспоненциальный множитель, I^+ — изотермическая теплота десорбции иона.

Выражение для относительного изменения $I^+(F)$ получим, составив в случае диссоциативных ионов уравнение, аналогичное соотношению Шоттки для атомов [35] $e(\varphi - V + \sqrt{eF}) = I^0(F) - I^+(F)$. Для этого запишем уравнение (5) для тока многоатомных ионов, включив в показатель экспоненты все члены, зависящие от F :

$$j = egB \exp \frac{\Pi - E + k_B T b(F) \ln(E/k_B T)}{k_B T}. \quad (32)$$

Сопоставив числитель показателя экспоненты (32) с разностью изотермических теплот, получим для $I^+(F)$:

$$-I^+(F) = \Pi - E + k_B T b(F) \ln \left(\frac{E}{k_B T} \right) - I^0(F)$$

или для w в развернутом виде:

$$w \sim \left(\frac{E}{k_B T} \right)^{b(F)} \exp \left(\frac{e(\varphi + \sqrt{eF} - V) - E - I^0(F)}{k_B T} \right).$$

Отметим, что мы опустили предэкспоненциальные множители, не зависящие от F , поскольку в дальнейшем будем следить за относительными изменениями w .

Пренебрегая ввиду его малости изменением теплоты десорбции нейтральных частиц в присутствии поля $I^0(F)$ по сравнению с изменением теплоты десорбции ионов $I^+(F)$, получим формулу для относительного изменения времени жизни ионов при увеличении электрического поля от F_1 до F_i :

$$\frac{w_i}{w_1} = \frac{\tau_{i1}}{\tau_{ii}} = \left(\frac{E}{k_B T} \right)^{\Delta b(F)} \exp \left(\frac{e(\sqrt{eF_i} - \sqrt{eF_1})}{k_B T} \right), \quad (33)$$

где $\Delta b = b(F_i) - b(F_1)$.

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 функции распределения молекул совпадает с температурой поверхности T . Основной вклад в реакцию дают молекулы с большим запасом внутренней энергии, часть которой уходит на разрыв диссоциируемой связи.

Таким образом, если скорость диссоциации молекул больше, чем скорость их обмена энергией с поверхностью, то равновесное распределение по энергии молекул нарушается и устанавливается квазимахвелловское распределение с температурой $T_n < T$. Продукты реакции в начальные моменты времени будут иметь ту же функцию распределения с температурой T_n , поскольку 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 начальное распределение релаксирует к распределению с температурой поверхности. Увеличивая вероятность десорбции ионов с поверхности посредством воздействия электрического поля (от времени τ_{i1} , при котором функция распределения характеризуется температурой T , до времени τ_{in} , соответствующего T_n), мы можем проследить за установлением температуры функции распределения продуктов реакции (через изменение наклона задержек) от T до T_n . Таким образом, если описанная схема справедлива, то изменение времени жизни ионов на поверхности, характеризуемое величиной $(\tau_{i1}/\tau_{ii})(F)$, должно быть пропорционально изменению температуры функции распределения продуктов реакции $\Delta T(F)$.

По этим экспериментальным данным можно определить времена обмена энергией частиц с поверхностью Δt и степень неравновесности реакций ΔT (см. примеры в разделе 5).

4.4. Возможность определения формы потенциальных кривых взаимодействия многоатомных ионов с поверхностью

Рассмотрим способ определения потенциала взаимодействия многоатомной частицы с поверхностью посредством варьирования величины приложенного к поверхности электрического поля, ускоряющего ионы. Величина образующегося в таком поле барьера Шоттки и расстояние от вершины барьера до поверхности x_0 определяются величиной приложенного поля F [2]. Находя из эксперимента энергию десорбции многоатомного иона I_F^+ , мы можем восстановить (определить) потенциал взаимодействия этой частицы с поверхностью в зависимости от расстояния между ними, т.е. $I_F^+(x_0)$. Представим эту зависимость в аналитическом виде с учетом введенной в [2] поправки $\delta(F)$ (см. раздел 2.4).

Будем исходить из соотношения Шоттки [2] при $F = 0$:

$$I^0 - I^+ = e(\varphi - V).$$

При наличии электрического поля теплота десорбции иона уменьшится на $\Delta\lambda(F) = \lambda_+ - \lambda_+^F = I^+ - I_F^+$ [2], а уровень отсчета потенциала вакуума изменится на величину eFx_c [2]. Таким образом, разность $I^0 - I_F^+$ (при $F \neq 0$) запишется в виде

$$I^0 - I_F^+ = I^0 - I^+ + \Delta\lambda(F) = e(\varphi - V) + \Delta\lambda(F) + eFx_c. \quad (34)$$

Внесем в формулу для $\Delta\lambda(F)$ поправку $\delta(F)$ [2] (которая отсутствует в (15)), учитывающую работу

быстро убывающих поляризационных и дисперсионных сил, а также возможное отклонение потенциала изображения $e^2/(4x^2)$ для иона. Тогда в точке равновесия сил x_0 (равенство нулю первой производной от суммы действующих на ион потенциалов) имеем

$$\frac{e^2}{4x_0^2} - \frac{d\delta(F)}{dx} \Big|_{x_0} = eF(x_0),$$

откуда находим зависимость положения точки x_0 от поля F :

$$x_0(F) = \frac{e}{2} \sqrt{\frac{1}{eF + \delta'_x}} \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e}{F} \left(1 - \frac{\delta'_x}{eF}\right)}. \quad (35)$$

Величину $\Delta\lambda$ определим, интегрируя силы, действующие на ион, от критического расстояния x_c до $x = \infty$ при $F = 0$ и до $x = x_0$ при $F \neq 0$:

$$\Delta\lambda(F) = \int_{x_c}^{\infty} \left(\frac{e^2}{4x^2} - \frac{d\delta(0)}{dx} \right) dx - \int_{x_c}^{x_0} \left(\frac{e^2}{4x^2} - \frac{d\delta(F)}{dx} - eF \right) dx.$$

Считая, что $F = \text{const}$ при $x \leq x_0$ и что критическое расстояние x_c не зависит от поля, получим

$$\Delta\lambda(F, x) = \frac{e^2}{4x_0} + eFx_0 + \delta(x_0, F) - \delta(x_c, F) + \delta(x_c, 0) - eFx_c. \quad (36)$$

Отметим, что при $\delta(F) = 0$ из (36) следует уравнение (15).

Как видно из (36), вклады $\delta(F, x)$ разделяются на две группы: вклады $\delta(x_c, 0) - \delta(x_c, F)$, обусловленные влиянием F на процесс перезарядки в точке x_c , и вклад $\delta(F)$, связанный с изменением равновесного расстояния x_0 при изменении F . Рассмотрение роли этих вкладов отложим до обсуждения экспериментальных результатов, обозначив их сумму, как и прежде, $\delta(F)$.

Для точечных ионов $\delta(F) = 0$, и тогда из (35) и (36) получим известный [2] результат: расстояние от поверхности, на котором величина барьера уменьшается на $\Delta\lambda(F) = e\sqrt{eF}$, равно $x_0 = (1/2)\sqrt{eF}$.

На рисунке 3, иллюстрирующем предлагаемый метод, представлены величины $\lambda(F_1)$, $\lambda(F_2)$ и x_{01} , x_{02} для двух значений поля ($F_1 = 5,7 \times 10^5$ В см⁻¹, $F_2 = 3,4 \times 10^6$ В см⁻¹), а также кулоновская кривая взаимодействия иона с проводящей поверхностью в отсутствие поля (кривая 1).

В случае диссоциативной ПИ в электрическом поле выражение для $\delta(F)$ может быть получено из сопоставления (34), (36) и уравнения для тока ионов (5), записанного с включением в показатель экспоненты всех зависящих от F параметров:

$$I^0 - I_F^+ = \Pi - E + \delta = \Pi - E + k_B T b(F) \ln \left(\frac{E}{k_B T} \right). \quad (37)$$

Таким образом, в качестве эмпирического значения δ примем

$$\delta(F) = k_B T b(F) \ln \left(\frac{E}{k_B T} \right). \quad (38)$$

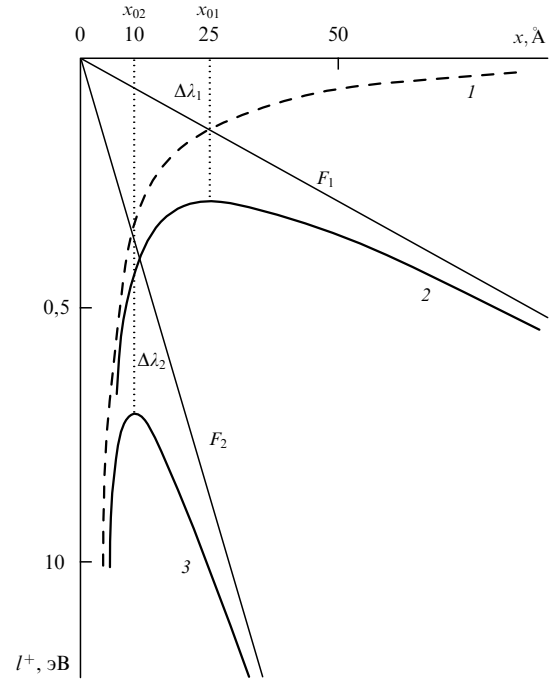


Рис. 3. Изменение теплоты десорбции ионов с поверхности $I^+(x)$ при значениях поля $F_1 = 5,7 \times 10^5$ В см⁻¹ и $F_2 = 3,4 \times 10^6$ В см⁻¹. Кривая 1 соответствует кулоновскому взаимодействию заряда с проводящей поверхностью, кривые 2, 3 — суммы кулоновского потенциала и потенциалов eFx_i .

Учитывая (38), можно найти явный вид $d\delta(F)/dx$ для вычисления $x_0(F)$ (35):

$$\begin{aligned} \frac{d\delta(F)}{dx} &= \frac{d\delta(F)}{dF} \frac{dF}{dx} \approx \\ &\approx -\frac{F}{r} k_B T \ln \left(\frac{E}{k_B T} \right) \frac{db(F)}{dF} = \delta'_x. \end{aligned} \quad (39)$$

Производная $dF/dx = -F/r$ определена из разложения в ряд по $x/r \ll 1$ выражения для поля цилиндрического конденсатора с внутренним электродом (эмиттером) радиусом r .

При вычислении δ'_x и x_0 используются экспериментальные значения db/dF для ионов $(M-H)^+$ триэтиламина (ТЭА) и тетраметилдиаминметана (ТМД) [12].

Для того чтобы определить значения потенциала $I_F^+(x)$, возьмем разность выражений (34) при двух различных значениях поля, F_i и F_1 . Поскольку взаимодействие радикала $M-H$ с поверхностью обуславливается сильной и мало зависящей от поля химической связью, то так же, как и раньше, пренебрежем изменением l_0 при увеличении поля от F_1 до F_i ($i = 2, \dots, 5$). Если $F_i \gg F_1$ при всех i , то тогда при составлении разности $I_{F_i}^+ - I_{F_1}^+$ можно пренебречь членами $e^2/(4x_{01})$ и $eF_1 x_{01}$, величина которых находится в пределах погрешностей экспериментальных данных. Тогда из (34) и (36) следует

$$-(I_{F_i}^+ - I_{F_1}^+) = -\Delta I_i^+ = \frac{e^2}{4x_{0i}} + eF_i x_{0i} + \delta(F_i) - \delta(F_1). \quad (40)$$

Уравнение (40) описывает зависимости типа кривых 2 и 3, приведенных на рис. 3. Для того чтобы перейти к кривым типа 1, надо член с $eF_i x_{0i}$ перенести в левую часть (40). Тогда, учитывая (38), запишем выражение для

потенциала взаимодействия $U(x_0)$ иона с проводящей поверхностью:

$$U(x_0) = -(\Delta I_i^+ + eF_i x_{0i}) = \frac{e^2}{4x_{0i}} + k_B T \ln \left(\frac{E}{k_B T} \right) \Delta b(F_i), \quad (41)$$

где x_0 определяется уравнением (35).

Как видно из уравнения (41), отклонение потенциала взаимодействия многоатомных ионов от потенциала кулоновского взаимодействия точечных зарядов пропорционально экспериментально определяемым величинам, в том числе величине Δb . Этой же величиной в уравнении (26) определяется различие между полевыми зависимостями токов многоатомных и одноатомных ионов (см. раздел 5.1, рис. 5).

4.5. Полевая фотодесорбционная инфракрасная спектроскопия

В обсуждаемой методике адсорбированные молекулы возбуждаются монохроматическим инфракрасным (ИК) излучением в диапазоне их собственных колебаний. Возбужденные частицы ионизируются путем НПИ в сильном электрическом поле ($\tau_i < \tau_r$), что приводит к увеличению эффективности ионизации (18). Таким образом, новизна предлагаемой методики заключается в установлении связи между током десорбирующихся с поверхности (при наличии сильного электрического поля) ионов и изменяющейся частотой падающего на эту поверхность излучения ИК-диапазона. Поскольку методика является масс-спектрометрической, наблюдение ведется за ионным током, создаваемым ионами с определенной массой, который увеличивается только в том случае, когда падающее излучение возбуждает в адсорбированных молекулах или их фрагментах именно те колебания, которые приводят к десорбции ионов этих частиц. Таким образом, записанный спектр (т.е. зависимость ионного тока от частоты излучения) является десорбционным колебательным спектром адсорбированных молекул и их фрагментов.

Дополнения в схеме установки, необходимые для освещения эмиттера ионов потоком электромагнитного излучения, достаточно просты и должны удовлетворять лишь нескольким очевидным условиям.

В случае использования излучения ИК-диапазона оптимальный угол падения луча света на плоский эмиттер составляет 88° [36]. При цилиндрическом эмиттере важно, чтобы величина этого угла укладывалась в угол сбора десорбирующихся с поверхности ионов, т.е. в апертуру масс-спектрометра. Таким образом, цилиндрический эмиттер можно освещать под прямым углом к электронно-оптической оси источника, поскольку в поле-вом источнике угол сбора ионного пучка равен $\pm 3^\circ$. Для ввода ИК-излучения использовались сапфировые окна, расположенные перпендикулярно электронно-оптической оси полевого источника ионов. Источником излучения являлась лампа накаливания СИРШ-200, которая освещала входную щель монохроматора МДР-23, входящего в комплексную спектральную вычислительную установку — КСВУ-23. Изменения интенсивности ионного тока j на выходе масс-спектрометра записывались с помощью ЭВМ КСВУ на ось ординат графика зависимости $j(\lambda)$. Запись спектра $j(\lambda)$ осуществлялась при развертке по оси абсцисс длин волн λ в диапазонах 1600–2000 нм и 2000–3000 нм с шагом 20 нм.

4.6. Возможность оценки поглощения инфракрасного излучения адсорбированными молекулами

Выведем выражение для изменения ионного тока НПИ ($\alpha \ll 1$) при поглощении ИК-излучения адсорбированными молекулами с целью оценки сечения поглощения излучения σ адсорбированными молекулами.

Поток g , который определяет концентрацию n^* частиц на поверхности, связан с n^* через времена жизни нейтральной и ионной компонент [2]:

$$g = n^* \left(\frac{1}{\tau_i} + \frac{1}{\tau^0} \right).$$

При наличии сильного электрического поля $\tau_i \ll \tau^0$, поэтому

$$g = \frac{n^*}{\tau_i}.$$

При освещении поверхности некоторая часть адсорбированных молекул перейдет в колебательно-возбужденное состояние и десорбируется в виде ионов, ток которых будет определяться степенью НПИ α_n :

$$\Delta j \approx e \Delta g \alpha_n = e \Delta g A_n \exp \frac{\Pi}{k_B T_n},$$

где A_n — отношение статистических сумм ионного и нейтрального состояний частицы, заселенность которых определяется неравновесной температурой T_n .

Величина потока Δg возбужденных частиц пропорциональна концентрации частиц, интенсивности излучения I и величине сечения поглощения излучения σ :

$$\Delta g = n^* I \sigma,$$

где $I = P/Shv$, $h\nu$ — энергия квантов света, P — мощность излучения, S — площадь освещаемой поверхности, попадающая в апертуру масс-спектрометра [37].

Тогда отношение Δj к равновесному току j (фоновый ток без освещения эмиттера) запишется в виде

$$\frac{\Delta j}{j} = \frac{\Delta g}{g} \frac{\alpha_n}{\alpha} = I \sigma \tau_i \exp \left[\frac{\Pi}{k_B T_n} \left(-\frac{\Delta T}{T} \right) \right]. \quad (42)$$

Отношение $A_n/A \sim 1$, поскольку $h\nu > k_B T_n > k_B T$. Отметим также, что в (42) входит τ_i , так как неравновесный ток может наблюдаться только тогда, когда $\tau_i < \tau_r$ (2).

5. Эксперименты и обсуждение результатов

5.1. Определение параметров диссоциативной поверхностной ионизации многоатомных молекул

В качестве объектов при исследовании диссоциативной ионизации в поле на поверхности чистого вольфрама нами [12, 13, 28] были выбраны изученные авторами работ [30, 38] вещества с наиболее низкими значениями потенциалов ионизации радикалов $M-H$. Потенциал ионизации радикалов $M-H$ триэтиламина (ТЭА) составляет 6,9 эВ, а тетраметилдаминометана (ТМД) — 6,1–6,5 эВ [4]. Структурные формулы представлены на рис. 4. Температура нити в опытах, определяемая оптическим

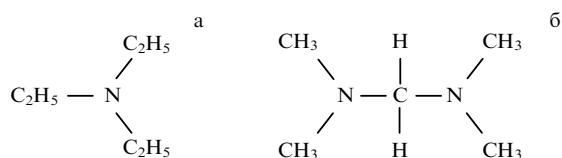


Рис. 4. Структурные формулы (а) триэтиламина (ТЭА) и (б) тетродиметилдиаминометана (ТМД).

микропирометром, изменялась от 1000 до 2000 К. Работа выхода определялась по зависимости $j(T)$ атомов In. Давление остаточных газов составляло $\sim 10^{-9}$ торр, а давление исследуемых газов поддерживалось на уровне 2×10^{-7} торр.

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 масс m в атомных единицах массы. При работе с источниками поверхностной ионизации образуются только однозарядные ионы.

В масс-спектре ТЭА так же, как в [38], наблюдались ионы $(M-H)^+$ с массой $m = 100$ а.е.м. и ионы $(M-CH_3)^+$ с массой $m = 86$ а.е.м. Интенсивность ионов $(M-CH_3)^+$ составляла не более 1 % от основного пика $(M-H)^+$. В спектре наблюдались ионы с массами $m = 72$ и 51,8 а.е.м., образующиеся в результате распада метастабильных ионов $(M-H)^+$ на пути от эмиттера до входа в магнитное поле масс-спектрометра, с интенсивностью тока на два порядка меньшей интенсивности тока ионов $(M-H)^+$. Такое соотношение интенсивностей пиков перечисленных ионов дает основание рассматривать реакцию $M \rightarrow (M-H) + H$ как одноканальную.

Экспериментально исследовались зависимости $j(F)$ при $T = \text{const}$, $j(T)$ при $F_k = \text{const}$, $k = 1, \dots, 5$ и $j(U_d)$ при $T = \text{const}$, $F_n = \text{const}$, $n = 1, \dots, 10$ при постоянных

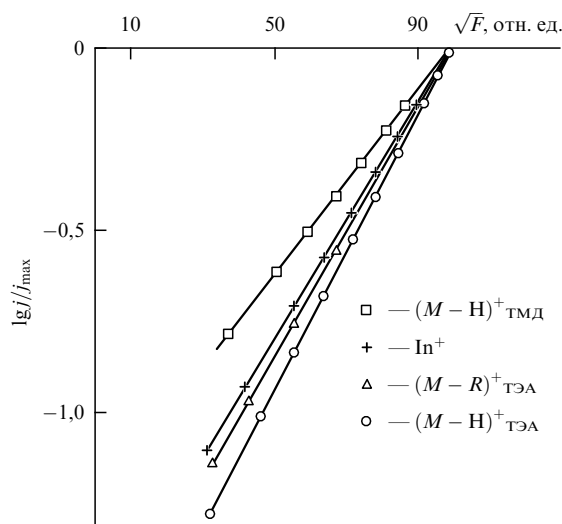


Рис. 5. Зависимости $\lg(j/j_{\max})$ как функции $\sqrt{F}$ для диссоциативных ионов $(M-H)^+$, $(M-R)^+$ молекул (М) ТЭА и ТМД и ионов атомов In при поверхностной ионизации на вольфраме при $T = 1800$ К (H — атом водорода, R — радикал). Здесь $j_{\max}$ — ток ионов при максимальном в опыте значении поля F . Наклон графиков соответствует полевой температуре T_F , которая для ионов In^+ совпадает с температурой поверхности. Температура T_F , превышающая температуру поверхности, наблюдалась только для ионов $(M-H)^+$ ТМД.

потоках на поверхность молекул ТЭА и атомов In и Cs (при одновременном напуске). При всех изменениях F для $M-H$, $M-R$ и In выполнялось соотношение $e(V - \phi - \sqrt{eF}) \gg k_B T$, т.е. $\alpha \ll 1$.

На рисунке 5 приведены зависимости $\lg j/j_{\max} = f(\sqrt{F})$ для ионных токов In^+ , $(M-H)^+$, $(M-CH_3)^+$ ТЭА и $(M-H)^+$ ТМД. Экспериментальные точки в диапазоне полей $2 \times 10^5 - 3 \times 10^6$ В см $^{-1}$ аппроксимируются прямыми. Определенные по угловым коэффициентам из формулы (26) температуры T_F в случаях ионов $(M-H)^+$ и $(M-CH_3)^+$ ТЭА оказались различными и более низкими, чем для In^+ . Температура T_F , определенная из графиков для ионов In^+ , совпадает с пирометрической температурой нити. Температуры T_F для осколочных ионов с массами $m = 51,8$ и 72 а.е.м. совпадают с температурой T_F родительских ионов $(M-H)^+$.

На рисунке 6а приведены зависимости отношений токов $j/j_{\max}$ ионов $(M-H)^+$ от температуры нити T для

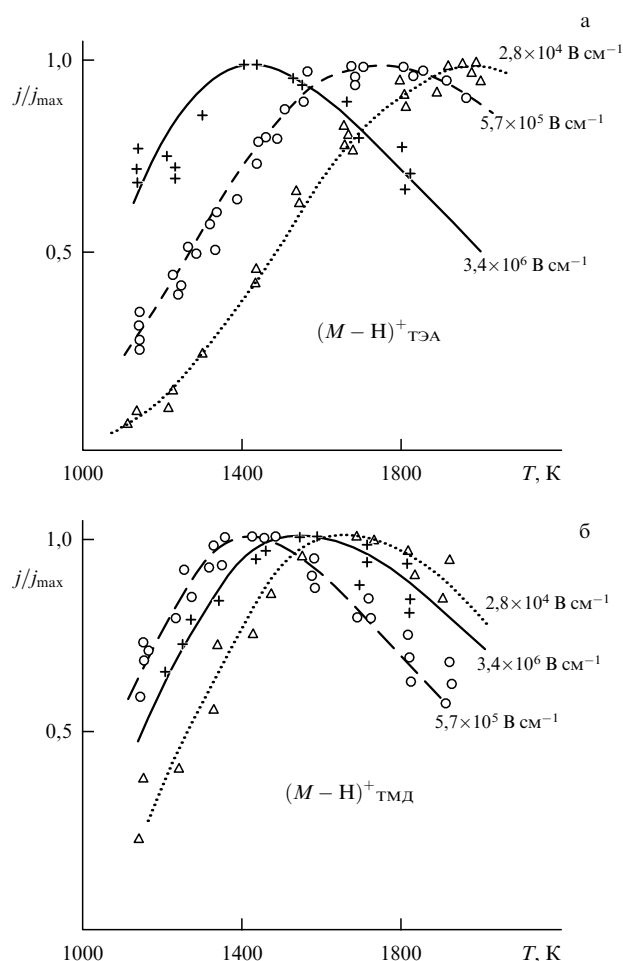


Рис. 6. Температурные зависимости при ПИ на вольфраме токов $(j/j_{\max})(T)$ ионов $(M-H)^+$ ТЭА (а) и $(M-H)^+$ ТМД (б) при $T = 1800$ К и различных значениях поля, указанных на рисунке. Значение $j_{\max}$ соответствует максимальному току ионов. Символами показаны экспериментальные данные. Пунктирные, штриховые и сплошные кривые — расчетные температурные зависимости при указанных значениях поля [12]. Колоколообразные зависимости $(M-H)^+$ ТЭА при возрастании поля F сдвигаются в сторону меньших температур с уменьшением полуширины кривой. Зависимости $(M-H)^+$ ТМД при $F > 10^6$ В см $^{-1}$ при возрастании поля сдвигаются в сторону больших температур с увеличением полуширины кривой.

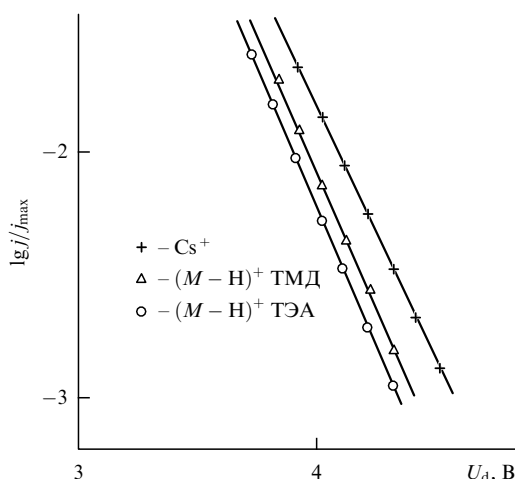


Рис. 7. Прямолинейные участки кривых задержек $\lg(j/j_{\max})(U_d)$ (здесь $j_{\max}$ — ток насыщения при $U_d \rightarrow 0$) для ионов $(M-H)^+$ ТЭА, $(M-H)^+$ ТМД и ионов атомов Cs при ПИ на вольфраме, $T = 1800$ К, $F = 1,7 \times 10^6$ В см $^{-1}$. Температура ионов Cs^+ (T_d), определяемая из наклона графика, равна температуре поверхности.

трех значений F . Зависимости при возрастании T проходят через максимум и смещаются в низкотемпературную область при увеличении F (см. (21)). При этом ширина кривых уменьшается (см. (23)).

На рисунке 7 приведены начальные прямолинейные участки кривых задержек Cs^+ и $(M-H)^+$ ТЭА и $(M-H)^+$ ТМД. Наклон графика $\ln j/j_{\max} = f(U_d)$ для Cs^+ с точностью до приборного множителя соответствует температуре эмиттера. Наклон графика для $(M-H)^+$ ТЭА дает температуру на 130 ± 30 К меньшую, чем температура эмиттера. Кривые задержки измерялись при $F = 1,65 \times 10^6$ В см $^{-1}$ и $T = 1800$ К.

При исследовании ПИ ТМД [12] в масс-спектре наблюдались так же, как и в [30], ионы $(M-H)^+$ с $m = 101$ а.е.м. и ионы $(M-R)^+$ с массой $m = 58$ а.е.м. Интенсивность тока ионов $(M-R)^+$ составляла $\approx 10\%$ от интенсивности основного пика тока ионов $(M-H)^+$. В масс-спектре также наблюдались метастабильные ионы с массой $m = 86$ и $73,2$ а.е.м., интенсивность тока которых не превышала $0,2-0,4\%$ от таковой для исходных ионов $(M-H)^+$. Для ионов $(M-H)^+$ и $(M-R)^+$ выполнялось соотношение $\alpha \ll 1$. Из графика $\lg j/j_{\max} = f(\sqrt{F})$ (см. рис. 5) видно, что определенная из углового коэффициента температура T_F для ионов $(M-H)^+$ ТМД оказалась выше, чем для In^+ . (В случае ионов $(M-R)^+$, не представленном на рисунке, T_F ниже, чем для In^+ .) Температура T_F для метастабильного иона с массой $m = 86$ а.е.м. совпала с температурой родительского иона $(M-H)^+$.

Зависимости $j(T)$ для $(M-H)^+$ (рис. 6б) при возрастании T проходят через максимум и смещаются с увеличением поля до значения $F \sim 2 \times 10^6$ В см $^{-1}$ в низкотемпературную область, а при дальнейшем возрастании поля — в высокотемпературную область. При смещении в низкотемпературную область ширина кривых уменьшается, а при обратном смещении увеличивается.

Начальные прямолинейные участки кривых задержек для $(M-H)^+$ ТМД так же, как и в случае ТЭА, дают температуру T_d на 120 ± 30 К меньшую, чем темпера-

тура эмиттера. Кривые задержек измерялись при $F = 1,65 \times 10^6$ В см $^{-1}$ и $T = 1800$ К (см. рис. 7).

Таким образом, температуры, соответствующие распределению ионов по нормальным скоростям поступательного движения, при $F = 1,65 \times 10^6$ В см $^{-1}$ для $(M-H)^+$ ТЭА и ТМД оказались ниже температуры эмиттера. При таких значениях поля время жизни ионов на поверхности уменьшается приблизительно на порядок, и поэтому функции распределения ионов характеризуют начальные стадии реакции, которые, как отмечалось, описываются неравновесными функциями распределения. Неравновесность функции распределения при реакции диссоциации отражает вступление в реакцию наиболее богатых энергией частиц, вследствие чего функция распределения ионов по энергии обогащается медленными частицами, что и приводит к понижению температуры функции распределения при больших электрических полях.

Релаксация функций распределений ионов $(M-H)^+$ ТЭА экспериментально исследовалась в диапазоне полей от 5×10^4 до 4×10^6 В см $^{-1}$. Особенности кривых, представленных на рис. 8, в окрестности значения $F^* = 2 \times 10^6$ В см $^{-1}$, различия полевых температур T_F ионов $(M-H)^+$ ТЭА и ТМД и особенности смещения $j(T)$ с изменением F связаны с формой потенциальных кривых взаимодействия иона с поверхностью, что будет обсуждаться в разделах 5.5 и 5.6.

На основе приведенных экспериментальных данных по формулам (21), (24), (28) были получены следующие значения параметров: для $M-H$ ТЭА число степеней свободы b при возрастании F от 10^5 до $3,4 \times 10^6$ В см $^{-1}$ изменяется в пределах $b = (12 - 14 - 12) \pm 1$; потенциал ионизации радикала $M-H$ составил $eV_{TЭ} = 6,9 \pm 0,1$ эВ;

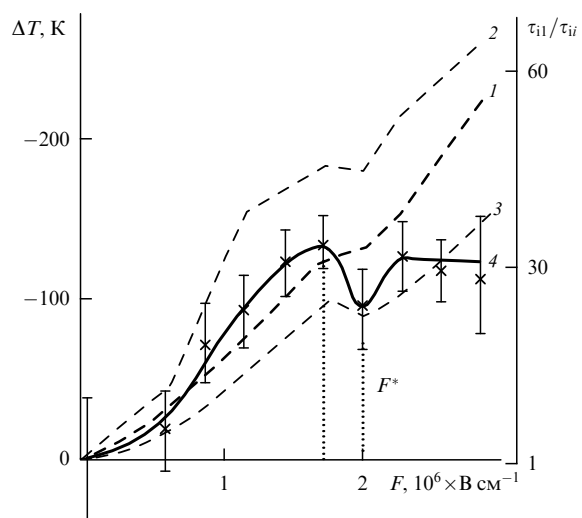


Рис. 8. Зависимости относительного времени жизни τ_{11}/τ_{ii} ионов $(M-H)^+$ ТЭА от величины поля F (правая ось ординат, кривые 1–3) при ПИ на вольфраме ($T = 1800$ К). Кривая 1 — средние значения τ_{11}/τ_{ii} , кривые 2, 3 получены при вариации E и Δb в пределах экспериментальных погрешностей. Кривая 4 — зависимость разности температур $\Delta T = T_d((M-H)^+ \text{ ТЭА}) - T_d(Cs^+)$ от величины поля F (левая ось ординат 4). Температуры $T_d((M-H)^+ \text{ ТЭА})$ и $T_d(Cs^+)$, характеризующие функции распределения этих ионов по энергии, получены из наклонов кривых $j(U_d)$ с помощью метода задерживающих потенциалов. Значение ΔT_n , соответствующее выходу кривой на плато и характеризующее степень неравновесности реакции диссоциации, с поправкой на зависимость от давления равно $\Delta T_n = -35 \pm 15$ К (по графику $\Delta T \sim -120$ К).

энергия активации диссоциации молекул M на поверхности — $E = 0,2 \pm 0,05$ эВ; для $M-H$ ТМД — $b = (16 - 14 - 11) \pm 1$, $E = 0,2 \pm 0,05$ эВ, $eV_{TM} = 6,8 \pm 0,1$ эВ.

Проведем сравнение последнего результата с определенными авторами работ [4, 30] оценками потенциалов ионизации радикалов $M-H$ ТМД, которые составляют $eV \leq 6,5$ эВ при ионизации на проволоках и $eV \leq 6,1$ эВ при ионизации на лентах. В наших экспериментах получено значение отношения токов радикалов $M-H$ ТМД и ТЭА $j_{TM}/j_{TЭ} \sim 10$. Учитывая (5), отношение $j_{TM}/j_{TЭ}$ можно записать в виде

$$\frac{j_{TM}}{j_{TЭ}} = \left(\frac{E}{k_B T} \right)^{b_{TM} - b_{TЭ}} \exp \frac{eV_{TЭ} - eV_{TM}}{k_B T},$$

поскольку энергия активации E для образования радикала $M-H$ для обеих молекул одинакова. Величина рассчитанного по этой формуле отношения $j_{TM}/j_{TЭ}$ при $eV_{TM} = 6,5$ эВ, $T = 1500$ К составляет ~ 120 , а при $eV_{TM} = 6,8$ эВ принимает значение ~ 12 , что лучше соответствует измеренному отношению токов. Поэтому мы считаем, что потенциал ионизации радикала $M-H$ ТМД равен $eV_{TM} = 6,8 \pm 0,1$ эВ.

5.2. Релаксация функций распределений по энергии продуктов диссоциативной поверхностной ионизации

Измерения температур задержек $T_d(M-H)^+$, характеризующих температуры функции распределения иона $(M-H)^+$ ТЭА, при различных F проводились при строго постоянном давлении ТЭА, так как значение $T_d(M-H)^+$ зависело от давления ТЭА в камере. Зависимость ΔT от давления P ТЭА рассматривалась как систематическая ошибка, которая исключалась экстраполяцией $\Delta T_d(P)$ к нулевому давлению для получения истинного значения ΔT .

Как уже отмечалось (см. рис. 7), величины $T_d((M-H)^+)$ оказались меньше, чем $T_d(Cs^+)$, и значение $\Delta T = T_d((M-H)^+) - T_d(Cs^+)$ зависело от величины приложенного поля. На рисунке 8 на левой оси ординат отложены величины ΔT (до экстраполяции по давлению). Экспериментальные значения ΔT отмечены крестиками, а погрешность $\sigma^*(\Delta T)$ показана вертикальными отрезками (величина σ^* соответствует доверительной вероятности 0,9).

На рисунке 8 также представлены вычисленные по формуле (33) зависимости $(\tau_{i1}/\tau_{ii})(F)$ для ионов $(M-H)^+$ ТЭА [39]. Кривая 1 — средние значения E и Δb . Кривыми 2, 3 показана эта же зависимость при вариации E и Δb в пределах экспериментальных погрешностей соответственно $(\Delta b, E + \sigma_1)$ и $(\Delta b - \sigma_2, E)$ [12, 28]. При анализе рис. 8 обращает на себя внимание особенность в окрестности значения $F^* = 2 \times 10^6$ В см⁻¹. В этой точке имеется излом теоретической кривой 1, на кривых 2, 3 наблюдаются локальные минимумы $(\tau_{i1}/\tau_{ii})(F)$. Корреляция кривых 2, 3 с кривой 4 позволяет заключить, что локальное увеличение ΔT (от $\Delta T \approx -130^\circ\text{C}$ до $\Delta T \approx -90^\circ\text{C}$) (кривая 4) при значении $F = F^*$ связано с относительным уменьшением вероятности десорбции ионов с поверхности.

5.3. Степень неравновесности в эндотермических реакциях на поверхности

Различия в поведении экспериментальных зависимостей $\Delta T(F)$ и теоретических зависимостей $(\tau_{i1}/\tau_{ii})(F)$ на-

блюдаются начиная со значения $F = 2,3 \times 10^6$ В см⁻¹. Расчетная кривая продолжает расти, так как, за исключением точки F^* , вероятность эмиссии ионов увеличивается при возрастании F , в то время как экспериментальные точки значений ΔT выходят на насыщение. Это говорит о том, что при насыщении измеряется T_n — температура функции распределения ионов в начальных стадиях реакции, так как в следующие моменты реакции (в отсутствие поля) начинается обмен энергией с поверхностью и разность ΔT уменьшается. Увеличивая приложенное поле, мы настолько уменьшаем время жизни иона, что он покидает поверхность, не успев обменяться с ней энергией, с начальным неравновесным значением T_n . Таким образом, значение $\Delta T_n = T_n - T$ можно считать степенью неравновесности в каталитической эндотермической реакции диссоциации. С учетом поправки на давление [39] $\Delta T_n \approx -35 \pm 15$ К.

5.4. Времена обмена энергией продуктов реакции с поверхностью

Значение $(\tau_{i1}/\tau_{ii})(F)$, соответствующее выходу ΔT на плато, дает представление о времени обмена энергией частицы с поверхностью, или времени установления равновесного распределения для данного иона на поверхности твердого тела. Считая, что изменение $\Delta T(F)$ в целом подчиняется экспоненциальному закону, определим это время $\Delta\tau$ как время достижения такого значения разницы температур, которое в e раз меньше разницы температур в стационарном состоянии ΔT_n , т.е. $\Delta T_e = \Delta T_n [1 - (1/e)]$. Из рисунка 8 видно, что значению ΔT_n соответствует величина $\tau_{i1}/\tau_{in} = 32$, а значению ΔT_e — $\tau_{i1}/\tau_{i2} = 12$. По разности этих величин можно найти время релаксации $\Delta\tau$ (время установления равновесного распределения): $\Delta\tau = \tau_{i2} - \tau_{in} \sim 5 \times 10^{-2} \tau_{i1}$, где τ_{i1} — среднее время жизни на поверхности ионов $(M-H)^+$. Если для оценки порядка величины τ_{i1} воспользоваться величинами теплоты десорбции $I^+ = 1,2 \pm 0,2$ эВ и предэкспоненциального множителя $\lg C = 10,2 \pm 0,9$ эВ (см. (32)), полученными в [4, 40] для радикала $(M-H)^+$ ТЭА на окисленном вольфраме, то получим $\Delta\tau_i \sim 10^{-8} - 10^{-9}$ с.

5.5. Потенциалы взаимодействия многоатомных ионов с поверхностью

На рисунке 9 для ионов $(M-H)^+$ ТЭА и ТМД представлены значения потенциала $U(x_0)$, полученные с помощью вычисления правой части уравнения (41) на основе экспериментальных данных [12] ($\Delta b(F)$, E , db/dF) и значений x_{0i} из уравнения (35), которым они соответствуют. Сплошная часть кривой 1 на рис. 9 проведена через экспериментальные точки для иона $(M-H)^+$ ТЭА. Штриховая часть кривой 1 описывает кулоновский потенциал взаимодействия заряда с проводящей поверхностью. Экспериментальные точки на сплошной части потенциальной кривой дают понижение кривой в интервале x от 8 до 25 Å. Стандартное отклонение рассчитано по формуле переноса ошибок [41] для $\Delta\delta(F_i)$. Дисперсии входящих в $\Delta\delta(F_i)$ величин взяты из экспериментальных данных [12].

Наличие изгиба на кривой 1 может быть объяснено короткодействующим взаимодействием иона $(M-H)^+$ ТЭА с проводящей поверхностью [42], проявляющимся, конечно, помимо кулоновского взаимодействия иона с поверхностью. Обычно потенциальные кривые межмолекулярного взаимодействия удовлетворительно описы-

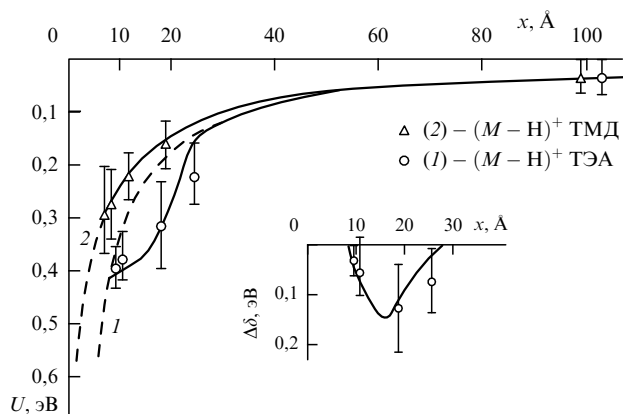


Рис. 9. Потенциальные кривые $U(x)$ взаимодействия многоатомных ионов $(M-H)^+$ ТЭА (сплошная часть кривой 1) и $(M-H)^+$ ТМД (сплошная часть кривой 2) с поверхностью металла. Штриховая часть кривой 1 — кулоновский потенциал взаимодействия заряда с проводящей поверхностью. На вставке приведена кривая поляризационного взаимодействия многоатомного иона с проводящей поверхностью. $\Delta\delta$ — разность значений потенциальной кривой иона $(M-H)^+$ ТЭА (сплошная часть кривой 1) и кулоновского потенциала (штриховая часть кривой 1).

ваются потенциалом 12–6 Леннарда–Джонса [42]. По этой модели координата, при которой потенциальная кривая пересекает ось абсцисс, равна диаметру молекулы, а глубина ямы составляет несколько килокалорий на один моль. Хотя для многоатомной молекулы понятие диаметра является, конечно, условным, диаметр молекулы ТЭА можно оценить в 10 Å.

В нижней части рис. 9 для более наглядного сравнения с модельным потенциалом приведена разность между экспериментальными точками и кулоновской кривой (штриховой частью кривой 1). Кривая $\Delta\delta(x)$ является потенциальной кривой поляризационного взаимодействия многоатомного иона с проводящей поверхностью.

Кривая 2 на рис. 9 является кулоновской кривой, сдвинутой вдоль оси абсцисс относительно кривой 1 на расстояние $x = 7$ Å. Видно, что кривая 2 проходит через экспериментальные точки для иона $(M-H)^+$ ТМД. Причина этого, на наш взгляд, заключается в том, что молекула ТМД содержит два атома азота. Известно, что при адсорбции аминов происходит оттягивание электронной пары атома азота к эмиттеру, что приводит к образованию положительного заряда атома азота [4]. При адсорбции молекулы ТМД второй атом азота может находиться на расстоянии 3–7 Å от поверхности. При исследовании ПИ к эмиттеру всегда прикладывается вытягивающее ионы поле $F \sim 10^5$ В см⁻¹. Такого поля достаточно, чтобы положительный заряд ближайшего к поверхности атома азота перешел на другой атом азота, т.е. положение заряда в адсорбированной молекуле окажется наиболее удаленным от поверхности. По этой причине потенциал взаимодействия иона $(M-H)^+$ ТМД (кривая 2) с поверхностью меньше, чем в случае иона $(M-H)^+$ ТЭА, что объясняет существенно меньшую величину энергии активации десорбции иона $(M-H)^+$ ТМД (порядка 1 эВ) по сравнению с энергией активации десорбции других подобных ионов различных аминов [40]. Интересно, что температура T_F иона $(M-R)^+$ ТМД, содержащего один атом азота (образуется разрывом одной из CH_2-N -связей), меньше температуры поверх-

ности, как и для других органических ионов, в отличие от температуры T_F иона $(M-H)^+$ ТМД, которая больше T .

Поскольку ион $(M-H)^+$ ТМД при десорбции ориентирован преимущественно вдоль вектора поля по связи $N-C-N$, т.е. по своей длине (которая относится к "ширине" иона как $\sim 2:1$), дисперсионное взаимодействие с поверхностью будет ослаблено [42] и поэтому, возможно, не проявляется на потенциальной кривой иона $(M-H)^+$ ТМД.

5.6. Физадсорбированное состояние многоатомных ионов вблизи поверхности металла в ускоряющем ионы электрическом поле

На рисунке 10 приведена потенциальная кривая иона $(M-H)^+$ ТЭА, имеющая два изгиба: при $x \approx 25$ Å и $x \approx 9$ Å. Графическое сложение потенциальной кривой с двумя изгибами и потенциала поля $x F_i$ приводит к набору кривых с двумя максимумами, расположенными на расстояниях 9 и 25 Å от поверхности. При некотором значении поля F^* высоты первого и второго максимума будут равны, т.е. создаются условия для существования иона в физадсорбированном состоянии. Действительно, при поле $F > F^*$ величина второго максимума (при 25 Å) меньше первого (при 9 Å), поэтому движущийся ион должен потерять значительную энергию, чтобы задержаться в яме. При значениях поля $F < F^*$ ситуация с величинами максимумов обратная, поэтому ион будет отражаться от второго максимума, что в том и другом случаях уменьшает вероятность пребывания иона в физадсорбированном состоянии.

Ионы $(M-H)^+$ ТЭА не имеют неспаренных электронов, что делает их подобными молекулам, для которых известно [2], что при наличии на потенциальной кривой их взаимодействия с поверхностью минимума, опреде-

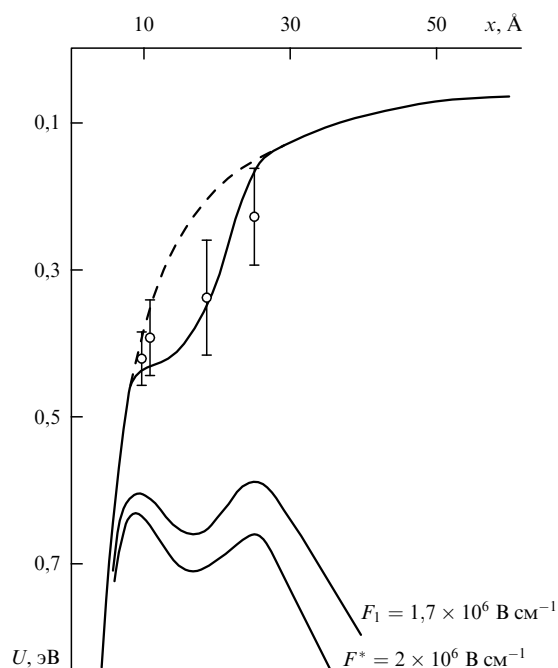


Рис. 10. Часть потенциальной кривой $U(x)$ иона $(M-H)^+$ ТЭА (см. рис. 9). В нижней части рисунка та же потенциальная кривая при двух значениях F_i . При $F^* < F < F_1$ создаются условия для существования многоатомного иона $(M-H)^+$ ТЭА в физадсорбированном состоянии (при равенстве высот первого и второго барьеров).

ляемого ван-дер-ваальсовым взаимодействием, они могут находиться в физадсорбированном состоянии.

Рассмотрим ситуацию, когда поверхность покидают частицы, не полностью аккомодировавшие из-за малого времени жизни на поверхности. Тогда время жизни у поверхности многоатомных ионов, попадающих в физадсорбированное состояние, увеличивается и, следовательно, они могут получить от поверхности дополнительную энергию, т.е. температура их функции распределения возрастает. Таким образом, на зависимости $\Delta T(F)$, характеризующей функцию распределения многоатомных ионов от напряженности поля, должен наблюдаться максимум при некотором значении F^* . Из рисунка 10 видно, что при некотором значении поля, находящемся в интервале между экспериментальными значениями $F_1 = 1,7 \times 10^6$ В см⁻¹ (верхняя кривая) и $F^* = 2 \times 10^6$ В см⁻¹ (нижняя кривая), максимумы кривой $U(F)$ выравниваются. В пределах погрешностей $U(F)$ и величины шага значений поля ($0,3 \times 10^6$ В см⁻¹) можно считать, что величина этого поля соответствует значению $F^* = (2,0 \pm 0,2) \times 10^6$ В см⁻¹ (см. рис. 8), при котором наблюдается локальное увеличение ΔT (от $\Delta T \approx -130^\circ\text{C}$ до $\Delta T \approx -90^\circ\text{C}$) в зависимости температуры функции распределения ионов $(M-H)^+$ ТЭА от поля $\Delta T(F)$.

Таким образом, наличие физадсорбированного состояния для многоатомных ионов вблизи поверхности металла в ускоряющем электрическом поле подтверждается как формой потенциала взаимодействия многоатомных ионов с проводящей поверхностью (см. рис. 10), так и особенностью в зависимости температуры функции распределения этих ионов от поля (см. рис. 8).

Это обстоятельство, а также сдвиг потенциальной кривой иона $(M-H)^+$ ТМД в сторону меньшей энергии взаимодействия с поверхностью, подтвержденный независимыми измерениями [40] малой энергии активации десорбции этого иона, свидетельствуют о вкладе $\delta(x_0, F)$ за счет отклонения зависимости $x_0(F)$ от кулоновской (см. уравнение (35)) в эффект отклонения потенциальных кривых многоатомных ионов от кулоновских кривых, наряду с возможным влиянием поля на адсорбированную молекулу (член $[\delta(x_c, 0) - \delta(x_c, F)]$ в уравнении (36)) (эффект Штарка и/или изменение конформации молекулы под влиянием поля).

5.7. Определение параметров поверхностных многомолекулярных комплексов

Рассмотрим температурную зависимость для ассоциативного иона $(M+H)^+$ этиламина [4], приведенную на рис. 11, описываемую, в принципе, уравнением (6). По известным значениям T_1 и $T_{\max}$ из (29) определим $b^* = 118$, $b^*k_B T_{\max} = 5,85$ эВ. Число атомов в молекуле этиламина $C_2H_5NH_2$ $n = 10$, тогда $s = 3n - 6 = 24$, а $b = 6 - 8$. Потенциал ионизации этиламина $eV = 7,8$ эВ, работа выхода поверхности (окисленный вольфрам) $e\phi = 6,5 - 6,8$ эВ, энергия активации диссоциации $E = 0,2$ эВ [12]. Воспользовавшись этими данными, из (28) можно определить величину E_N , среднее значение которой составило $E_N \sim 0,65$ эВ, и из (29) — среднее число молекул $N = 13 \pm 1$ для многомолекулярного комплекса молекул этиламина.

Рассмотрим температурную зависимость ассоциативного иона $(M+H)^+$ диэтиламина (ДЭА) [4], вид которой также приведен на рис. 11. Для этого случая

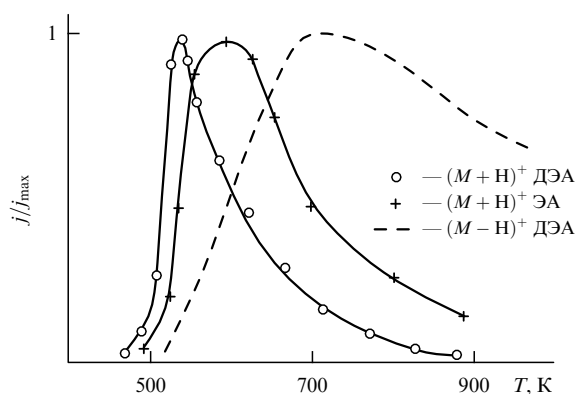


Рис. 11. Температурные зависимости относительного тока $j/j_{\max}$ ионов $(M+H)^+$ диэтиламина (ДЭА) и этиламина (ЭА) при ПИ на окисленном вольфраме. (По данным работы [4].)

$b^* = 217$, $b^*k_B T_{\max} = 10,85$ эВ. Число атомов в молекуле ДЭА $(C_2H_5)_2NH$ $n = 16$, $s = 42$, $b = 13 - 18$ (из-за очень большого значения b^* мы предположили, что число активных степеней свободы данной молекулы превышает величину, установленную эмпирическим правилом), $eV = 7,2$ эВ. Тогда для E_N получим среднюю величину $E_N = 0,8$ эВ, 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 двух рассмотренных случаях числа молекул, образующих многомолекулярный комплекс, практически совпадают между собой и с множителем гексагональной упаковки $6n + 1$ при $n = 2$ (здесь $n = 1, 2, \dots$) [43].

Напомним, что, как показано в разделе 2.6 (см. также [11]), процесс выделения ассоциата $M + H$ из многомолекулярного комплекса при его мономолекулярном распаде происходит по второму порядку реакции. Порядок реакции, который экспериментально был определен для ассоциативных ионов в [4, 32], также оказался равным двум.

5.8. Ионизация энергонасыщенных соединений на поверхности — неравновесная поверхностная ионизация

Нами исследовался [6, 9] процесс гетерогенного распада тримерной перекиси ацетона (ТПА) — $(CH_3)_6(O_2)_3C_3$, структурная формула которой приведена на рис. 12. При распаде взрывчатых веществ наблюдаются электронно-возбужденные состояния продуктов распада

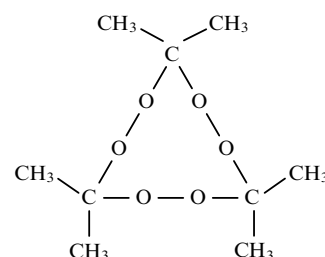


Рис. 12. Структурная формула энергонасыщенного соединения — тримерной перекиси ацетона (ТПА).

(вспышка света) и колебательно-возбужденные состояния (разлет вещества). При распаде ТПА наблюдались ионы с температурой функции распределения, на 500–800 К превышающей температуру поверхности, равную 1200 К [6, 31]. При термическом распаде ТПА в основном должны образовываться кислородсодержащие молекулы и радикалы, потенциалы ионизации которых в среднем составляют 9–11 эВ. В обычных условиях и даже при напряженности электрического поля вблизи эмиттера $F = 10^6$ В см⁻¹ вещества с такими потенциалами не ионизируются на поверхности, поэтому при наличии ионного тока остро встает вопрос об ионизации фоновых веществ с теми же значениями массы, но с более низкими потенциалами ионизации. Так, например, на $m = 58$ а.е.м. можно ожидать молекулярного пика ацетона ($m = 58,0604$ а.е.м.) и фонового иона $(M-\text{CH}_3)^+$ диэтиламина ($m = 58,0842$ а.е.м.) с потенциалами ионизации 9,7 и 7,8 эВ соответственно. Кроме того, одну и ту же массу могут иметь перекисные радикалы с различной комбинацией числа атомов. При такой ситуации необходимо различать ионы с разным атомным составом при одинаковой массе, т.е. иметь возможность анализировать масс-спектры с высоким разрешением.

Напомним, что в экспериментах использовались масс-спектрометры, построенные в лаборатории физической электроники Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН: магнитный секторный статический с разрешением $R = 200$ [13] и магнитно-резонансный высокого разрешения с $R = (2-3) \times 10^4$ [33], снабженные поверхностно-ионизационными источниками ионов и источниками с ионизацией электронным ударом. Эмиттерами служили вольфрамовые ленты и нити. В последнем случае исследовалось влияние электрического поля на ионизацию ТПА. После высокотемпературного прогрева в вакууме эмиттеры окисляли в атмосфере кислорода.

Исследуемые ионы перекисного радикала с $m = 73$ а.е.м. имели небольшой примесный пик в масс-спектре ПИ высокого разрешения (рис. 13). Температура

функции распределения основного пика ионов на 500 К превышала температуру поверхности [31]. Пики при $m = 15$ а.е.м. и $m = 89$ а.е.м. в масс-спектре ПИ высокого разрешения являлись одиночными и идентифицировались с применением методики расчетного репера [33]. Ионы с $m = 15$ а.е.м. имели температуру функции распределения такую же, как ионы с $m = 73$ а.е.м. [6]. Ионы с $m = 89$ а.е.м. ионизировались на поверхности равновесно, т.е. температура функции распределения равнялась температуре поверхности (рис. 14) [6]. Масс-спектры высокого разрешения гарантируют, что температурные зависимости принадлежат не двум различным пикам ионов, как наблюдалось в случае $m = 59$ а.е.м. (рис. 13), а радикалам CH_3 с $m = 15$ а.е.м., $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ с $m = 73$ а.е.м. и $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CCH}_3$ с $m = 89$ а.е.м.

Температурные зависимости токов ионов радикала CH_3 и других радикалов, за исключением температурных зависимостей в случаях $m = 73$ а.е.м. и $m = 89$ а.е.м., являлись возрастающими. Для иона CH_3^+ были определены экспериментальное значение степени ПИ $\alpha_{\text{exp}} \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ [6, 9] и рассчитанная по равновесной теории [2] степень ПИ $\alpha_r = 10^{-13}$. Отношение $\alpha_{\text{exp}}/\alpha_r$ составило величину $10^5 - 10^6$. Вычисленное по (12) отношение α_n/α_r для ионизации радикала CH_3 составило $10^5 - 3 \times 10^5$.

Сопоставление последних величин показывает, что хотя полного совпадения между ними нет, по порядку величин они близки. Это скорее подтверждает, чем опровергает предположение о том, что столь сильное повышение эффективности ПИ в основном определяется колебательным возбуждением адсорбированных молекул за счет энергии, выделяющейся в ходе экзотермической реакции распада молекул ТПА на поверхности. Меньшая величина отношения α_n/α_r скорее всего объясняется тем, что измеренная экспоненциальная температурная зависимость тока иона CH_3^+ , послужившая основанием для привлечения к расчету формулы (12), на самом деле является начальной частью колоколообразной температурной кривой распада многомолекулярного комплекса, которая не укладывается в эксперимен-

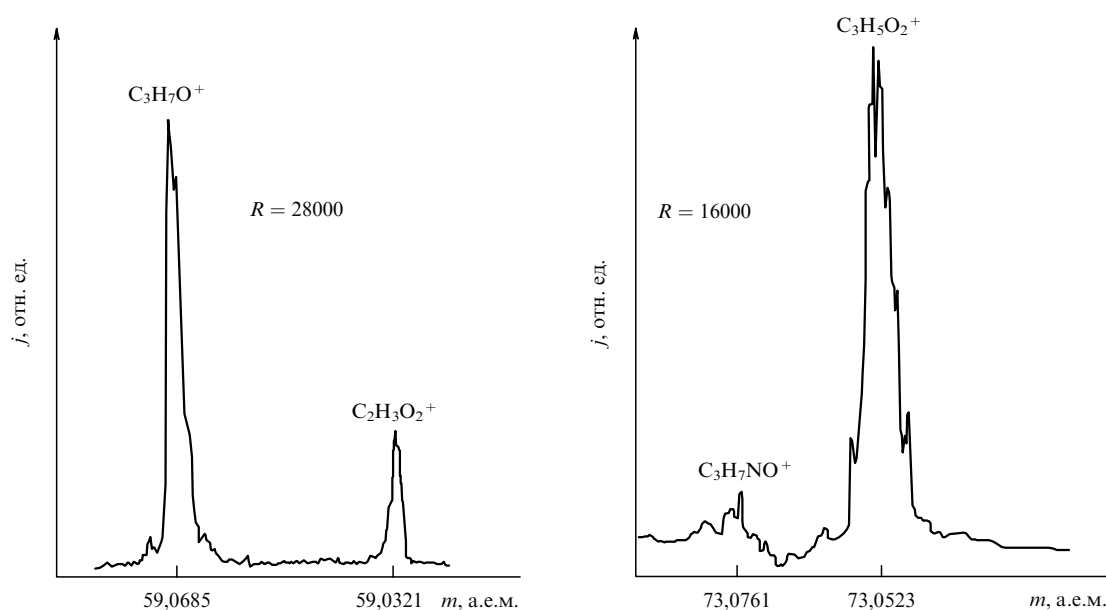


Рис. 13. Масс-спектры высокого разрешения поверхностной ионизации ТПА на окисленном вольфраме при $T = 1000$ К для $m = 59$ а.е.м. и $m = 73$ а.е.м.

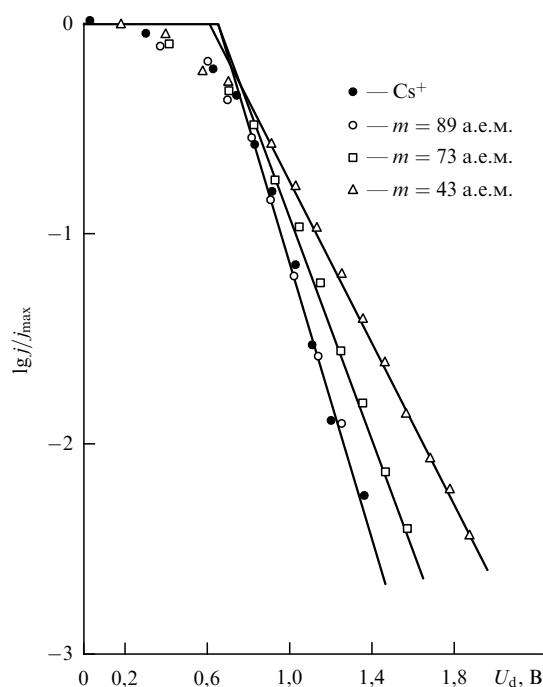


Рис. 14. Кривые задержек $\lg(j/j_{\max})(U_d)$ для ионов фрагментов ТПА и ионов атомов Cs при ПИ на окисленном вольфраме при $T = 1000$ К. Температура ионов $T_d(\text{Cs}^+)$, определенная из наклона прямолинейной части кривой, совпадает с температурой поверхности. Температура $T_d(m = 73 \text{ а.е.м.})$ превышает температуру $T_d(\text{Cs}^+)$ на 500 К, а температура $T_d(m = 43 \text{ а.е.м.})$ превышает $T_d(\text{Cs}^+)$ на 800 К.

тальный температурный диапазон, расчет по которому мог бы дать большее значение α_n .

Температурные зависимости в случаях $m = 73 \text{ а.е.м.}$ и $m = 89 \text{ а.е.м.}$ имели колоколообразную форму (рис. 15) и смещались по оси температур при увеличении напряженности электрического поля в низкотемпературную область, аналогично зависимостям для трудноионизируемых соединений [12]. Это позволило измерить полуширину температурных пиков при $F = 3,4 \times 10^6 \text{ В см}^{-1}$. Измеренная полуширина в обоих случаях составила $\delta T \sim 100\text{--}200^\circ$.

При малой полуширине температурных зависимостей ионных токов (см. раздел 2.5) для описания механизма образования этих ионов привлекаются представления о многомолекулярных комплексах.

При расчете числа молекул в многомолекулярном комплексе, образованном молекулами тримерной перекиси ацетона, надо учитывать, что вычисленное из экспериментальных данных число степеней свободы комплекса обуславливается не суммой степеней свободы рассматриваемого продукта распада (как, например, в случае ассоциативных ионов [18]), а суммой числа степеней свободы молекул перекиси ($m = 222 \text{ а.е.м.}$, $s = 3n - 6 = 93$), отношение которых к числу степеней свободы рассматриваемого продукта ($m = 73 \text{ а.е.м.}$, $s = 36$, $m = 89 \text{ а.е.м.}$, $s = 39$) составляет в среднем $\sim 2,5$.

Приведем данные по молекуле тримерной перекиси ацетона и продуктам реакции распада, по которым можно оценить параметры многомолекулярного комплекса: молекула ТПА $(\text{CH}_3)_6(\text{O}_2)_3\text{C}_3$ — $m = 222 \text{ а.е.м.}$, число атомов $n = 33$, $s = 93$; радикал $(\text{CH}_3\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2$ —

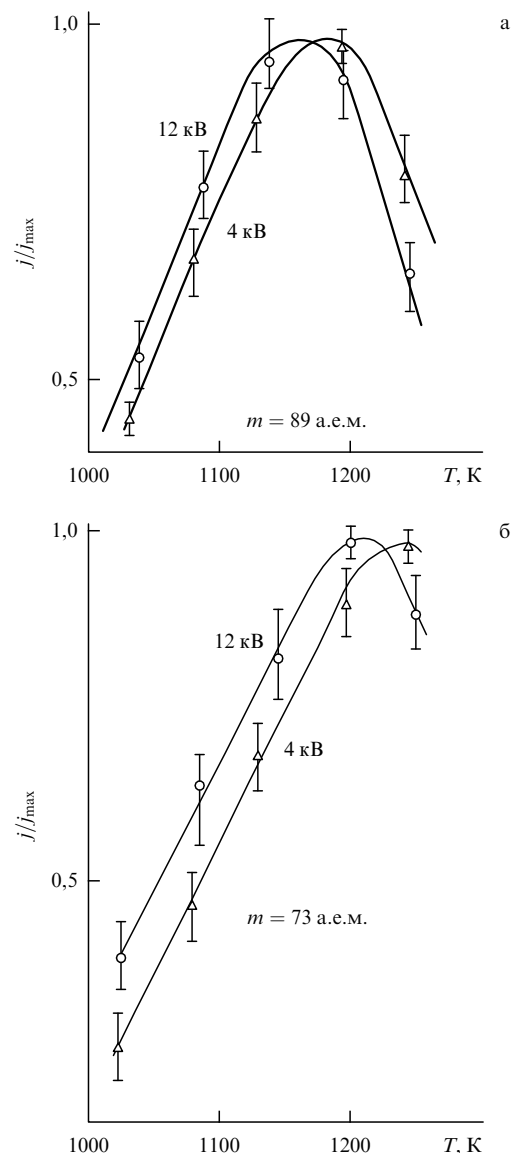


Рис. 15. Температурная зависимость $(j/j_{\max})(T)$ тока ионов фрагментов ТПА с массами $m = 73 \text{ а.е.м.}$ и $m = 89 \text{ а.е.м.}$ при значениях поля $F_1 = 1,1 \times 10^6 \text{ В см}^{-1}$ (4 кВ) и $F_2 = 3,4 \times 10^6 \text{ В см}^{-1}$ (12 кВ) при ПИ на окисленном вольфраме, $T = 1000$ К.

$m = 73 \text{ а.е.м.}$, $n = 14$, $s = 36$, $b = 9\text{--}12$, $\Delta T \sim 500 \text{ К}$; радикал $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CCCH}_3$ — $m = 89 \text{ а.е.м.}$, $n = 15$, $s = 39$, $b = 10\text{--}13$, $\Delta T = 0$.

Функция распределения ионов радикала с $m = 89 \text{ а.е.м.}$ близка к равновесной, поэтому для вычислений интересующих нас параметров этого радикала мы можем обратиться к уравнениям (28), (29). Итак, для радикала с $m = 89 \text{ а.е.м.}$ получим $b^* = 100$, $b^*k_B T_{\max} = 10 \text{ эВ}$.

Если принять для E_N среднее значение $0,7 \text{ эВ}$ [18], определенное при известном потенциале ионизации ассоциативных ионов, то для потенциала ионизации при $m = 89 \text{ а.е.м.}$ получим $eV \sim 8\text{--}9 \text{ эВ}$, что попадает в интервал значений потенциалов ионизации кислородсодержащих радикалов. Для комплекса, который состоял бы из радикалов с $m = 89 \text{ а.е.м.}$, получим $N = 8$, а для комплекса из молекул перекиси — величину $N_{\text{ТПА}} \sim 3$.

Для выяснения влияния величины ΔT на значения параметров многомолекулярного комплекса была рас-

считана температурная зависимость тока иона радикала с $m = 73$ а.е.м. при $\Delta T = 500$ К и при $\Delta T = 0$.

При $\Delta T = 0$ из (28) и (29) получаем $k_B T_{\max} b^* = 6,5$ эВ и $b^* = 61$. Тогда из (28) получим $eV \sim 5-6$ эВ, $N_{\text{ТПА}} \sim 2$. Величина V существенно ниже средних значений потенциалов ионизации для такого класса веществ. Кроме того, радикал с таким потенциалом ионизации является легкоионизируемым ($e\phi = 6,6$ эВ), и, следовательно, величина ионного тока радикала не должна зависеть от величины поля, что противоречит результатам эксперимента.

Расчеты с использованием (30) и (31) при $\Delta T = 500$ К дают $k_B T_{\text{н}}^{\max} b_n^* = 19$ эВ, $b_n^* = 130$. Тогда из (30) получим $eV \sim 10-11$ эВ, $N_{\text{ТПА}} \sim 3$, что лучше согласуется с известными данными. Из приведенных значений видно, что при увеличении внутренней энергии частиц ($\Delta T > 0$) в процесс диссоциации вступает все большее число степеней свободы частицы, что кажется вполне естественным.

Совпадение значений $N_{\text{ТПА}}$ 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 (сконструированная) формула (19) для плотности тока ионов радикалов, ионизирующихся по механизму НПИ, по крайней мере качественно отражает сложные процессы образования и распада многомолекулярных комплексов в неравновесных условиях. Полученная нами величина $N_{\text{ТПА}}$ является также важной для объяснения результатов экспериментов по наблюдению собственного оптического излучения, сопровождающего гетерогенный распад перекиси в электрическом поле, чему посвящен раздел 5.9.

5.9. Оптическое излучение и ионизация атомов водорода при неравновесной поверхностной ионизации в электрическом поле

Эксперименты по обнаружению и исследованию оптического излучения при распаде ТПА в электриче-

ском поле проводились при комнатной температуре эмиттера, входящего в состав полевого поверхностно-ионизационного источника ионов оптико-масс-спектрометрической установки [44]. В качестве эмиттера использовалась окисленная вольфрамовая нить диаметром 10 мкм, изображение которой фокусировалось на входную щель оптического спектрометра МДР-23, входящего в состав универсального вычислительного спектрального комплекса КСВУ-23. Давление паров ТПА составляло $\sim 10^{-5}$ торр при парциальных давлениях остаточных газов на уровне 10^{-8} торр. Измерения проводились в диапазоне длин волн 4000–7000 Å. Было обнаружено пять атомных эмиссионных линий, две из которых являлись дублетом Na, содержащегося в материале эмиттера в качестве примеси. Три остальные были идентифицированы как линии H_α , H_β , H_γ бальмеровской серии атома водорода (рис. 16).

Для излучения полной бальмеровской серии атом водорода должен быть возбужден до энергии 13,3 эВ. Распад одной молекулы перекиси ацетона сопровождается выделением энергии 135,4 ккал моль $^{-1}$ ($\sim 6,7$ эВ), что недостаточно для возбуждения H. С другой стороны, атом водорода сможет возбудиться, если энергия выделяется тремя молекулами перекиси, т.е. в случае распада многомолекулярного комплекса. Однако бальмеровские линии не выделяются на уровне фона, если электрическое поле вблизи эмиттера мало, $F \sim (1-3) \times 10^5$ В см $^{-1}$ (ускоряющий ионы потенциал 0,5–1 кВ). Линии появляются, лишь когда потенциал достигает значения в 7 кВ, и их интенсивность возрастает в 3–4 раза при повышении потенциала до 13 кВ ($F \sim 4 \times 10^6$ В см $^{-1}$).

Аналогичная ситуация наблюдается и для ионного пика H^+ при температуре эмиттера 1000 К ($m = 1$ а.е.м., потенциал ионизации атома H 13,6 эВ), который появляется при ускоряющем потенциале 6–7 кВ и возрастает в 10–15 раз при 15 кВ. Поскольку при этом отсутствуют ионные пики H_2O и OH (с относительно низкими потенциалами ионизации — 12,6 и 13,2 эВ, соответственно), очевидно, что атом водорода ионизи-

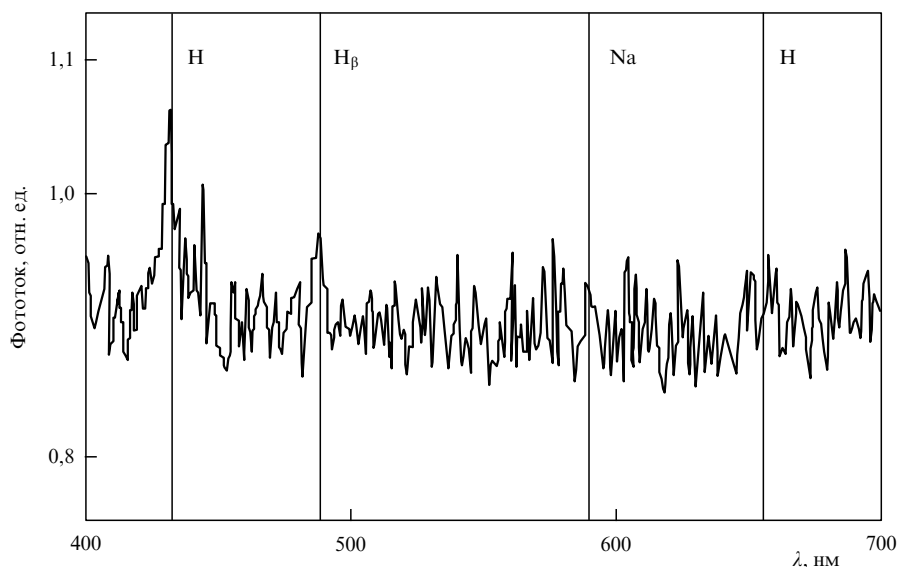


Рис. 16. Спектр излучения при распаде ТПА на поверхности окисленного вольфрама при $T = 300$ К и электрическом поле на поверхности эмиттера $F \sim 4 \times 10^6$ В см $^{-1}$. Вертикальные прямые — табличные значения бальмеровской серии атома водорода (H_α , H_β , H_γ) и дублета Na (из-за большой ширины щелей монохроматора дублет Na не разрешается).

руется не по механизму полевого испарения, а по механизму ПИ из электронно-возбужденного состояния. Однако при таком возбуждении атом Н является легкоионизируемым элементом и его ионный ток не должен возрастать при увеличении поля. Подобная независимость от поля тока ионов, образовавшихся из электронно-возбужденной молекулы, наблюдалась нами в экспериментальном исследовании ПИ молекул антрацена при поглощении ими света ультрафиолетового (УФ) лазера на N_2 , частота излучения которого совпадала с частотой первого электронно-возбужденного уровня молекулы [45].

Возможное объяснение эффекта роста с полем интенсивности излучения и ионного тока атома водорода заключается в том, что происходит смещение константы равновесия в сторону более интенсивного распада перекиси (увеличения скорости реакции) вследствие вывода из реакции продуктов разложения [10] через ионный канал, поскольку при таком возрастании поля ионные токи увеличиваются на 2–3 порядка.

Таким образом, наличие излучения и ионного тока атомов водорода при гетерогенном разложении перекиси антрацена является косвенным доказательством образования молекулами перекиси многомолекулярных поверхностных комплексов.

Положения центров экспериментальных пиков, трактуемых как линии H_α , H_β , H_γ , с точностью 2–5 Å 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 состоянии. Центр атома водорода в состоянии $n = 5$ должен располагаться на расстоянии 12–13 Å от поверхности, т.е. на расстоянии, равном радиусу возбужденной оболочки. Атомы Н, десорбирующиеся со средней скоростью, соответствующей температуре поверхности ($T = 300$ К), за время порядка 10^{-13} с (время жизни электронно-возбужденных состояний на окисленном вольфраме [46]) пройдут расстояние в 4 Å и окажутся в ситуации, когда обмен электрона с поверхностью окисленного вольфрама станет уже маловероятным, поскольку при большем расстоянии прозрачность барьера для электрона мала. Возбужденные атомы, не ионизируясь, продолжат движение от поверхности, излучая свет в течение времени жизни своего возбужденного состояния. Если для оценок принять за среднее время жизни величину 4×10^{-8} с [46], то атомы в среднем пройдут расстояние в 60–70 мкм, на котором напряженность электрического поля составит величину $F \sim 3 \times 10^5$ В см $^{-1}$, которая меньше квантовой критической напряженности электрического поля автоионизации $F_0 \sim 10^6$ В см $^{-1}$ возбужденного атома Н с $n = 5$ [47].

Действительно, результаты расчета штарковского уширения $\Delta(H)$ линий H_α , H_β , H_γ , проведенного согласно [48], учитывающего эффекты квадратичного и кубического эффектов Штарка в водороде, при сравнении с экспериментальным уширением этих линий (см. рис. 16) показывают, что возбужденные атомы Н излучают свет при значении поля $F \sim 3 \times 10^5$ В см $^{-1}$ (рис. 17).

Возбужденные атомы, которым не хватает тепловой энергии для десорбции, ионизируются по механизму

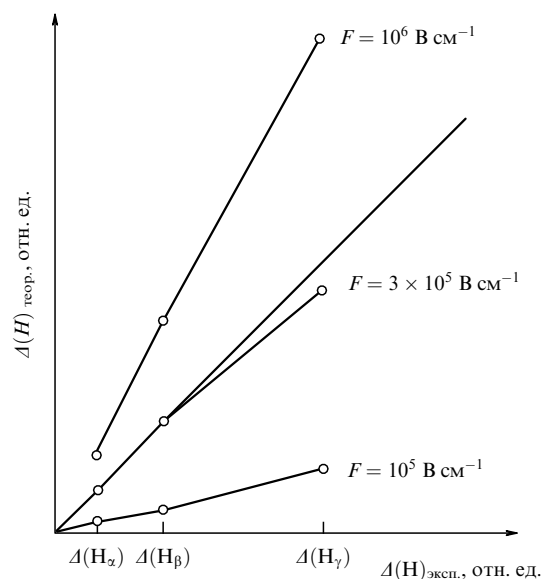


Рис. 17. Сравнение теоретических и экспериментальных значений уширений Δ линий бальмеровской серии атома водорода $\Delta(H_\alpha)$, $\Delta(H_\beta)$, $\Delta(H_\gamma)$ в электрических полях. На оси абсцисс отложены экспериментальные величины. По оси ординат на координатах опытных значений $\Delta(H_\alpha)$, $\Delta(H_\beta)$, $\Delta(H_\gamma)$ отложены соответствующие им теоретические величины уширений при различных полях F_i . Точки в окрестности прямой, проходящей через начало координат под углом в 45° , соответствуют полю, при котором опытные и теоретические величины совпадают.

поверхностной ионизации, как легкоионизируемые соединения.

Необычность обнаруженного явления собственного излучения адсорбированных атомов при гетерогенном распаде ТПА заключается в том, что в газовой фазе маловероятно образование электронно-возбужденных частиц второго и тем более третьего поколения [7], т.е. здесь проявляется уникальное свойство поверхности — способствовать взаимодействию находящихся на ней компонентов.

Обнаруженное явление излучения бальмеровской серии адсорбированными атомами водорода имеет интересный астрофизический аспект. В процессе образования молекул из свободных атомов в газопылевых космических облаках на поверхности пылинок возникает атомно-молекулярный конденсат с большой внутренней энергией (накопленной при криогенной адсорбции) [49], который при распаде может передавать энергию адсорбированным атомам водорода. Следовательно, наблюдаемое астрофизиками излучение водородных линий может быть, в принципе, обусловлено излучением с поверхности пылинок, а не только межзвездной газовой средой на луче зрения.

5.10. Неравновесная поверхностная ионизация при внешнем возбуждении колебательных состояний адсорбата (полевая фотодесорбционная инфракрасная спектроскопия)

Адекватность описания экспоненциального увеличения эмиссии ионов из колебательно-возбужденного состояния адсорбата позволила предположить, что поглощение адсорбированными молекулами излучения в диапазоне их собственных колебательных полос приведет к увели-

чению эмиссии ионов по механизму НПИ. Проведенные эксперименты стали основой для развития новой методики — полевой фотодесорбционной ИК-спектроскопии [43].

Напомним, что предлагаемая методика устанавливает связь между током десорбирующихся с поверхности (при наличии сильного электрического поля) ионов и изменяющейся частотой падающего на эту поверхность излучения ИК-диапазона, соответствующего собственным колебаниям адсорбированных молекул. Таким образом, записанный спектр (т.е. зависимость ионного тока от частоты излучения) является десорбционным колебательным спектром адсорбированных молекул и их фрагментов.

Эмиттером ионов являлась окисленная вольфрамовая нить диаметром 5 мкм. Напряженность электрического поля вблизи эмиттера могла изменяться от 10^5 до 8×10^6 В см $^{-1}$ в режиме гладкой нити и до 10^8 В см $^{-1}$ при росте чешуек из окислов вольфрама [50]. Давление в камере по остаточным газам составляло 10^{-9} торр. Давление воды, десорбционный спектр которой исследовался, устанавливалось на уровне $(1-2) \times 10^{-6}$ торр. Температура эмиттера в опытах составляла 350–400 К. Запись спектра (скан) осуществлялась при развертке по оси абсцисс длин волн в диапазонах 1600–2000 нм и 2000–3000 нм с шагом 20 нм. В каждом из указанных диапазонов спектра записывался фоновый скан (без освещения эмиттера), затем скан при освещении эмиттера. Рабочим сканом являлась разность второго и первого сканов. Статистика в каждом диапазоне составляла 110 и 80 рабочих сканов соответственно.

На рисунке 18 приведены два спектра: 66 рабочих сканов (рис. 18а) [51] и 110 рабочих сканов (рис. 18б) [44] ионного тока для H_2O^+ ($m = 18$ а.е.м.) при развертке излучения по длинам волн в диапазоне 1,6–2 мкм. Превышение тока над среднеквадратичным отклонением значений фонового тока наблюдалось при $\lambda = 1,91-1,95$ мкм. Ближайшими к этим длинам волн являются составные длины волн, соответствующие собственным частотам молекул воды, $(\nu_1 + \nu_2)^{-1} = 1,91$ мкм и $(\nu_2 + \nu_3)^{-1} = 1,88$ мкм. Здесь использованы обозначения для нор-

мальных параллельных колебаний: скелетного $(\nu_1)^{-1} = 2,73$ мкм, деформационного $(\nu_2)^{-1} = 6,27$ мкм и перпендикулярного скелетного колебания $(\nu_3)^{-1} = 2,66$ мкм [52].

Колебания с составной частотой $\nu_2 + \nu_3$ так же, как и с основной частотой ν_3 , на поверхности не возбуждаются, если ось симметрии адсорбированной молекулы воды расположена перпендикулярно поверхности (такое положение молекул воды, особенно в электрическом поле, наиболее вероятно). Диполи, расположенные параллельно поверхности, не возбуждаются, поскольку соответствующая компонента в падающем на металлическую поверхность излучении равна нулю [43]. Таким образом, наблюдаемую полосу можно отнести к колебаниям с составной частотой $\nu_1 + \nu_2$. Ширина полосы в десорбционном спектре ~ 100 см $^{-1}$, что соответствует ширине полосы отдельной молекулы. Это означает, что адсорбированные молекулы не имеют между собой водородных связей, т.е. не образуют пленку воды на поверхности [53]. Смещение полосы поглощения на 130 см $^{-1}$ свидетельствует о наличии химического сдвига, перекрывающего дипольное взаимодействие адсорбированных молекул [43].

Несколько слов о возможном проявлении полосы скелетных колебаний ν_1 . При анализе спектров в диапазоне 2–3 мкм не было обнаружено статистически достоверных всплесков ионного тока. Тем не менее наблюдалось изменение формы шумовой дорожки, в частности, уменьшение числа переходов шумовой линии через нуль в 2–3 раза в области $\lambda = 2,7$ мкм.

Учитывая, что полоса, соответствующая частоте ν_1 , менее интенсивна, чем полоса, соответствующая ν_2 [52], можно сделать вывод о том, что молекулы воды с наибольшей вероятностью десорбируются с поверхности, совершая деформационные колебания. Можно также предположить, что молекулы воды адсорбированы на поверхности атомами кислорода. Последнее следует из близости частот деформационных колебаний адсорбированной и свободной молекулы: эти частоты определяются движением атомов водорода навстречу друг другу, которое остается свободным при адсорбции

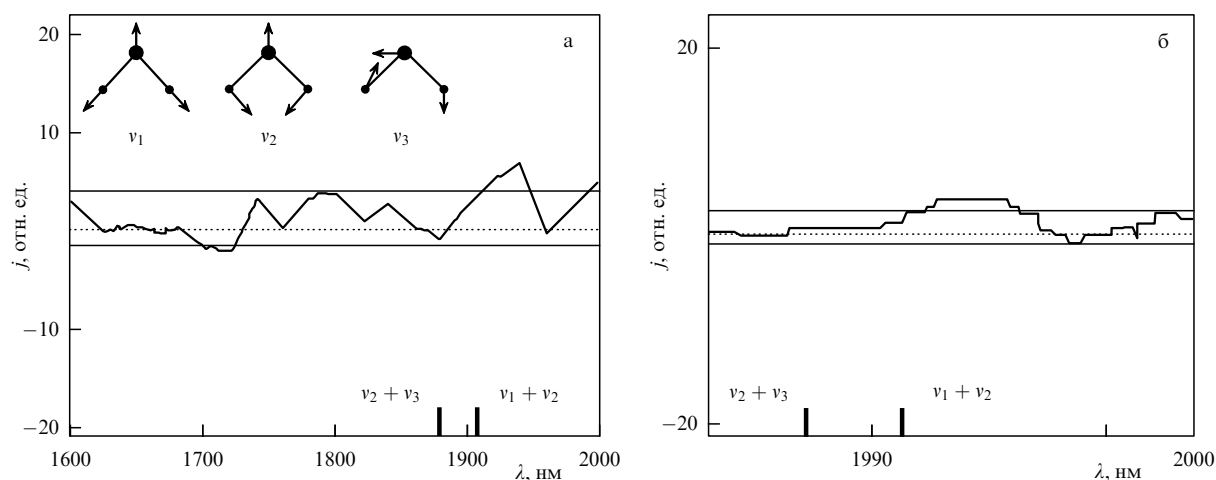


Рис. 18. Спектральные зависимости тока $j(\lambda)$ десорбирующихся ионов H_2O^+ в сильном электрическом поле ($F \sim 10^8$ В см $^{-1}$) при облучении молекул воды, адсорбированных на окисленном вольфраме при $T = 350$ К, ИК-излучением ближнего диапазона: (а) статистика 66 сканов, (б) статистика 110 сканов. Масштабы осей ординат рис. (а) и (б) одинаковые. Горизонтальными прямыми показана средняя квадратичная погрешность.

молекулы атомов кислорода. Из отсутствия полос поглощения с перпендикулярными колебаниями ν_3 следует, что ось симметрии молекулы расположена перпендикулярно поверхности.

5.11. Сечение поглощения инфракрасного излучения адсорбированными молекулами

К сожалению, не все из экспериментально измеряемых величин, входящих в (42), были определены в наших опытах. Так, например, мы не смогли измерить величину ΔT методом задержки из-за малых значений тока Δj .

Потенциал ионизации молекул воды брался из таблиц: $eV = 12,6$ эВ. По значению равновесного тока j оценивалась величина $F \sim 10^8$ В см⁻¹. Значение $e\varphi$, которое определялось по температурным зависимостям ионов висмута, равнялось $e\varphi = 6,7 \pm 0,05$ эВ. Интенсивность излучения $I \sim 10^{18}$ фотонов на 1 см² за 1 с оценивалась исходя из электрической мощности излучателя, его температуры с поправкой на спектр излучения черного тела и с учетом относительного отверстия монохроматора. Величину τ_i можно оценить, принимая во внимание следующее обстоятельство: экспериментально установленный факт приближения распределения возбужденных ионов по скоростям поступательного движения к максвелловскому говорит о том, что при ионизации возбужденных молекул мы имеем дело не с вертикальными, а с адиабатическими переходами. Другими словами, после поглощения квантов ИК-излучения и последующей ионизации успевает произойти стохастизация поглощенной частицей энергии по степеням ее свободы, в том числе поступательным. Для реализации этого ионы должны совершить хотя бы несколько колебаний, т.е. τ_i не может быть меньше, чем $10^{-12} - 10^{-13}$ с.

В качестве значения Δj выбиралась величина превышения тока над среднеквадратичным отклонением от среднего значения тока в рабочем скане. Таким образом, считалось, что разброс значений тока j в целом соответствует нормальному распределению, а отклонение величин тока от этого распределения на уровне доверительной вероятности 0,67 определяется систематическим фактором: в нашем случае проявлением колебательного возбуждения ионов. Величина экспоненты в (42) была оценена в пределах изменения $\Delta T \sim 10 - 50$ К. При этих допущениях и экспериментальном значении $\Delta j/j \sim 10^{-3}$ величина сечения процесса, вычисленная по (42), изменяется в диапазоне $10^{-11} - 10^{-12}$ см². Столь высокие значения сечений σ по сравнению с соответствующими сечениями для газовой фазы при различных процессах для адсорбированных молекул уже отмечались в нескольких экспериментальных работах [54, 55], но пока не получили теоретического объяснения.

5.12. Отношения статистических сумм нейтрального и ионного состояний многоатомной молекулы

В этом разделе описывается измерение величины отношения статистических сумм нейтральных и ионных состояний многоатомных молекул [56]. Знание этих сумм представляет самостоятельный интерес, но, поскольку они практически не поддаются теоретическому расчету, их отношение априори полагалось равным единице [4].

В опытах изучалась полевая ПИ антрацена, который образует молекулярный ион, и висмута в электрических полях напряженностью от 9×10^5 до $4,5 \times 10^6$ В см⁻¹.

Зависимость плотности токов $j(T, F)$ молекулярных ионов на начальных участках температурных зависимостей и ионов атомов описывается классическим выражением [2]

$$j = \frac{eg}{1 + (Q^0/Q^+) \exp \left\{ [e(V - \varphi - \sqrt{eF})]/k_B T \right\}}. \quad (43)$$

Полные статистические суммы для многоатомных частиц можно представить как произведение статистических сумм по каждому виду движений [57]: $Q = Q_n Q_{\text{вр}} Q_k Q_z$, где Q_n , $Q_{\text{вр}}$, Q_k , Q_z — статистические суммы соответственно поступательного, вращательного, колебательного и электронного состояний частицы. Отношение статистических сумм нейтрального и ионного состояний многоатомных частиц можно представить в виде

$$\frac{Q^0}{Q^+} = \frac{Q_n^0 Q_z^0}{Q_n^+ Q_z^+}. \quad (44)$$

Отношение Q_n^0/Q_n^+ принято равным единице, так как массы иона и нейтральной частицы практически равны, а поскольку при ионизации конформация молекулы антрацена не изменяется, отношение $Q_{\text{вр}}^0/Q_{\text{вр}}^+$ также равно единице. Изучение зависимости $j(F)$ при известных значениях V , φ и $F = \text{const}$, $T = \text{const}$ позволяет определить величину Q^0/Q^+ .

В опытах в качестве эмиттера использовалась окисленная вольфрамовая нить диаметром 10 мкм. Температура эмиттера составляла 1100 ± 20 К. Давление паров антрацена равнялось 2×10^{-7} торр. Работа выхода эмиттера, которая определялась по температурной зависимости тока ионов Вi при минимальной напряженности поля, составляла $6,57 \pm 0,05$ эВ. На рисунке 19 представлены зависимости токов ионов Вi (точки на кривой 1) и антрацена (точки на кривой 2) от напряженности электрического поля. Сплошная кривая 1 — результат численного расчета по формуле (43) для Вi при следующих параметрах: $T = 1100$ К, $e\varphi = 6,6$ эВ, $eV = 7,286$ эВ.

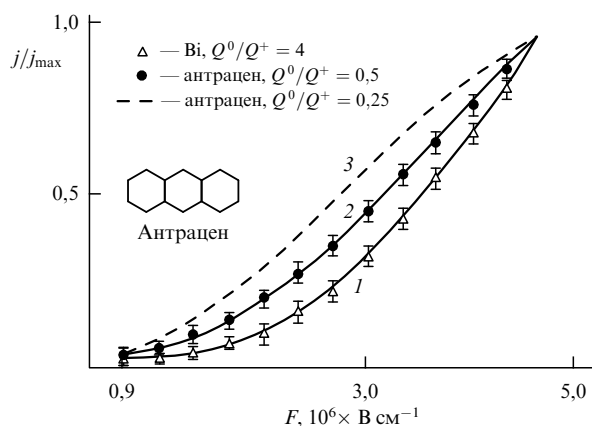


Рис. 19. Полевые зависимости относительных токов $(j/j_{\text{max}})(F)$ ионов атомов Вi и молекулярных ионов антрацена ($\text{C}_{14}\text{H}_{10}^+$) при ПИ на окисленном вольфраме, $T = 1100$ К. Штриховая кривая — теоретический расчет в предположении величины отношения статистических сумм нейтрального и ионного состояний антрацена $Q^0/Q^+ = 0,25$.

Отношение статистических сумм Q^0/Q^+ для Вi принималось равным 4, так как основное состояние атома Вi — $^4S_{3/2}$ [58] (орбитальное квантовое число $L = 0$, полный спин $\rho = 3/2$, полный момент $J = 3/2$). Поскольку $L = 0$, то тонкого расщепления нет, но уровень вырожден по направлению полного момента J . Степень вырождения $2J + 1$ равна 4, таким образом, мультиплетность основного состояния атома висмута также равна 4. Энергия перехода в первое возбужденное состояние составляет 4 эВ, следовательно, вероятность его термического возбуждения практически равна нулю. Мультиплетность иона Вi равна 1, поскольку основное состояние иона — 3P_0 ($L = 1$, $\rho = 1$, $J = 0$). В данном случае имеет место тонкое расщепление уровней, кратность которого равна 3 ($2L + 1$ либо $2\rho + 1$).

Таким образом, возникают три уровня, различающиеся значением полного момента J , — это уровни с $J = 2, 1, 0$. В основном состоянии иона $J = 0$, энергия возбуждения для перехода из этого состояния в ближайшее ($J = 1$) составляет 1,65 эВ [58]. Вероятность его заселения при температуре 1100 К составляет величину порядка 10^{-7} , поэтому в статистической сумме ее можно не учитывать. Вырождения по направлению момента нет, так как $J = 0$, следовательно, отношение статистических сумм для висмута $Q^0/Q^+ = 4$.

Из рисунка 19 видно хорошее согласование теоретической кривой с экспериментальными результатами. Отметим, что для лучшего совпадения теоретической кривой с экспериментальными точками значение работы выхода варьировалось в пределах ошибки измерения ϕ при фиксированном значении Q^0/Q^+ . В результате было получено значение $e\phi = 6,60 \pm 0,2$ эВ. Кривая 2 — результат численного расчета ионного тока антрацена со следующими параметрами: $T = 1100$ К, $eV = 7,38$ эВ [59], $e\phi = 6,60$ эВ. Отношение статистических сумм варьировалось с целью получения наилучшего совпадения теоретической кривой с экспериментальными точками. В результате наилучшее совпадение было получено при $Q^0/Q^+ = 0,50 \pm 0,04$. Кривая 3, рассчитанная для антрацена при отношении статистических сумм 1/4, показывает чувствительность методики определения отношения статистических сумм. Отношение (44) состоит из двух сомножителей — отношения статистических сумм электронных состояний и отношения статистических сумм колебательных состояний нейтральной частицы и иона.

В работе [60] показано, что все орбитали молекулы антрацена целиком заполнены, мультиплетность основного состояния равна 1. Там же показано, что на верхней орбитали молекулы антрацена находятся два электрона, поэтому изъятие одного из них приводит к ионному состоянию со спином $\rho = 1/2$ и мультиплетностью $2\rho + 1 = 2$, а так как к многоатомным молекулам не применим закон сохранения орбитального момента, мультиплетность ионного состояния будет определяться только спиновой мультиплетностью, поэтому отношение $Q^0/Q^+ = 1/2$, что совпадает с экспериментальным результатом. Что касается колебательного спектра, то для иона нафталина (гомолога антрацена) показано [61], что колебательные частоты иона по сравнению с таковыми нейтральной молекулы уменьшаются. Отношение колебательных статистических сумм молекулы и иона нафталина, оцененные нами по данным работы [61], близко к единице (0,85). Поскольку отношение Q^0/Q^+

для антрацена равно 1/2, можно заключить, что колебательные спектры иона и нейтральной молекулы в данном случае совпадают.

Такой результат позволяет предположить, что для радикалов отношение статистических сумм нейтральных частиц и ионов должно быть близким к двум, если их колебательные статистические суммы одинаковы, как в случае антрацена, поскольку радикалы имеют неспаренный электрон, т.е. мультиплетность электронного состояния радикала равна двум, а его иона — единице.

6. Заключение

Введено, в дополнение к понятию ПИ, понятие "неравновесная поверхностная ионизация", в рамках которого рассматривается десорбция многоатомных ионов из колебательно-возбужденных и колебательно-деактивированных относительно состояний, определяемых температурой поверхности. Для количественного описания процесса выполнен статистический вывод степени НПИ. Полученные аналитические выражения для зависимостей потока ионов от поля, температуры функции распределения ионов по энергии и температуры поверхности позволяют рассчитывать величины ионных токов продуктов экзо- и эндотермических гетерогенных реакций распада. Рассчитанные величины токов ионов удовлетворительно совпадают с экспериментальными результатами.

Предсказано (как следствие теории НПИ в электрическом поле) и экспериментально подтверждено увеличение тока ионов адсорбированных молекул при резонансном поглощении ими ИК-излучения в диапазоне частот собственных колебаний молекул. По экспериментальным данным определен вид колебаний, ответственных за десорбцию ионов воды с поверхности. На основе выражения для степени НПИ оценена величина сечения поглощения излучения адсорбированными молекулами.

Проведенное в рамках формализма ПИ сопоставление результатов анализа кинетики мономолекулярных реакций на поверхности, результатов статистических теорий и экспериментальных данных привело к выводу о неравновесном характере процессов мономолекулярных распадов на поверхности. Полученные аналитические выражения для ПИ с неравновесными функциями распределения позволили численно определить следующие параметры гетерогенных реакций: а) энергию активации диссоциации молекул на поверхности; б) число эффективных степеней свободы молекулы; в) потенциалы ионизации радикалов; г) время обмена энергией с поверхностью продуктов мономолекулярных реакций распада; д) степень неравновесности реакций — разность температур функции распределения ионов, родившихся на начальных стадиях реакции, и температуры поверхности.

В результате анализа потенциальных кривых было выявлено поляризационное взаимодействие между многоатомными ионами и поверхностью металла, а также перетекание заряда между одноименными атомами многоатомных ионов вдоль силовых линий электрического поля. Получены потенциальные кривые поляризационного взаимодействия многоатомных ионов.

Рассмотрен механизм формирования в области относительно низких температур эмиттера узких колоколо-

образных зависимостей потока молекул и ионов, десорбирующихся с поверхности, от температуры поверхности. Предложена модель, позволяющая рассматривать в случаях ПИ и НПИ с единой позиции процессы образования на поверхности многомолекулярных комплексов, их распада на фрагменты по механизму мономолекулярных реакций с последующей ионизацией этих фрагментов на поверхности. Полученные на основе этой модели аналитические выражения (для зависимостей тока ионов от поля и температуры) дают возможность оценивать по экспериментальным данным число молекул в комплексе, потенциалы ионизации фрагментов и число эффективных степеней свободы комплекса.

Показано, что измеренное отношение полных статистических сумм нейтральных и ионных состояний многоатомной молекулы (антрацена) определяется ее спиновой мультиплетностью.

Обнаружено физадсорбированное состояние многоатомных ионов в ускоряющем ионы электрическом поле.

В настоящей статье впервые обобщены результаты по ПИ с неравновесными функциями распределения и по неравновесной поверхностной ионизации фрагментов многоатомных молекул, образующихся в результате реакций на поверхности, а также предложены методы изучения и анализа экспериментальных результатов, полученных с помощью нового метода — полевой поверхностно-ионизационной масс-спектрометрии.

Авторы выражают большую благодарность А.А. Каплянскому и Н.Д. Потехиной, взявшим на себя труд ознакомиться с рукописью статьи и давшим ряд ценных советов и замечаний.

Работа частично поддержана грантами РФФИ (№ 01-02-17803 и № 04-02-17658).

Список литературы

1. Зандберг Э Я, Ионов Н И *УФН* **67** 581 (1959)
2. Зандберг Э Я, Ионов Н И *Поверхностная ионизация* (М.: Наука, 1969)
3. Зандберг Э Я, Расулев У Х, Шустров Б Н *ДАН СССР* **172** 885 (1968)
4. Зандберг Э Я, Расулев У Х *Успехи химии* **51** 1425 (1982)
5. Потехина Н Д *Теор. и эксп. хим.* **9** 606 (1973)
6. Бакулина И Н и др. *Письма в ЖТФ* **1** 170 (1975)
7. Кондратьев В Н, Никитин Е Е *Кинетика и механизм газофазных реакций* (М.: Наука, 1975)
8. Шелепин Л А *Вдали от равновесия* (Новое в жизни, науке и технике. Сер. Физика, № 8) (М.: Знание, 1987)
9. Лаврентьев Г Я, Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук (СПб.: ФТИ РАН, 2003)
10. Панченков Г М, Лебедев В П *Химическая кинетика и катализ* 3-е изд. (М.: Химия, 1985)
11. Лаврентьев Г Я *Письма в ЖТФ* **27** (10) 52 (2001)
12. Блашенков Н М, Ионов Н И, Лаврентьев Г Я *Письма в ЖТФ* **13** 392 (1987)
13. Блашенков Н М, Ионов Н И, Лаврентьев Г Я *Теор. и эксп. хим.* **24** 62 (1988)
14. Король Э Н и др. *Физические основы полевой масс-спектрометрии* (Под общ. ред. Э Н Короля) (Киев: Наукова думка, 1978)
15. Ионов Н И, Митцев М А *ЖТФ* **35** 1863 (1965)
16. Лаврентьев Г Я *ЖТФ* **71** (10) 120 (2001)
17. Tsong T T *Surf. Sci. Rep.* **8** 127 (1988)
18. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *Письма в ЖТФ* **31** (16) 1 (2005)
19. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *Письма в ЖТФ* **14** 1359 (1988)
20. Добрецов Л Н, Гомоюнова М В *Эмиссионная электроника* (М.: Наука, 1966)
21. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *Письма в ЖТФ* **25** (14) 42 (1999)
22. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *ЖТФ* **61** (1) 155 (1991); Blasenkov N, Lavrent'ev G, in *IV Nordic Conf. of Surface Science, Norway, 1997*, p. 161
23. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *Письма в ЖТФ* **21** (24) 15 (1995)
24. Кельман В М, Явор С Я *Электронная оптика* 3-е изд. (Л.: Наука, 1968)
25. Бакулина И Н и др., Авт. свид. № 711935 (1987); *Бюлл. изобрет.* (48) (1987)
26. Симпсон Д А *Приборы для науч. исслед.* (12) 3 (1961)
27. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *ЖТФ* **54** 2274 (1984)
28. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *ЖТФ* **54** 410 (1984)
29. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *Письма в ЖТФ* **22** (7) 1 (1996); Blasenkov N, Lavrent'ev G, in *Prog. and Abstr. 43rd Intern. Field Emission Symp., Moscow, July 14–19, 1996*, p. 76
30. Зандберг Э Я, Назаров Э Г, Расулев У Х *ЖТФ* **50** 1752 (1980)
31. Палеев В И *Теор. и эксп. хим.* **19** 214 (1983)
32. Расулев У Х, Дисс. ... д-ра физ.-мат. наук (Л.: ФТИ АН СССР, 1979)
33. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я, Шустров Б Н *ЖТФ* **58** 1609 (1988)
34. Зандберг Э Я, Ионов Н И *ЖТФ* **28** 2445 (1958)
35. Schottky W *Ann. Phys. (Leipzig)* **62** 143 (1920)
36. Вудраф Д, Делчар Т *Современные методы исследования поверхности* (М.: Мир, 1989)
37. Летохов В С *Лазерная фотоионизационная спектроскопия* (М.: Наука, 1987)
38. Зандберг Э Я, Расулев У Х *Теор. и эксп. хим.* **7** 363 (1971)
39. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *ЖТФ* **60** (2) 154 (1990)
40. Зандберг Э Я, Назаров Э Г, Расулев У Х, в сб. *Масс-спектрометрия и химическая кинетика* (Отв. ред. В Л Тальрозе) (М.: Наука, 1985) с. 192
41. Худсон Д *Статистика для физиков* 2-е изд. (М.: Мир, 1970)
42. Гиршфельдер Дж, Кертисс Ч, Берд Р *Молекулярная теория газов и жидкостей* (М.: ИЛ, 1961)
43. Уиллис Р В, в сб. *Физика поверхности: Колебательная спектроскопия адсорбатов* (Под ред. Р Уиллиса) (М.: Мир, 1984) с. 11
44. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *ЖТФ* **69** (9) 123 (1999); Blasenkov N, Lavrent'ev G, in *Progr. and Abstr. 45 Inter. Field Emission Symp., Jordan, September 1998* (Jordan, 1998) p. 120
45. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я, в сб. *Тезисы докл. XXII конф. по эмиссионной электронике Т. 2* (Ташкент: ФАН, 1994) с. 112
46. Агеев В Н, Якшинский Б В *ФТТ* **27** 99 (1985)
47. Бете Г, Солпитер Э *Квантовая механика атомов с одним и двумя электронами* (М.: Физматгиз, 1960)
48. Кондон Е, Шортли Г *Теория атомных спектров* (М.: ИЛ, 1949)
49. Бакулина И Н и др. *Астрон. журн.* **57** 352 (1980); Лаврентьев Г Я, Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (СПб.: ФТИ АН СССР, 1988)
50. Beckey H D *Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectroscopy* (Intern. Ser. in Analytical Chemistry, Vol. 61) (Oxford: Pergamon Press, 1977)
51. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *Письма в ЖТФ* **23** (23) 22 (1997)
52. Грибов Л А *Введение в молекулярную спектроскопию* (М.: Наука, 1976)
53. Бобович Я С *УФН* **162** (6) 81 (1992)
54. Зандберг Э Я и др. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **56** (8) 21 (1992)
55. Dixon-Warren St J et al. *J. Chem. Phys.* **88** 4092 (1988)
56. Блашенков Н М, Лаврентьев Г Я *Письма в ЖТФ* **16** (4) 72 (1990)
57. Левич В Г *Курс теоретической физики* 2-е изд. (М.: Наука, 1969)
58. Радциг А А, Смирнов Б М *Параметры атомов и атомных ионов* 2-е изд. (М.: Энергоатомиздат, 1986)

59. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (Отв. ред. В Н Кондратьев) (М.: Наука, 1974)
60. Peacock T E, Wilkinson P T *Proc. Phys. Soc. London* **83** 525 (1964)
61. Hiraya A *J. Chem. Phys.* **82** 1810 (1985)

Surface-ionization field mass-spectrometry study of nonequilibrium surface ionization

N.M. Blashenkov, G.Ya. Lavrent'ev

*A.F. Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences,
ul. Politekhnicheskaya 26, 194021 St. Petersburg, Russian Federation
Tel. (7-812) 292-89 14, 292-89 48. Fax (7-812) 297-10 17
E-mail: N.Blashenkov@pop.ioffe.rssi.ru*

The ionization of polyatomic molecules on tungsten and tungsten oxide surfaces is considered for quasiequilibrium or essentially nonequilibrium conditions (in the latter case, the term nonequilibrium surface ionization is used for adsorbate ionization). Heterogeneous reactions are supposed to proceed via polyatomic molecules (or fragments of polymolecular complexes) dissociating into single molecules. The nonequilibrium nature of these reactions is established. The dependences of the current density of desorbed ions on the surface temperature, electric field strength, and the ionized particle energy distribution are obtained in analytical form. Heterogeneous dissociation energies, the ionization potentials of radicals, and the degree of nonequilibrium of reactions are determined from experimental data, as are energy exchange times between reaction products and surfaces, the number of molecules in molecular complexes, and the number of effective degrees of freedom in molecules and complexes. In collecting the data a new technique, that of surface-ionization field mass-spectrometry, was used.

PACS numbers: 33.80.Eh, **36.20. – r**, **68.43. – h**, **79.70. + q**

Bibliography — 61 references

Received 2 May 2006, revised 10 July 2006

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **177** (1) 59 – 85 (2007)

Physics – Uspekhi **50** (1) (2007)