

Ю. А. ГЕЛЬМАН, А. М. ЗАЦЕЛЯНИН, Ю. Н. ЛЮБИТОВ, В. И. МИХАЙЛОВ

АНОМАЛЬНАЯ ЭМИССИЯ ДИМЕРОВ ХЛОРИСТОГО НАТРИЯ С ПОВЕРХНОСТИ ТАНТАЛА И ПЛЕНКИ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 4 V 1970)

В литературе неоднократно (^{1, 2}) рассматривались особенности испарения хлористого натрия. В последние годы особенное внимание уделяется кинетике этого процесса (^{3, 4}). Мы ограничимся лишь необходимыми замечаниями о работах предшественников. Работа (⁵) по измерению давления насыщенного пара хлористого натрия, многократно проверенная (^{8, 9}) и подтвержденная, нуждается в корректировке (^{6, 7}) в связи с присутствием в паре димеров Na_2Cl_2 , что не было известно авторам работы (⁵). Наиболее корректным исследованием лэнгмюровского испарения NaCl является работа (⁸), так как даже в более поздних исследованиях (³) плохо контролировался обратный поток частиц на испаряющуюся поверхность. Ввиду малого температурного диапазона данные работы (⁸) имеют низкую точность.

Более подробное исследование кинетики испарения и взаимодействия молекулярного пучка хлористого натрия с танталом и пленкой поваренной соли вынуждает по-новому рассматривать эти процессы. К данному исследованию близка работа (¹⁰) по изучению диссоциации на вольфраме молекул хлористого и иодистого натрия до атомов. Аппаратура, использованная нами, уже описывалась (¹¹).

Пучок нейтральных частиц Na_2Cl_2 и NaCl , поступающих из пушки *I* (рис. 1) на мишень *З*, вступал с нею во взаимодействие, а продукты реакции попадали в камеру *б* и детектировались масс-спектрометром. Анализатор *7* позволяет нам резко снизить вредное влияние фона (¹²). Схема рис. 1 позволила нам провести три цикла измерений: 1) измерение скорости испарения по Лэнгмюру пленок поваренной соли, предварительно напыленных на мишень; 2) измерение суммарной эмиссии молекул с мишени, покрытой той же пленкой, при падающем на мишень потоке частиц Na_2Cl_2 и NaCl ; 3) измерение потока молекул с чистого Ta , орошаемого потоком частиц Na_2Cl_2 и NaCl из молекулярной пушки. Во всех циклах изменялись температуры мишени T_{II} ($600-800^\circ\text{K}$ в первых двух циклах, $700-950^\circ\text{K}$ в третьем цикле) и пушки T_{C} (1015° и 1044°K).

Парциальные давления потоков NaCl и Na_2Cl_2 определяли по формулам

$$P_M = K_M I_M T_{\text{II}} = K_M (I^{58} - I^{81}) T_{\text{II}}, \quad P_D = K_D I^{81} T_{\text{II}},$$

где $l = 0,34$ определялся ранее (²), $K_M = 1,04 \cdot 10^8$ тор/а·град, $K_D = 1,36 \cdot 10^5$ тор/а·град (последние два коэффициента найдены «сшиванием» наших данных с данными (⁸) в точках $P_M = 5 \cdot 10^{-4}$ тор и $P_D = 1 \cdot 10^{-4}$ тор), I^{58} и I^{81} — измерявшиеся нами ионные токи.

Обработанные по этим формулам результаты первых двух циклов измерений показаны на рис. 2, где кружочками указано место «сшивания». Полученные теплоты активации испарения $E_M = 51,1 \pm 1,5$ и $E_D = 60,2 \pm 1,5$ ккал/моль согласуются с другими данными. Хотя мы и не подтвердили парциальные теплоты активации испарения, полученные авторами (⁸), но их экспериментальные точки (см. рис. 2) удовлетвори-

тельно ложатся на экстраполяционную часть наших кривых. По нашим данным не подтверждена температурная зависимость ⁽³⁾ коэффициента испарения α , определяемого по формулам $\alpha_i = P_{iA} / P_{iB}$, где P_{iA} и P_{iB} — парциальные давления мономера или димера, измеренные соответственно по Лэнгмюру и Кнудсену.

Выше точек 3, 5, 7 и 9 ветви второго цикла сливаются с кривыми первого цикла измерений. Но, в то время как «мономерные ветви» 9—10 и 12—13 «прижимаются» с понижением температуры к кнудсеновской кривой II—III,

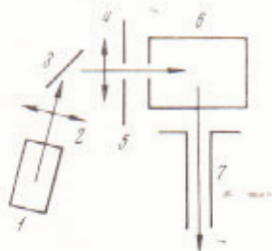


Рис. 1

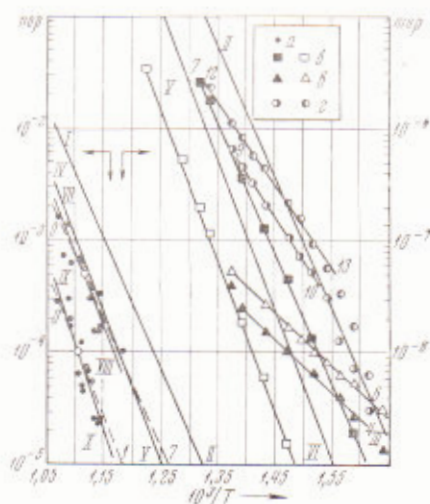


Рис. 2

Рис. 1. Физическая схема эксперимента. 1 — молекулярная пушка с ячейкой Кнудсена; 2 — заслонка падающих молекулярных пучков; 3 — танталовая мишень; 4 — заслонка детектируемых молекулярных потоков; 5 — коллиматор; 6 — ионизационная камера масс-спектрометра; 7 — электростатический анализатор детектируемых частиц по тепловым скоростям

Рис. 2. Парциальные давления мономеров и димеров хлористого натрия. I, II, III — давления пара мономеров и IV, V, VI — димеров, вычисленные по данным ⁽³⁾; VII, VIII и IX, X — парциальные давления пара мономеров и димеров по работе ⁽⁸⁾ (а — их экспериментальные данные); б — наши данные (по мономерам и димерам) первого цикла; в — эмиссия димеров при $T_c = 1015$ и 1044°K ; г — то же для мономеров

«димерные ветви» 3—4 и 5—6 пересекают кнудсеновскую кривую V—VI с достоверностью, превышающей ошибки измерений.

В третьем цикле получены кривые (рис. 3), где v — отраженные танталом потоки мономеров и димеров (част/см²·сек), вычисленные из наших экспериментов с использованием указанной градуировки и по известной формуле

$$v_i = p_i / \sqrt{2\pi m k T}.$$

Здесь димеры (как и во втором цикле) ведут себя anomalно: вместо крутого спуска с ростом температуры до уровня, не регистрируемого нашим детектором (что наблюдали для тех же частиц на вольфраме в работе ⁽¹⁰⁾), мы обнаружили пологий выход на высоко расположенное плато. Эти факты подчеркиваются рис. 4, где приведены наши результаты (обработанные для всех циклов) по константе равновесия реакции диссоциации димеров на мономеры:

$$K_D = P_M^2 / P_D.$$

Теплота диссоциации, вычисленная на основе кнудсеновских и лэнгмюровских кривых, оказалась равной 46 ± 3 ккал/моль в согласии с другими литературными данными. Аномально ведут себя участки 5–6 и 7–8 второго цикла и участок 9–10 — третьего цикла измерений.

Если предположить, что часть димеров, падающих на мишень, отражается упруго, то после обра-

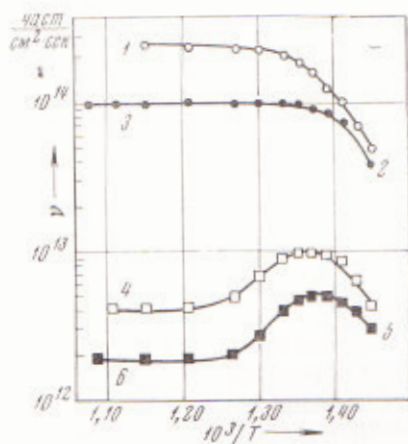


Рис. 3

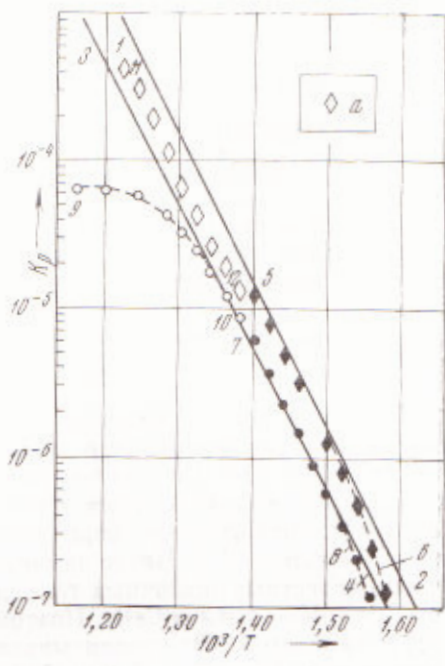


Рис. 4

Рис. 3. Потoki мономеров и димеров с Та (3-й цикл): 1–2 и 4–5 при $T_c = 1044^\circ\text{K}$; 2–3 и 5–6 при 1015°K

Рис. 4. Константы равновесия. 1–2 — по данным (5), 3–4 — по первому циклу; 5–6 — наши данные второго цикла при $T_c = 1044^\circ\text{K}$; 7–8 — то же для $T_c = 1015^\circ\text{K}$; 9–10 — то же для $T_c = 1044^\circ\text{K}$ по третьему циклу; а — результат учета частично упругого отражения

ботки кривых 1–2 и 4–5 (рис. 3) получается система точек 11–12 (рис. 4), лежащих на прямую, наклон которой совпадает с наклоном прямых 1–2 и 3–4.

Выводы. На основе выполненных экспериментов, можно предположить, что некоторая доля частиц Na_2Cl_2 упруго отражается от мишени из тантала и от пленки поваренной соли. Для выяснения причин наблюдаемых эффектов необходимо продолжить исследования.

Авторы выражают благодарность И. В. Обреимову за интерес к работе.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
28 IV 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. Verkwowitz, W. A. Chupka, J. Chem. Phys., 29, 633 (1958). ² П. А. Акшишин, Л. Н. Горохов, Л. Н. Сидоров, Вестн. МГУ, № 6, 197 (1959). ³ J. E. Lester, G. A. Somorjai, J. Chem. Phys., 49, 2940 (1968). ⁴ T. E. Joice, R. T. Grimley, J. Chem. Phys., 51, 468 (1969). ⁵ В. Н. Зимм, J. E. Мауер, J. Chem. Phys., 12, 362 (1944). ⁶ Н. И. Ионов, ДАН, 59, 467 (1948); Докторская диссертация, Л., 1948. ⁷ R. C. Miller, P. Kush, J. Chem. Phys., 25, 860 (1956). ⁸ G. M. Rothberg, M. Eisenstadt, P. Kush, J. Chem. Phys., 30, 517 (1959); M. Eisenstadt, V. S. Rao, G. M. Rothberg, J. Chem. Phys., 30, 604 (1959). ⁹ Ан. Н. Немеянов, Л. А. Сазонов, ЖНХ, 2, 946 (1957). ¹⁰ Н. И. Ионов, М. А. Митцев, ЖТФ, 35, № 10, 1863 (1965). ¹¹ Ю. Н. Любитов, Ю. А. Гельман и др., Приборы и техн. эксп., № 3, 218 (1969); ВИНТИ деп. № 525–69. ¹² Ю. Н. Любитов, В. И. Михайлов и др., Письма ЖЭТФ, 8, № 2, 82 (1968).