Uzbek Journal of Physics
Vol.21(№4) 2019 PP.235-240

О СПОСОБЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

А.Ш. Раджабов, А.С. Халматов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий им. У.А. Арифова АН РУз, 100125 Ташкент, Узбекистан, a.radjabov0217@gmail.com
(Получена 17.12.2018)

Мақолада термодесорбцион-сиртий ионланиш спектрометрияси методини зарраларнинг қиздирилган қаттиқ жисм сирти билан ўзаро таъсирлашув кинетик характеристикаларини, ҳамда моддаларнинг буғланиш энергиясини аниқлаш учун қўллаш мумкунлиги кўрсатувчи гетероген жараёнларни математик моделлаштириш натижалари келтирилган.

В данной работе приведены результаты математического моделирования гетерогенных процессов, указывающие на применимость метода термодесорбционной поверхностно-ионизационной спектрометрии для определения кинетических характеристик термодесорбции частиц с поверхности нагретых твердых тел, а также теплоты испарения веществ.

In the paper, the results of mathematical modeling of heterogeneous processes are presented indicating the applicability of the method of thermal-desorption surface-ionization spectrometry to determine the kinetic characteristics of thermal desorption of particles from the surface of heated solids, as well as the heat of evaporation of substances.

Введение. Метод поверхностной ионизации (ПвИ) является одним из наиболее информативных среди множества методов по изучению закономерностей взаимодействия частиц с поверхностью твердых тел [1-3]. Важной особенностью ПвИ по сравнению с другими методами является высокая селективность к потенциалу ионизации частиц. Образующийся ионный ток несет информацию о процессах, сильно зависящих от разности между потенциалом ионизации частиц и работой выхода твердого тела. Еще одной особенностью ПвИ является его работоспособность не только в вакууме, но и в атмосфере воздуха [4, 5]. Это дает возможность исследовать закономерности взаимодействия частиц с поверхностью в условиях атмосферы воздуха.

На основе явления ПвИ атомов и многоатомных молекул разработаны различные физико-химические методы. Среди них нестационарные методы ПвИ – модуляция потока и модуляция напряжения – являются наиболее информативными [6,7]. В общем случае эти методы направлены на исследование кинетических характеристик гетерогенных процессов на поверхности термоэмиттера, но не нашли применения в условиях атмосферы воздуха.

Работы по выявлению закономерностей ПвИ органических соединений и его приложения способствовали появлению метода термодесорбционной поверхностно-ионизационной (ТДПИ) спектрометрии [4, 5]. ТДПИ спектрометрия является способом регистрации и анализа труднолетучих органических веществ азотистого основания в условиях атмосферы воздуха. Особенность данного метода заключается в том, что он объединяет в себе возможности термодесорбционной спектрометрии [6] и нестационарных процессов ПвИ. Анализ показал, что метод

даёт возможность исследовать кинетические характеристики термодесорбции и испарения (или сублимации) частиц веществ. Данная работа посвящена математическому моделированию этих процессов на примере атомных частиц.

Математическая модель. Схема ТДПИ спектрометра представлена на рис. 1*а*. В ТДПИ спектрометре температура испарителя повышается с линейной скоростью γ. Испаренные частицы веществ с потоком воздуха-носителя поступают на поверхность термоэмиттера. Адсорбированные частицы, десорбируя, могут ионизироваться путем ПвИ, сигнал которых регистрируется в виде спектра, представленного на рис. 1*б*.

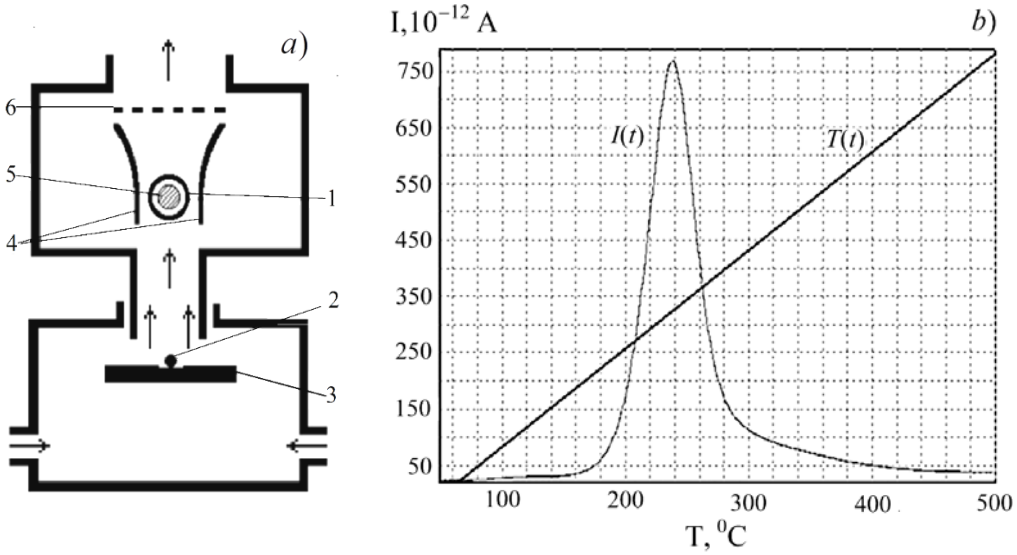


Рис. 1. Схема (*а*) и принцип регистрации тока ионов (*б*) ТДПИ спектрометра “Искович-1” [4, 5]: 1 – ПвИ термоэмиттер; 2 – образец для анализа; 3 – лента испарителя; 4 – фокусирующие электроды; 5 – нагреватель термоэмиттера; 6 – коллектор ионов.

При линейном увеличении температуры испарителя число адсорбирующих атомов в единицу времени на поверхности термоэмиттера равно

$$\nu_a = \eta\gamma\frac{dn}{dT} = \eta Vn \approx \eta Vn_0 \exp\left[-\frac{kT^2}{\gamma q} D\exp\left(-\frac{q}{RT}\right)\right], \qquad (1)$$

где dn/dT – скорость изменения числа атомов на поверхности испарителя [6]; V – скорость испарения атомов; γ – скорость развертки температуры испарителя; n_0 – исходное число атомов вещества на испарителе; T – температура испарителя; k – постоянная Больцмана; D – константа; η – коэффициент использования веществ в спектрометре, который показывает долю общего потока молекул, достигающих поверхности термоэмиттера [7, 8].

Среднее время жизни адсорбированных атомов равен $\overline{\tau}$. Их число меняется соответственно уравнению

$$\frac{dN}{dT} = -\eta\frac{dn}{dT} - \frac{K}{\gamma}N, \qquad (2)$$

где $K = 1/\overline{\tau} = K^+ + K^0 = C\exp\left[-\frac{l^+}{kT_E}\right] + G\exp\left[-\frac{l^0}{kT_E}\right]$ – сумма констант скоростей термодесорбции атомов в нейтральных K^0 и ионных состояниях K^+; l^+ и l^0 – теплоты десорбции атомов в ионном и нейтральном состоянии; C и G – константы; T_E – температура термоэмиттера. Решение уравнения (2) можно записать в виде

$$N = \eta\left(n_0 - n\right) + N_0 - \int_{T_0}^{T} \frac{KN}{\gamma} dT ,$$

где $\eta(n_0 - n)$ – общее число атомов, адсорбированных в течение времени t на поверхности термоэмиттера; N_0 – начальное число атомов при температуре испарителя T_0; $N_d^t = \int_{T_0}^{T} \frac{K}{\gamma} NdT$ – число десорбированных атомов с поверхности термоэмиттера в течение времени t.

Поток десорбирующих атомов с поверхности термоэмиттера равен

$$\nu_d = KN = \eta K\left(n_0 - n\right) - KN_d^t .$$

Ток ПвИ ионов равен

$$I = e\beta KN = e\beta K\left(n_0 - n\right) - e\beta KN_d^t , \qquad (3)$$

где β – коэффициент ПвИ атомов.

На рис. 2 и 3 представлены расчетные температурные зависимости потока $\nu(T)$ и тока ионов $I(T)$ ПвИ атомов натрия на однородной текстурированной фольге из молибдена (Mo) [7]. Работа выхода Mo в фольге составляет φ = 4.3 эВ, потенциал ионизации натрия V = 5.14 эВ, выполняются условия трудной ионизации. Теплота десорбции атомов натрия в ионном и нейтральном состояниях

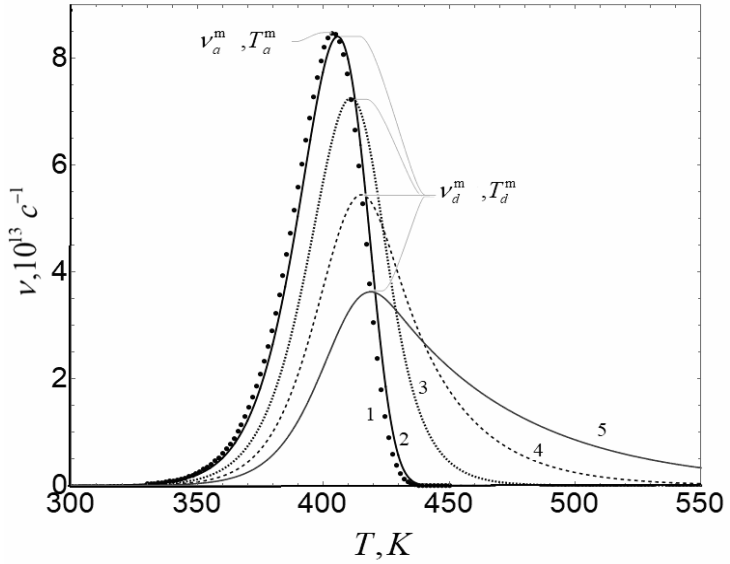


Рис. 2. Расчетные температурные зависимости потока $\nu(T)$ атомов: *1* – поток адсорбированных атомов. Поток десорбирующих атомов при значении T_E и K: *2* – 666 K, 1.5 c^{-1}; *3* – 620 K, 1.0 c^{-1}; *4* – 596 K, 0.35 c^{-1}; *5* – 579 K, 0.14 c^{-1}.

составляет l^+ = 3.46 эВ и l^0 = 2.6 эВ, а предэкспоненциальные множители соответственно $C = 1.66\times10^{14}$ с$^{-1}$ и $G = 1.33\times10^{14}$ с$^{-1}$ [7]. Теплота испарения натрия составляет q = 0.798 эВ. Графики построены для количества натрия $n_0 = 1\times10^{14}$, считая, что $D = 1\times10^{13}$ с$^{-1}$ и $\eta = 1$, для различных значений температуры термоэмиттера T_E и соответствующих этим температурам скоростей термодесорбции K.

Величина $Q = e\eta\beta n_0$ в (4) равна полному заряду десорбированных ионов, соответствующей полной площади спектра анализируемых веществ. Заряд десорбированных ионов за время t равен $Q = e\beta N_d^t$. Эти величины определяются по площади ТДПИ спектров. Тогда выражение (4) переходит к следующему виду

$$I = K\left(Q_0 - Q\right) - e\eta\beta Kn\,. \tag{4}$$

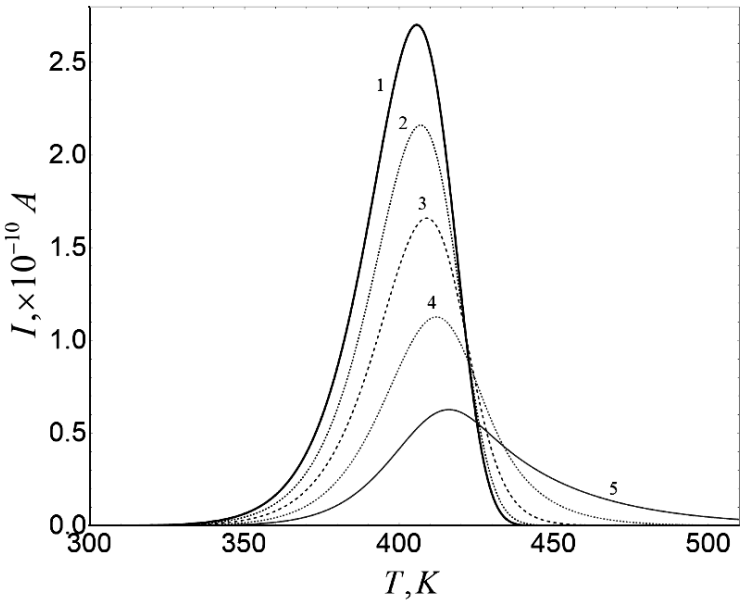


Рис. 3. Расчетные температурные зависимости тока ионов $I(T)$. T_E: *1* – 985 K; *2* – 965 K; *3* – 945.6 K; *4* – 924 K; *5* – 901 K.

Равновесие между ν_d и ν_a наступает при T_d^m. Поэтому в максимуме спектра $\left.\frac{dN}{dT}\right|_{T_d^m} = 0$. Поток десорбирующих атомов и ток ионов будет равен

$$\nu_d^m = \eta V_d^m n_d^m,$$
$$I_m = e\beta\nu_d^m = Q_0 D\exp\left[-\frac{q}{kT_d^m} - \frac{kT_d^{m2}}{\gamma q}D\exp\left[-\frac{q}{kT_d^m}\right]\right], \tag{5}$$

где V_d^m и n_d^m – скорость сублимации и число атомов на испарителе при температуре T_d^m. Тогда из (4) и (5) получим следующее важное соотношение

$$\frac{1}{K}+\frac{1}{V_d^m}=\frac{Q_0-Q_m}{I_m}. \qquad (6)$$

Для других областей температур испарителя выражение (6) переходит к виду

$$\frac{1}{K}+\frac{1}{V}\frac{\nu_a}{\nu_d}=\frac{1}{K}+\frac{e\beta\eta\, n}{I}=\frac{Q_0-Q}{I}. \qquad (7)$$

Анализ показал, что с помощью выражений (4)-(7) можно определять кинетические характеристики термодесорбции, а также теплоту сублимации атомов веществ.

Кинетические характеристики термодесорбции и испарения. На рис. 4 построен график температурной зависимости соотношения (7) для натрия в интервале от T_d^m = 407 K до T = 455 K при T_E = 965.3 K и соответствующей этой температуре K = 9.13 с$^{-1}$. Данный график имеет следующие характеристики. При температуре T_d^m значение (6) равно 0.484 с$^{-1}$. С увеличением температуры T величина $(Q_0-Q)/I$ уменьшается до области, в которой $(Q_0-Q_{\min})/I_{\min}\approx$const. Это связано с уменьшением значения соотношения $e\beta\eta n/I\to 0$ с увеличением температуры. Поэтому в этой области $1/K\approx(Q_0-Q_{\min})/I_{\min}$. На графике в области стационарности $1/K$ $(Q_0-Q)/I$ $\approx$ const $\approx$ 0.109 с$^{-1}$, в области $1/V_{des}^{\max}$ равна 0.375 с$^{-1}$.

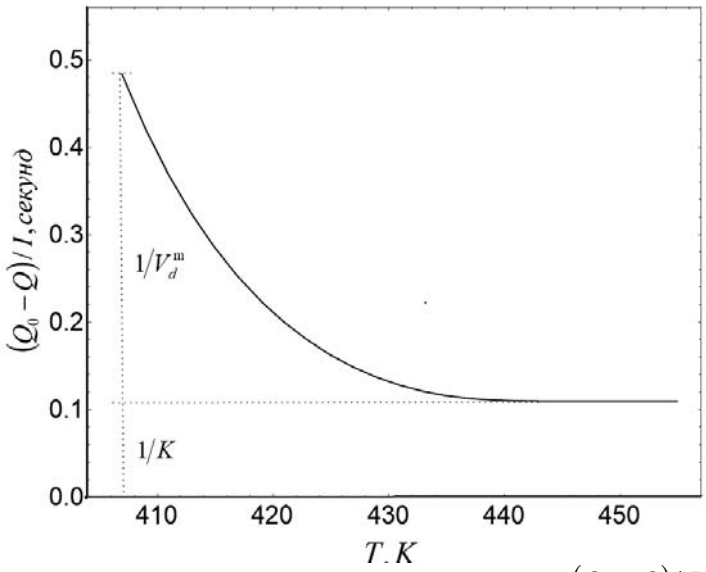


Рис. 4. Температурная зависимость соотношения $(Q_0-Q)/I$.

Кинетические характеристики испарения веществ можно определять по максимуму ТДПИ спектра или по температурной зависимости числа атомов на поверхности испарителя $n(T)$. Для определения теплоты сублимации по максимуму ТДПИ спектра можно использовать выражение, полученное из (6) (считая, что $D=kT_d^m/\hbar$):

$$q = kT_d^m \ln\left[\frac{kT_d^m}{\hbar}\left(\frac{Q_0 - Q_m}{I_m} - \frac{1}{K}\right)\right],$$

где $\hbar$ – постоянная Планка. Другим путем также, кроме q, можно определять D. Для этого нужно построить график, полученный из (4)

$$\ln\left[\frac{\gamma}{kT^2}\ln\frac{Q_0}{Q_0 - Q - I/K}\right] = \ln\frac{D}{q} - \frac{q}{kT},$$

Заключение. Таким образом, моделирование кинетики гетерогенных процессов в ТДПИ спектрометрии на основе закономерностей термодесорбционной спектрометрии и нестационарных процессов ПвИ показывает применимость метода ТДПИ спектрометрии для исследования кинетических характеристик взаимодействия частиц с поверхностью нагретого твердого тела, а также теплоты сублимации веществ. Источником информации об этих характеристиках являются зависимости температуры максимума, формы и интенсивности ТДПИ спектров анализируемых веществ от температуры термоэмиттера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов. Поверхностная ионизация (Москва, Наука, 1965).
2. У.Х. Расулев. Взаимодействие многоатомных частиц с поверхностью (Meriyus, Ташкент, 2011).
3. U.Kh. Rasulev, E.Ya. Zandberg, Progress in Surface Science **28**, № 3/4, 181 (1988).
4. U.Kh. Rasulev, S.S. Iskhakova et al., Inter. Jour. of Ion Mob. Spec. **4** (2), 121 (2001).
5. С.С. Исхакова. Термодесорбционная поверхностно-ионизационная спектрометрия физиологически активных веществ. Дисс. …канд. физ.-мат. наук (Ташкент, Институт электроники АН РУз, 2012).
6. Н.М. Попова, Л.В. Бабенкова, Г.А. Савельева, Ю.Г. Кульевская, Н.Г. Смирнова, В.К. Солнышкова. О современном методе термодесорбции и его использовании в адсорбции и катализе (Алма-Ата, Наука, 1985).
7. Э.Г. Назаров, У.Х. Расулев. Нестационарные процессы поверхностной ионизации (Ташкент, Фан, 1991).
8. У.Х. Расулев, Э.Я. Зандберг, Н.И. Ионов, Ш.М. Халиков, ЖТФ **48**(1), 133 (1978).