



**Г. Т. РАХМАНОВ**

**ДИССОЦИАТИВНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ  
ИОНИЗАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ И  
МНОГОАТОМНЫХ ЧАСТИЦ**

534  
P-244

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ, НАУКИ И  
ИННОВАЦИЙ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА  
ИМЕНИ МИРЗО УЛУГБЕКА

Г.Т.РАХМАНОВ

**ДИССОЦИАТИВНАЯ ПОВЕРХНОСТНАЯ  
ИОНИЗАЦИЯ ДВУХАТОМНЫХ И  
МНОГОАТОМНЫХ ЧАСТИЦ**

**МОНОГРАФИЯ**

Ташкент  
"Ma'rifat"  
2024

УДК: 544.4  
ББК: 24.5  
Р 27

Рахманов Г.Т. Диссоциативная поверхностная ионизация двухатомных и многоатомных частиц. Монография.  
–Т: “Ma’rifat”, 2024. 164 стр.

В монографии представлены экспериментальные результаты исследований двух- и многоатомных частиц стационарными и нестационарными методами поверхностной ионизации. Определены коэффициент и степень поверхностной ионизации в стационарных условиях, кинетические характеристики термодесорбции двух- и многоатомных частиц на поверхностях чистого и окисленного тугоплавких металлов, а также кинетические характеристики гетерогенной реакции диссоциации на поверхности. Приведены математические расчёты предложенной модели гетерогенной реакции диссоциации молекул на поверхности.

Монография предназначена для научных сотрудников, соискателей и магистрантов, а также для специалистов в области физической электроники, физики и химии поверхности, гетерогенного катализа и материаловедения.

Рекомендовано к изданию решением Совета Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека.

УДК: 544.4  
ББК: 24.5  
Р 27

Ответственный редактор:

К.А.Турсунметов – доктор физико-математических наук, профессор

Рецензенты:

Ядгаров И.Дж. – доктор физико-математических наук, профессор  
Абдуллаев Р.М. – кандидат физико-математических наук, доцент

ISBN: 978-9910-665-03-5

© Издательство “Ma’rifat”, Ташкент, 2024г.

O'ZMU

2024/156-  
11  
AXBOROT-RESURS  
KATI

O'ZMU  
FIZIKA  
FAKULTETI  
ARM



В монографии представлены экспериментальные результаты исследований двух- и многоатомных частиц стационарными и нестационарными методами поверхностной ионизации. Определены коэффициент и степень поверхностной ионизации в стационарных условиях, кинетические характеристики термодесорбции двух- и многоатомных частиц на поверхностях чистого и окисленного тугоплавких металлов, а также кинетические характеристики гетерогенной реакции диссоциации на поверхности. Приведены математические расчёты предложенной модели гетерогенной реакции диссоциации молекул на поверхности.

Монография предназначена для научных сотрудников, соискателей и магистрантов, а также для специалистов в области физической электроники, физики и химии поверхности, гетерогенного катализа и материаловедения.

Рекомендовано к изданию решением Совета Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека.

Под редакцией доктора физико-математических наук,  
профессора

**К.А. Турсунметова**

**Рецензенты:**

Ядгаров И.Дж. - доктор физико-математических наук, профессор  
Абдуллаев Р.М. - кандидат физико-математических наук, доцент



## **СОКРАЩЕНИЯ СЛОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ТЕКСТЕ ДИССЕРТАЦИИ**

ПИ- Поверхностная ионизация

ММН- Метод модуляции напряжения

ММП-Метод модуляции потока

МН- модуляции напряжения

МП- модуляции потока

ВИМС - Вторично-ионный масс-спектрометр

ЖХ - жидкостная хроматография

ИЭ - ионизация электронами

ИОИ- отрицательно заряженные ионы

ЭОС - Электронная Оже-спектроскопия

СВВ – сверх высоко вакуумная

## Введение

Взаимодействия между инородными атомами и молекулами и поверхностью твердого тела определяет, как химические, так и физические свойства поверхности. Ясно, что адсорбция, катализ, коррозия и методы защиты от нее зависят от характера связи реагента с поверхностью конкретного твердого тела.

Традиционной задачей физики, в особенности физики поверхности является изучение процессов взаимодействия атомов и молекул с поверхностью твердого тела. В последние годы прогресс многих областей науки и техники (таких, как эмиссионная электроника и гетерогенный катализ, нано технология, микроэлектроника и материаловедение и др.) требует детальных сведений на атомной и молекулярном уровне о гетерогенных процессах протекающих на поверхности твердого тела. Проблема заключается в следующем: сложно получить таких сведений, которые важны для решения практических задач. И это обстоятельство побуждает к непрерывному совершенствованию известных и поиска новых методов исследований.

Поверхностно-ионизационные методы являются одними из наиболее информативных методов исследования взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. Например, при адсорбции атомных потоков они позволяют определять кинетические характеристики термодесорбции- средние времена жизни частиц на поверхности, теплоты испарения атомов и ионов.

При адсорбции молекулярных частиц, как правило, путем поверхностной ионизации образуются ионы не исходных молекул, а продукты их диссоциации на поверхности. Поэтому при изучении поверхностной ионизации (ПИ) молекулярных частиц в стационарных условиях токи ионов продуктов гетерогенных реакций исходных молекул несут информацию не только об условиях туннельного изотермического перехода внешнего электрона ионизируемой частицы в твердое тело и испарении ее в виде положительного иона, но и об предшествующей этому процессу стадии гетерогенной реакции с образованием

ионизирующей частицы. Например, при адсорбции молекул аминов и их производных, в том числе сложных соединений биогенного происхождения, путем поверхностной ионизации образуются ионы  $(M-H)^+$  и  $(M-R)^+$ . Токи этих ионов и их температурные зависимости позволяют определять выход гетерогенной реакции элиминирования атома водорода и радикала в зависимость этих реакций от температуры адсорбента. Соответственно, можно ожидать, что при поверхностной ионизации молекул в нестационарных условиях, релаксация токов ионов продуктов гетерогенных реакций исходных молекул должна определяться не только кинетикой термодесорбции ионизируемых частиц, но и кинетикой химической реакции с получением этих частиц на поверхности адсорбента.



# ГЛАВА I. ОСНОВНЫЕ ЭМИССИОННЫЕ СООТНОШЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ АТОМОВ ДВУХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ И МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

## §1.1. Поверхностная ионизация атомов и молекул.

Явление поверхностной ионизации (ПИ) состоит в образовании положительных и отрицательных ионов в процессе термодесорбции частиц с поверхности твердого тела (рис. 1.1а) [1]. ПВИ является термически равновесным процессом - испаряющиеся частицы (как ионы, так и нейтралы) имеют Больцмановские распределения по энергии с температурой равной температуре  $T$  твердого тела.

Процесс ПИ состоит из трех последовательных стадий [ 2].

1. Поступление частиц на поверхность, осуществляемые различными способами, например, в виде пара, созданием направленного потока атомных и молекулярных частиц, стимулированной диффузией частиц сквозь дислокационные каналы твердого тела и т.д.

2. Адсорбция частиц, установление теплового и зарядового равновесия между адсорбатом и адсорбентом, в том числе и вторичными частицами, образующихся в результате химических реакций в адсорбированном слое.

3. Десорбция частиц с поверхности твердого тела. Зарядовое состояние десорбирующихся частиц устанавливается при их удалении от поверхности при распаде единой в начале кванто-механической системы твердое тело-частица на две отдельные подсистемы и является процессом вероятностным, определяемым вероятностью изоэнергетического обмена электрона между частицей и твердым телом на расстояниях  $x \sim x_{кр}$  порядка атомных размеров (рис.1.2б). Десорбируемая частица может стать положительным ионом, если ее валентный электрон может перейти на свободный уровень в зоне проводимости твердого тела. При

потенциале ионизации частицы  $V \leq \phi$  ( $\phi$  – работа выхода электрона из твердого тела), вероятность десорбции в виде положительного иона большая,  $V > \phi$  – больше вероятность испарения частицы в нейтральном состоянии. При сродстве к электрону  $S > \phi$  велика вероятность захвата удаляющейся частицей электрона из твердого тела и ухода ее в виде отрицательного иона; при  $S < \phi$  вероятность образования отрицательного иона мала и частица десорбируется, в основном, в нейтральном состоянии. Вероятность изотермических переходов зависит от температуры  $T$  твердого тела вследствие изменения распределения электронной плотности.

Явления ПИ атомов открыта в 1923 году, и ее полная феноменологическая теория подробно изучена и освещена в монографиях [3, 4]. Она нашла многочисленные применения в практике физико-химических исследований и в технической электронике. В настоящее время на основе ПИ атомов разработаны свыше 30 физико-химических методов начиная от изучения состояния ионизирующей поверхности до термоэмиссионных свойств твердого тела [3-6] от определения активности катализаторов до измерения потенциалов ионизации частиц и сродства к электрону [7- 12].

Явления ПИ атомов открыта в 1923 году, и ее полная феноменологическая теория подробно изучена и освещена в монографиях [3, 4]. Она нашла многочисленные применения в практике физико-химических исследований и в технической электронике. В настоящее время на основе ПИ атомов разработаны свыше 30 физико-химических методов начиная от изучения состояния ионизирующей поверхности до термоэмиссионных

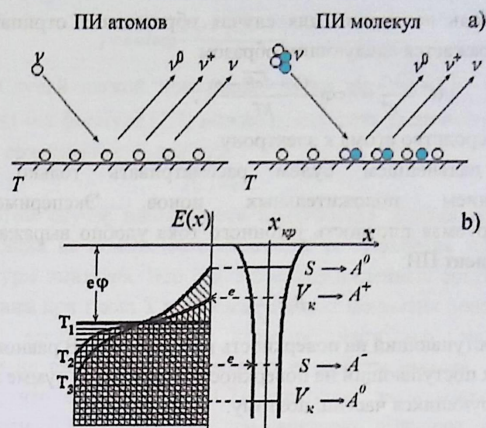


Рис.1.1. Схема поверхностной ионизации атомов и молекул (а); изоэнергетический обмен электронами между твердым телом и адсорбированной частицей ( $T_3 > T_2 > T_1$ ) (б) [1].

свойств твердого тела [3- 6], от определения активности катализаторов до измерения потенциалов ионизации частиц и сродства к электрону [7-12].

Основными количественными характеристиками ПИ является степень ( $\alpha$ ) и коэффициент ионизации ( $\beta$ ). В случае образования положительных ионов  $\alpha$  выражается соотношением Саха-Ленгмюра [1]:

$$\alpha^+ = \frac{\nu^+}{\nu^0} = A \exp \frac{e(\phi + \sqrt{eE} - V)}{kT} \quad (1.1)$$

где  $\nu^+$  и  $\nu^0$  – потоки частиц в заряженном и нейтральном состояниях, соответственно;  $A$  – соотношение статистических весовых состояний положительных ионов и атомов при температуре твердого тела  $T$ ;  $e$  – заряд электрона,  $\phi$  – работа выхода электрона из твердого тела;  $k$  – постоянная Больцмана;  $E$  – напряженность внешнего электрического поля;  $T$  – температура эмиттера;  $V$  – потенциал ионизации ионизируемых атомов.



Степень ионизации для случая образования отрицательных ионов выражается следующим образом:

$$\alpha^+ = \frac{\nu^+}{\nu^0} = A \exp \frac{e(S + \sqrt{eE} - \varphi)}{kT}, \quad (1.2)$$

здесь  $S$  – сродство атома к электрону.

В дальнейшем будем рассматривать только ПИ с образованием положительных ионов. Экспериментально регистрируемая плотность  $j$  ионного тока удобно выражать через коэффициент ПИ:

$$\beta = \frac{\nu^+}{\nu}, \quad (1.3)$$

где  $\nu$  – поступающий на поверхность поток частиц. В равновесных условиях поступающий на поверхность поток равен сумме потоков десорбирующихся частиц, поэтому:

$$\nu = \nu^+ + \nu^0 \quad (1.4)$$

Следовательно,  $\alpha$  и  $\beta$  связаны:

$$\beta = \frac{\nu^+}{\nu} = \frac{\nu^+}{\nu^+ + \nu^0} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad (1.5)$$

Поэтому плотность ионного тока:

$$j = e\nu^+ = e\nu\beta(T) = e\nu \frac{\alpha(T)}{1 + \alpha(T)} \quad (1.6)$$

или с учетом (1.1) и (1.6) получим:

$$j(T) = \frac{e\nu}{1 + 1/A \exp e(V - \varphi)/kT} \quad (1.7)$$

Из формулы (1.7) следует, что поверхностно-ионизационные токи зависят от соотношения между потенциалом ионизации атома и работой выхода ионизирующей поверхности.

В ПИ важны два частных случая:

1. Случай трудной ионизации: когда  $e(V - \varphi) \gg kT$ , тогда  $\beta \ll 1$  и  $\alpha \ll 1$ , т.е. ионизируется малая часть поступающих на поверхность атомов ( $\nu^0 \gg \nu^+$ ). Тогда выражение (1.7) записать в виде:

$$j = e \nu A \exp \frac{e(\varphi + \sqrt{eE} - V)}{kT} \quad (1.8)$$

2. Случай легкой ионизации: когда  $e(\varphi + \sqrt{eE} - V) \gg kT$ , тогда  $\alpha \gg 1$ ,  $\beta \leq 1$  и в формуле (1.7) можно пренебречь экспоненциального члена по сравнению с  $A$ , так что:

$$I(T) = e \nu \quad (1.9)$$

В этом случае наблюдается практически полная ионизация поступающих на поверхность атомов, и ток ионов не зависит от температуры эмиттера. Это и все вышеприведенные соотношения справедливы при таких  $T$  и  $\alpha$ , когда степень покрытия поверхности эмиттера адсорбированными атомами настолько мала, что покрытие не приводит к изменению ее работы выхода. Следует отметить, что соотношение (1.7) описывает экспериментальные зависимости  $J(T)$  только при температурах эмиттера больших пороговой  $T_0$ , когда адсорбирующиеся частицы не изменяют термоэмиссионные характеристики ионизирующей поверхности [1].

Термодесорбция многоатомных ионов органических соединений была обнаружена в 1967 г. [13]. Экспериментально доказан термически равновесный механизм десорбции многоатомных ионов и возможность использования формулы Саха-Ленгмюра для описания ионизации многоатомных частиц [14,15]. Были установлены общие закономерности и правила ПИ для молекул различных классов органических и биоорганических соединений [1, 2,11].

При адсорбции молекул органических соединений на нагретой поверхности твердого тела в зависимости от ее каталитической активности происходят различные гетерогенные реакции - химические превращения исходных молекул. Продукты реакций дегидрогенизации, ассоциации и диссоциации, а в некоторых случаях и сами молекулы при десорбции могут образовать ионы. Поэтому поступающий на поверхность эмиттера поток молекул  $\nu$  можно представить состоящим из  $i$ -эффективных потоков  $\nu_i$ ,

каждый из которых образует частицы лишь одного вида. При этом между  $v$  и  $v_i$  существует связь:

$$v_i = v\gamma_i(T, E) \quad (1.10)$$

где:  $\gamma_i(T, E)$  - коэффициент, зависящий для данной пары "молекула-эмиттер", от температуры эмиттера  $T$  и от напряженности электрического поля  $E$  у поверхности. Он определяет концентрацию  $i$ -тых частиц в адсорбированном слое в результате всех происходящих в нем процессов [17]. Коэффициент  $\gamma_i$  зависит не только от характеристик процессов диссоциации исходных молекул по заданному каналу, приводящих к образованию  $i$ -тых частиц, но и от константы скорости последующей диссоциации и термодесорбции этих частиц с поверхности [17]. Ионизацию каждого вида частиц при этом представлении можно рассматривать независимо от ионизации другого типа. Степень ПИ каждого вида частиц выражается формулой:

$$\alpha_i = \frac{v_i^+}{v_i^0} = A_i \exp \left[ \frac{e(\varphi + \sqrt{eE} - V_i)}{kT} \right] \quad (1.11)$$

где  $V_i$  - первый адиабатический потенциал ионизации  $i$ -той частицы,  $A_i = \frac{Q_i^+}{Q_i^0}$  - отношение полных статических сумм соответствующих ее состояний. Общее выражение для тока ионов каждого  $i$ -того вида в стационарных условиях ионизации:

$$I_i = e v_i S \beta_i = e v S \beta_i \gamma_i(T, E) = \frac{e v S \gamma_i(T, E)}{1 + A_i^{-1} \exp \left[ \frac{e(V_i - \varphi - \sqrt{eE})}{kT} \right]} \quad (1.12)$$

Отсюда в случае трудной ионизации:

$$I_i = e v S \gamma_i(T, E) A_i \exp \left[ \frac{e(\varphi + \sqrt{eE} - V_i)}{kT} \right] \quad (1.13)$$

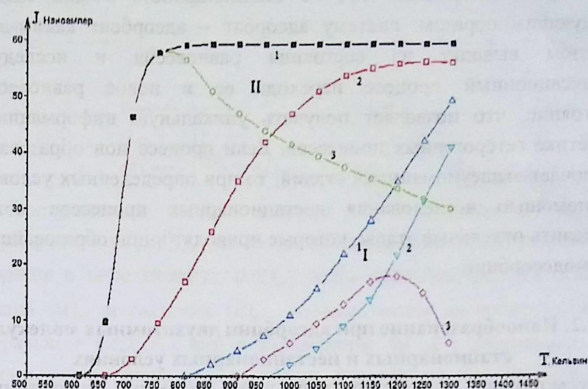
и в случае легкой ионизации:

$$I_i = e v S \gamma_i(T, E) \quad (1.14)$$

Зависимость  $\gamma_i(T)$  оказывает сильное влияние на зависимость  $I_i(T)$ . При неизменном  $\beta_i(T)$ , например, в случае легкой ионизации,



формула (1.14) передает зависимость  $\gamma_i(T)$ , а величины  $I_i$  соотносятся как величины  $\gamma_i(T)$ .



**Рис.1.2.** Зависимость ионных токов частиц образующихся в адсорбированном слое [1]. I – трудная ионизация: 1 –  $\gamma = \text{const}$  2 –  $\gamma$  увеличивается при увеличении температуры  $T$ ; 3 –  $\gamma$  уменьшается при увеличении температуры  $T$ . II – легкая ионизация: 4 –  $\gamma = \text{const}$ ; 5 –  $\gamma$  – трудная ионизация.

Важнейшими характеристиками взаимодействия атомных или многоатомных частиц с поверхностью твердого тела являются кинетические характеристики термической десорбции и гетерогенной реакции диссоциации частиц на поверхности твердого тела. К ним относятся константы скоростей термодесорбции частиц по отношению к десорбции заряженных и нейтральных частиц, величины энергии активации термодесорбции, а также характеристическое время гетерогенной реакции диссоциации на поверхности и соответствующие энергии активации реакции, предэкспоненциальные множители в соответствующих уравнениях непрерывности поверхностной концентрации. В стационарных условиях нельзя получить эти

важнейшие кинетические характеристики взаимодействия. Их можно получить с помощью нестационарных условиях ПИ.

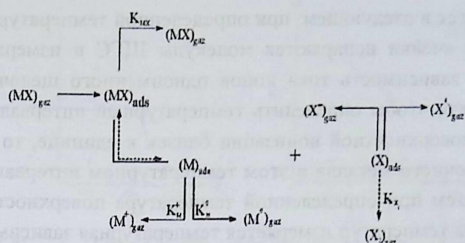
При исследовании ПИ не стационарность можно создать следующим образом: систему адсорбат – адсорбент каким-либо образом выводят из состояния равновесия и исследуют релаксационный процесс перехода ее в новое равновесное состояние, что позволяет получать уникальную информацию о кинетике гетерогенных процессов. Если процесс ион образования включает вышеупомянутых стадий, то при определенных условиях с помощью исследования нестационарных процессов можно выделить отдельные этапы, которые приводят к ион образованию и термодесорбции.

#### **§1.2. Ионобразование при адсорбции двухатомных молекул в стационарных и нестационарных условиях**

Рассмотрение ионобразования при адсорбции двухатомных молекул приведём как в работе [17]. Пусть на поверхность металла или оксида металла поступает поток молекул  $MX$  щелочно-галогенидные соли. При адсорбции потока  $\nu$  молекул ( $MX$ ) щелочно-галогенидных солей (ЩГС) на поверхности раскаленных металлов с поверхности десорбируется потоки ионов щелочных металлов  $\nu_M^+$  и галогенов  $\nu_X^-$ .

Общая схема адсорбции и ионобразования может быть представлена в следующем виде:

где:  $K_{ad}$  – константа скорости адсорбции молекул  $MX$ ;  $K'_d, K'_a$  – константы скорости, соответствующие диссоциации и ассоциации ( $MX$ ) в адсорбированном слое;  $K_{MX}$  – константа термодесорбции молекул  $MX$ ;  $K_M^+, K_M^0, K_X^-, K_X^0$  и  $K_{X_2}$  – константы скорости термодесорбции соответствующих продуктов реакции диссоциации.



Поступающий поток молекул на поверхность, могут адсорбироваться  $(MX)_{ads}$ , далее адсорбированные молекулы либо испарятся в виде молекул  $(MX)_{gas}$ , либо диссоциируют на атомы металла  $(M)_{ads}$  и галогена  $(X)_{ads}$ , которые затем десорбируются в нейтральном  $(M, X, X_2)$  или в заряженном  $(M^+, X^-)$  состояниях. В зависимости от знака приложенного напряжения на поверхности электрического поля с поверхности десорбируется частицы следующего состава:  $MX, M^+, M, X_1, X_2$  или  $MX, M, X^-, X_1, X_2$ , и соответственно, регистрируется ток ионов  $(M^+)_{gas}$  щелочного металла или ток отрицательных ионов  $(X^-)_{gas}$  галогена.

Выражение для плотности ионного тока щелочного металла в стационарных условиях имеет вид:

$$J(T) = e v_M^+(T) = e v_{MX} \beta_{MX}(T), \quad (1.15)$$

где  $v_{MX}$  поток молекул, адсорбирующихся на поверхность;

$\beta_{MX}(T) = \frac{v_M^+(T)}{v_{MX}}$  — молекулярный коэффициент поверхностной

ионизации, определяемый как отношение потока десорбирующихся ионов щелочного металла  $v_M^+(T)$  к потоку  $v_{MX}$  молекул щелочно-галогидных солей, адсорбирующихся на поверхности [12].

Экспериментальными исследованиями ионизации ЩГС в стационарных условиях на металлических поверхностях начала 80-х прошлого века усиленно занимались Н. Кавано и его сотрудники [18-23]. В работах [18-20] показана возможность определения давления паров молекул ЩГС методом поверхностной ионизации в



стационарных режимах. Идея определения давления паров молекул ЦГС заключается в следующем: при определенной температуре из Кнудсеновской ячейки испаряются молекулы ЦГС и измеряется температурная зависимость тока ионов одноименного щелочного металла для того, чтобы определить температурный интервал, где коэффициент поверхностной ионизации близок к единице, то есть ток ионов щелочного металла в этом температурном интервале не изменяется. Затем при определенной температуре поверхности из этого интервала температур измеряется температурная зависимость тока ионов щелочного металла от температуры Кнудсеновской ячейки. Зная ток ионов при определенных температурах, можно рассчитать число молекул, поступающих на единицу поверхности эмиттера:

$$v_{(MX)} = \frac{i_{(M)}}{eS} \quad (1.16)$$

где  $S$  - ионизирующая поверхность термоэмиттера.

Газовая кинетика была рассмотрена в работе [22] получено следующее соотношение для давления паров, которые адсорбируются на ионизирующую поверхность из Кнудсеновской ячейки

$$P_{(MX)} = \frac{\pi \cdot L^2 \cdot 2\pi \mu \cdot kT}{1.03 \cdot 10^{-6} \cdot N_A \cdot S_D} \cdot v_{(MX)} \quad (1.17)$$

где  $L$  - расстояние между ячейкой, испаряющей молекулы, и поверхностью адсорбата;  $\mu$  - молекулярная масса молекул ( $MX$ );  $N_A$  - число Авогадро;  $S_D$  - площадь отверстия ячейки.

Подставляя  $v_{(MX)}$  из (1.16) в (1.17), имеем давление паров молекул щелочно-галонидных солей в рассматриваемом объеме.