

О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ РАБОТЫ ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ТРУДНОЛЕТУЧИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2024 г. А. Я. Борщевский

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

e-mail: andrey.borschevsky@gmail.com

Поступила в редакцию 06.12.2023 г.

После доработки 06.12.2023 г.

Принята к публикации 20.12.2023 г.

Путем численных экспериментов изучена возможность измерения работы выхода металлов и солевых систем через измерения парциальных давлений ионной составляющей газовой фазы в рамках эффузионного метода Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения. Проанализированы принципиальные источники возникновения ошибочных данных. Рассмотрены различные определения работы выхода электрона и связь между ними.

Ключевые слова: работа выхода, высокотемпературная масс-спектрометрия, эффузия, парциальные давления, заряженные составляющие насыщенного пара

DOI: 10.31857/S0044453724090101, EDN: ONVGTB

ВВЕДЕНИЕ

Определение работы выхода (РВ) электрона металлов, твердых неорганических соединений и систем на их основе – важная задача физической химии и техники, поскольку эта величина является фундаментальной характеристикой поверхности твердого тела, определяющей эмиссионную способность материала.

Понятие РВ применимо не только к электрону, но и любой заряженной частице, способной переходить из вещества через его поверхность в вакуум или иную среду. В данной работе речь идет об удалении электрона в вакуум. РВ известна для большинства химических элементов и многих соединений – оксидов, боридов, карбидов, нитридов, силицидов [1]. Нас будут интересовать исследования, выполненные в рамках эффузионного метода Кнудсена в сочетании с масс-спектрометрической регистрацией нейтральных и заряженных составляющих газовой фазы, получившего название высокотемпературная масс-спектрометрия (ВТМС) [2]. Основная цель – выяснить, в какой степени можно считать результаты измерений РВ, величинами, объективно характеризующими исследуемые вещества.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эффузионный метод

Применительно к ионам, присутствующим в насыщенном паре конденсированных веществ,

метод предполагает вытягивание ионов из эффузионной ячейки (ЭЯ) электростатическим полем через небольшое отверстие, ускорение их до энергии (2–4 кэВ), необходимой для работы масс-анализатора, и измерение ионных токов в приемнике ионов. Принципиальная схема ионного источника (ИИ) и важнейшие его параметры показаны на рис. 1. Парциальные давления заряженных составляющих пара обычно на 6–10 порядков ниже давлений нейтральных составляющих.

Ввиду того, что мы рассматриваем принципиальные моменты, будем считать, что ИИ работает идеально: ионы истекают только из эффузионного отверстия (ЭО) и светосила ионной оптики одинакова в режимах вытягивания ионов обоих знаков. В частности, одинакова чувствительность прибора к положительным и отрицательным ионам.

Различные определения РВ электрона

Разобраться в методах получения РВ невозможно без анализа различных определений данной величины. Общим для них является факт, что заряженная частица обладает некоторой положительной энергией связи с веществом. Это очевидно уже из того, что точечный заряд притягивается ко всякому нейтральному телу.

В ВТМС рабочие температуры $T \sim 1000$ К, так что любые вещества обладают некоторой проводимостью, и поэтому электрический потенциал одинаков на поверхности образца. То же относится

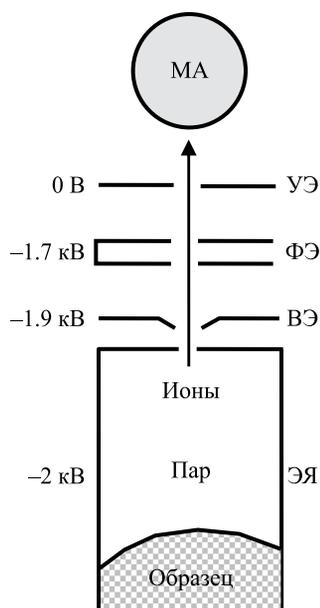


Рис. 1. Схема ионного источника; ВЭ – вытягивающий электрод, ФЭ – фокусирующий электрод, УЭ – ускоряющий электрод, МА – масс-анализатор.

к потенциалу в объеме. Отсюда следует, что с феноменологической точки зрения нет необходимости различать проводники, полупроводники и диэлектрики. Это уместно делать для интерпретации РВ в рамках зонной теории кристаллов.

Наиболее общее определение РВ дано в [3]: работа, которую необходимо совершить над частицей для ее удаления обратимым образом. Будучи термодинамической величиной, РВ зависит от температуры, давления, условий, в которых происходит удаление, – при постоянстве заряда тела или его потенциала. В изобарно-изотермических условиях минимальная работа, затрачиваемая при переводе 1 моль зарядов из тела в вакуум, равна увеличению мольной энергии Гиббса ($\Delta G_m > 0$). Речь идет о квазистатическом переходе электронов в состояние идеального газа под действием воображаемого силового поля [4]. Этот переход следует отличать от эмиссии электронов, когда электронный газ является компонентом насыщенного пара конденсированного тела, находится в равновесии с последним без всякого поля, и $\Delta G_m = 0$.

Выход заряженной частицы из вещества сопряжен с преодолением потенциального барьера, возникающего благодаря существованию на поверхности двойного электрического слоя (ДЭС). Он характеризуется поверхностной плотностью дипольного момента, которая обеспечивает скачок потенциала по обе стороны поверхности. Структура ДЭС весьма чувствительна к внешним загрязнениям и зависит от кристаллографического

направления. Ясно поэтому, что РВ определяется состоянием поверхности проводника. По современным представлениям РВ можно условно разделить на две части – работу по преодолению ДЭС и поляризационную, обусловленную притяжением уходящего электрона к телу [5].

Термоэлектрическая РВ (Φ_{TE}), определяемая по температурной зависимости тока эмиссии электронов из нагретого металла с использованием известного теоретического выражения для плотности тока эмиссии (формулы Ричардсона – Дэшмана) [6]:

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_{TE}}{k_B T}\right), \quad (1)$$

$$A = \frac{m_e e k_B^2}{2\pi^2 \hbar^3} = 1.2 \times 10^6, \text{ Ам}^{-2} \text{ К}^{-2}.$$

Такой эксперимент аналогичен процедуре определения энтальпии сублимации вещества по температурной зависимости упругости его пара.

Формула (1) приведена в современном виде, отличающимся от [6] множителем 2 перед экспонентой. Эта поправка возникает благодаря существованию у электрона спина – обстоятельству, которое не могло быть учтено Дэшманом в силу исторических причин.

В работах [7–13], выполненных эффузионным методом Кнудсена, которые нас здесь интересуют, авторы понимают РВ как энтальпию сублимации заряженной частицы ($\Delta_s H_i^\circ$). Так, в [9] РВ электрона кристаллических галогенидов щелочных металлов (МХ) определена опосредованно, с помощью специального термохимического цикла, в который входят измеренные температурные зависимости токов ионов M_2X^+ или MX_2^- , присутствующих в насыщенном паре соединений. Во-первых, правильнее было бы говорить о парциальной мольной энтальпии сублимации. Во-вторых, в реальных условиях ячейка с образцом соли, очевидно, не изолирована, а поддерживается под фиксированным потенциалом, поэтому потеря заряда при “сублимации” ионов определенного знака должна компенсироваться его притоком из резервуара (электротехнической земли). Только тогда имеет место аналогия с сублимацией. Нельзя не отметить, что Φ_{TE} в (1) согласно основополагающей работе [6] относится к абсолютному нулю температуры, в отличие от ричардсоновской РВ Φ_{RICH} , фигурирующей в формуле для j , выведенной Ричардсоном ранее. Связь между этими величинами дается равенством $\Phi_{TE} = \Phi_{RICH} - (3/2) k_B T/e$.

Насколько нам известно, ранее определенные РВ через $\Delta_s H_i^\circ$ в литературе отсутствовали. Обычно РВ определяют как энергию связи электрона в кристалле или энергию, связанную

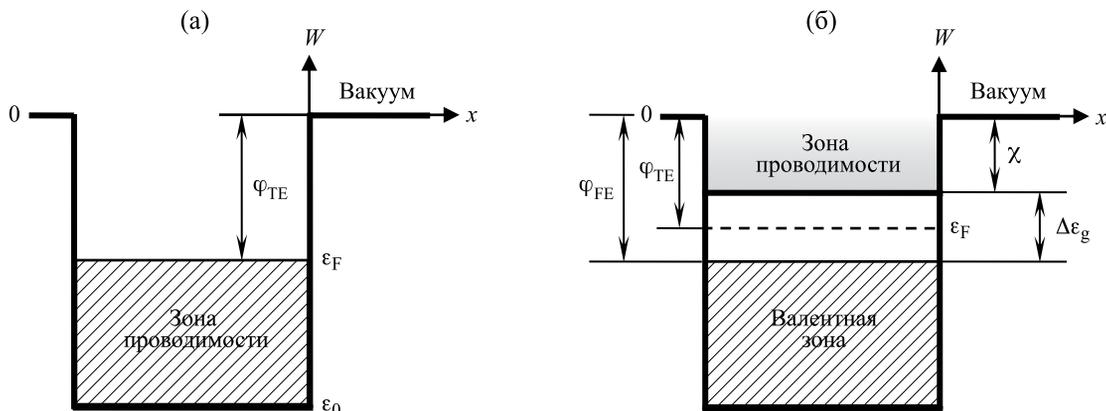


Рис. 2. К определениям РВ электрона проводников (а), полупроводников или диэлектриков (б); w_{FE} – фотоэлектронная РВ; $\Delta\epsilon_g$ – ширина запрещенной зоны; χ – энергия сродства к электрону вещества.

с термодинамически равновесным переходом электрона из кристалла во внешнюю среду [14]. Тогда разность между энергией и энтальпией в расчете на 1 моль есть $PV = RT$, так что эту поправку легко учесть. При $T \approx 1000\text{K}$ она составляет примерно $8.3 \text{ кДж моль}^{-1} \approx 0.1 \text{ эВ}$.

Еще одно определение РВ электрона [14] – “минимальная энергия, необходимая для перемещения его с поверхности Ферми в твердом теле в точку пространства, где поле отсутствует”. Оно относится и к металлам, и полупроводникам, и диэлектрикам. Имеется в виду перевод электрона с уровня, отвечающего энергии Ферми ϵ_F , в свободное состояние в вакууме с нулевой кинетической энергией, причем переход должен быть адиабатическим, а не вертикальным. На самом деле не имеет значения, с какого именно уровня энергетической зоны удален электрон (образовавшаяся вакансия заполняется электроном с более высоких уровней), и только тогда данное определение имеет термодинамический смысл. Однако полностью придать ему этот смысл невозможно, так как ϵ_F есть химический потенциал электронного газа в кристалле при $T = 0$, т.е. не зависит от температуры. Другие смыслы РВ видны из рис. 2. Величину χ называют сродством к электрону [14], она могла бы служить еще одним определением РВ – для диэлектриков с достаточно широкой запрещенной зоной.

Таким образом, понятие РВ неоднозначно. Ради справедливости следует сказать, что различия в значениях РВ, связанные с различием определений, скорее всего, не превышают погрешностей измерения РВ известными способами, если отбросить фотоэлектронную РВ (w_{FE}) как величину, не имеющую отношения к рассматриваемому вопросу.

Формула (1) выведена с использованием распределения Ферми–Дирака, и в ней $\phi_{TE} = \epsilon_0 - \epsilon_F$ (ϵ_0 – дно потенциальной ямы, в которой находится электрон в твердом теле), так что определения

2 и 4 следует считать идентичными. По-видимому, термоэлектрическая РВ – единственная энергетическая характеристика связи электрона с кристаллом, доступная измерению и имеющая термодинамический смысл. Далее мы будем под РВ подразумевать именно эту величину и обозначать ее посредством ϕ .

РВ связана с парциальным давлением электронов в насыщенном паре внутри замкнутой полости в веществе соотношением [15]

$$P_e = CT^{5/2} \exp\left(-\frac{\phi}{k_B T}\right), \quad C = 2k_B \left(\frac{m_e k_B}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}. \quad (2)$$

Давления заряженных составляющих в замкнутой полости

Обычно ЭЯ изготавливается из тугоплавких и инертных по отношению к образцу металлов (Ni, Mo, W, Pt) или соединений того же свойства. Многие авторы справедливо считают [11, 16], что в условиях ВТМС внутренняя поверхность ячейки покрыта адсорбционным слоем толщиной в несколько диаметров молекул загруженного в нее образца. Поэтому ионный состав пара определяется эмиссионными свойствами изучаемого вещества.

Возьмем в качестве вещества чистую кристаллическую соль $\text{MX}(\text{cr})$, где М – щелочной металл, X – галоген. Основной компонент пара – молекулы MX . Нас будут интересовать также продукты гомолитической (М, X) и гетеролитической (M^+ , X^-) диссоциации этих молекул и, в связи с соотношением (2), электроны (e^-). Эксперименты показывают [17], что помимо вышеуказанных ионов в соизмеримых количествах имеются ионы M_2X^+ и MX_2^- , учет которых для демонстрационных целей не принципиален.

Таблица 1. Характеристики ионизированного газа при 1000 К ($z_i = \pm 1$)

$n = \sum n_i^{\pm}, \text{ см}^{-3}$	$P = \sum P_i^{\pm}, \text{ атм}$	$r_D, \text{ см}$	N_D	$\bar{r}, \text{ см}$	$\lambda, \text{ см}$
7.34×10^{13}	10^{-5}	2.55×10^{-5}	5.1	1.48×10^{-5}	9.15×10^{-4}
7.34×10^{12}	10^{-6}	8.06×10^{-5}	16.1	3.19×10^{-5}	7.03×10^{-3}
7.34×10^{11}	10^{-7}	2.55×10^{-4}	51	6.88×10^{-5}	5.71×10^{-2}
7.34×10^{10}	10^{-8}	8.06×10^{-4}	161	1.48×10^{-4}	0.48
7.34×10^9	10^{-9}	2.55×10^{-3}	510	3.19×10^{-4}	4.15
7.34×10^8	10^{-10}	8.06×10^{-3}	1610	6.88×10^{-4}	36.5
7.34×10^7	10^{-11}	2.55×10^{-2}	5.10×10^3	1.48×10^{-3}	326
7.34×10^6	10^{-12}	8.06×10^{-2}	1.61×10^4	3.19×10^{-3}	2.94×10^3
7.34×10^5	10^{-13}	2.55×10^{-1}	5.10×10^4	6.88×10^{-3}	2.68×10^4
7.34×10^4	10^{-14}	0.81	1.61×10^5	1.48×10^{-2}	2.45×10^5
7.34×10^3	10^{-15}	2.55	5.10×10^5	3.19×10^{-2}	2.28×10^6
7.34×10^2	10^{-16}	8.06	1.61×10^6	6.88×10^{-2}	2.12×10^7
7.34×10^1	10^{-17}	25.5	5.10×10^6	1.48×10^{-1}	1.98×10^8

Примечание. $N_D = \frac{4\pi}{3} n r_D^3$, $\bar{r} = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}$, $l = \frac{e^2}{k_B T} = 1.67 \cdot 10^{-6}$ см, $\lambda = \left[2\pi n l^2 \ln\left(1 + \frac{9}{4\pi n l^3}\right)\right]^{-1}$; N_D – среднее число заряженных частиц в объеме сферы радиуса r_D ; \bar{r} – среднее расстояние между ионами, λ – длина свободного пробега ионов [27].

Таблица 2. Константы равновесия (атм) реакций с участием галогенидов щелочных металлов

Соединение	$T, \text{ К}$	$-\lg K_1$	$-\lg K_2$	$-\lg K_3$	$-\lg K_4$
NaF	800	9.9813	26.3844	31.5999	19.6445
	900	8.0090	22.8621	27.8748	17.1299
	1000	6.4437	20.0417	24.8827	15.1059
CsI	800	5.0974	17.6074	23.7557	17.6224
	900	3.7538	15.1581	20.9022	15.3500
	1000	2.8374	13.1968	18.6073	13.5200

Свойства газовой фазы, которая представляет собой слабо ионизированный газ, существенно зависят от соотношения длины Дебая

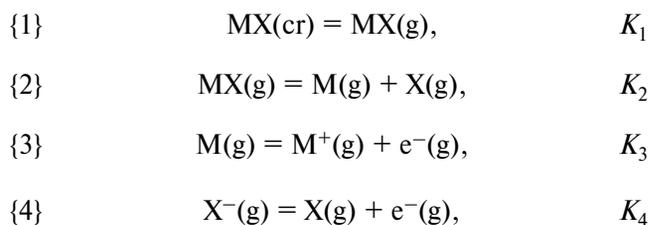
$$r_D = \sqrt{\frac{k_B T}{4\pi e^2 \sum n_i z_i^2}} = \frac{1}{2\sqrt{\pi P}} \frac{k_B T}{e} \quad (3)$$

и характерного линейного размера L полости, содержащей газ. В формуле (3) n_i – плотность зарядов сорта i (см^{-3}), $z_i = \pm 1$ – зарядовые числа, P – суммарное давление заряженных составляющих (дин см^{-2}), $e = 4.8 \times 10^{-10}$ ед. СГСЭ. Важнейшие параметры плазмы при 1000 К приведены в табл. 1. Условие идеальности плазмы – $N_D \gg 1$.

При высоком давлении $r_D \bar{L}$ (в опытах $L \approx 10$ мм) и внутренняя область газа нейтральна, а избыточный заряд сосредоточен в пристеночном слое толщиной $\sim r_D$. Если же $r_D \ll L$ (низкое давление) то нейтральность не гарантирована. Поскольку

результат расчета давлений заранее не известен, его надо считать численным экспериментом, который покажет его применимость.

Низкие давления. Между интересующими нас составляющими пара возможны следующие независимые реакции:



где K_1, K_2, K_3 и K_4 – константы равновесия. Значения констант для NaF и CsI для численного моделирования взяты из справочника [18] и приведены в табл. 2. Эти данные соответствуют высшему классу точности I.

Соли MX сублимируют конгруэнтно, поэтому парциальные давления компонентов связаны условием равенства элементных составов обеих фаз в соотношении $M/X = 1/1$. В результате получаем недоопределенную систему из четырех уравнений с пятью неизвестными парциальными давлениями:

$$P(M)P(X) = K_2P(MX), \quad (4)$$

$$P(M^+)P(e^-) = K_3P(M), \quad (5)$$

$$P(X)P(e^-) = K_4P(X^-), \quad (6)$$

$$P(M) + P(M^+) = P(X) + P(X^-). \quad (7)$$

В обычной практике соединения MX справедливо считают однокомпонентными, однако в рассматриваемом случае, когда необходимо учитывать электроны, положение меняется. Давления $P(MX)$ и $P(e^-)$ в соответствии с равновесием {1} и формулой (2) независимо определяются одной лишь температурой, и можно произвольно задать либо φ , либо $P(e^-)$. Рассматриваемая двухфазная система в реальных условиях является открытой, так как обмен заряженными частицами между газовой и твердой фазами (например, при изменении температуры) должен компенсироваться электронами из внешнего резервуара (электротехнической земли). Результаты расчета для NaF и CsI приведены в строках (а) табл. 3, 4 при каждом заданном $P(e^-)$ и отвечающей ему $P(V)$.

Высокие давления. При $r_D \bar{L}$ к уравнениям (4)–(7) следует добавить условие нейтральности газовой фазы:

$$P(M^+) = P(X^-) + P(e^-). \quad (8)$$

Тогда система уравнений полностью определена при каждой температуре. Рассчитанные парциальные давления и некоторые другие параметры газовой фазы приведены в табл. 5, 6.

*Давления заряженных составляющих
в условиях вытягивания ионов*

Низкие давления. В условиях отбора ионов из ЭЯ с помощью электрического поля их истечение из ЭО нельзя считать эффузией, так как на выходе из отверстия заряды имеют энергию в несколько эВ, что примерно на два порядка больше тепловой энергии, отвечающей температурам ~ 1000 К. Этот вопрос качественно затрагивался в [8, 19, 20]. Количественная картина (для потенциала U) проникновения однородного электростатического поля (напряженностью E) в ЭЯ, рассчитанная нами по формулам для бесконечной проводящей плоскости с круглым отверстием [3], показана на рис. 3 и в табл. 7. За исходные параметры взяты величины, типичные для экспериментов.

$$U = -\frac{E}{\pi} \sqrt{|\eta|} \left(\frac{\sqrt{\xi}}{a} \operatorname{arctg} \frac{a}{\sqrt{\xi}} - 1 \right),$$

$$\eta = \frac{\rho^2 + z^2 - a^2 - \sqrt{(\rho^2 + z^2 - a^2) + 4a^2z^2}}{2},$$

$$\xi = \frac{-2a^2z^2}{\rho^2 + z^2 - a^2 - \sqrt{(\rho^2 + z^2 - a^2) + 4a^2z^2}}.$$

Формулы хорошо описывают реальное поле в области, не слишком близко прилегающей к стенкам камеры, и при условии $r_D \ll L$, когда экранированием поля пространственным зарядом можно пренебречь. В целом поле внутри ЭЯ носит характер дипольного, и U зависит от расстояния (r) от центра ЭО по закону обратного квадрата. Эквипотенциаль $k_B T/e = 86$ мВ, отвечающая средней тепловой энергии при 1000 К, расположена в заштрихованной области II. Обозначим ее площадь через S_U .

Несмотря на вышесказанное, описание истечения ионов из ЭЯ в терминах эффузии возможно благодаря тому, что поле в ячейке быстро убывает по мере удаления от ЭО, и объем ячейки можно достаточно резко разграничить на три части. В первой из них, прилегающей к стенкам (I на рис. 3), энергия направленного движения ионов много меньше тепловой энергии, газ можно считать невозмущенным полем и распределение ионов по скоростям соответствует максвелловскому. В области II это соотношение обратно. Между ними расположена весьма непротяженная “переходная” область III. Работу ЭЯ можно рассматривать как эффузию ионов из I в II через переходную зону. Тогда выражение для потока заряженных частиц будет отличаться от молекулярного эффузионного потока [2] лишь заменой $S_{эфф}$ на S_U , играющую роль эффективной площади отбора ионов [19]:

$$\rho_i^\pm = \frac{P_i^\pm S_U}{\sqrt{2\pi m_i^\pm k_B T}}, \quad (9)$$

где m_i – масса заряда сорта i . Величина S_U в отличие от $S_{эфф}$ может меняться в ходе эксперимента в зависимости от вытягивающего напряжения U_0 .

При вытягивании ионов следует заменить уравнение (7) для давлений уравнениями для потоков. С учетом (9) имеем для случаев отбора отрицательных и положительных ионов, соответственно:

$$\rho_M = \rho_X + \rho_{X^-}, \quad P_M = \sqrt{\frac{m_M}{m_X}} (P_X + \alpha P_{X^-}), \quad \alpha = \frac{S_U}{S_{эфф}},$$

$$\rho_X = \rho_M + \rho_{M^+}, \quad P_X = \sqrt{\frac{m_X}{m_M}} (P_M + \alpha P_{M^+}).$$

Таблица 3. Парциальные давления (атм) в паре NaF(cr) при 1000 К; $P(\text{NaF}) = 3.60 \times 10^{-7}$ атм

$P(e^-)$	φ , эВ		$P(\text{Na})$	$P(\text{F})$	$P(\text{Na}^+)$	$P(\text{F}^-)$	r_D , мм
10^{-28}	5.82	(a)	1.58×10^{-15}	2.07×10^{-12}	2.07×10^{-12}	2.64×10^{-25}	0.56
		(b)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-11}	6.96×10^{-27}	0.09
		(c)	3.03×10^{-16}	1.08×10^{-11}	3.96×10^{-13}	1.38×10^{-24}	1.28
10^{-22}	4.63	(a)	5.71×10^{-14}	5.72×10^{-14}	7.49×10^{-17}	7.30×10^{-21}	93.1
		(b)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-17}	6.96×10^{-21}	90.9
		(c)	5.88×10^{-14}	5.56×10^{-14}	7.71×10^{-17}	7.09×10^{-21}	91.8
10^{-20}	4.23	(a)	5.72×10^{-14}	5.72×10^{-14}	7.49×10^{-19}	7.30×10^{-19}	660
		(b)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-19}	6.96×10^{-19}	660
		(c)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-19}	6.96×10^{-19}	660
10^{-18}	3.83	(a)	5.72×10^{-14}	5.72×10^{-14}	7.50×10^{-21}	7.29×10^{-17}	93.7
		(b)	6.11×10^{-14}	5.72×10^{-14}	8.01×10^{-21}	6.83×10^{-17}	96.8
		(c)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-21}	6.96×10^{-17}	95.9
10^{-14}	3.04	(a)	2.12×10^{-13}	1.54×10^{-14}	2.78×10^{-24}	1.97×10^{-13}	1.77
		(b)	1.18×10^{-12}	2.78×10^{-15}	1.54×10^{-23}	3.55×10^{-14}	3.78
		(c)	6.00×10^{-14}	5.45×10^{-14}	7.86×10^{-25}	6.96×10^{-13}	0.96

Обозначения: (a) – замкнутая полость, (b) – вытягивание отрицательных ионов, (c) – вытягивание положительных ионов.

Таблица 4. Парциальные давления (атм) в паре CsI(cr) при 800 К, $P(\text{CsI}) = 7.99 \times 10^{-6}$ атм

$P(e^-)$	φ , эВ		$P(\text{Cs})$	$P(\text{I})$	$P(\text{Cs}^+)$	$P(\text{I}^-)$	r_D , мм
10^{-28}	4.62	(a)	3.35×10^{-14}	5.89×10^{-10}	5.88×10^{-10}	2.47×10^{-20}	2.66×10^{-2}
		(b)	4.49×10^{-12}	4.39×10^{-12}	7.89×10^{-8}	1.84×10^{-22}	2.29×10^{-3}
		(c)	6.19×10^{-15}	3.19×10^{-9}	1.09×10^{-10}	1.34×10^{-19}	6.17×10^{-2}
10^{-22}	3.67	(a)	4.40×10^{-12}	4.48×10^{-12}	7.73×10^{-14}	1.88×10^{-16}	2.32
		(b)	4.50×10^{-12}	4.39×10^{-12}	7.89×10^{-14}	1.84×10^{-16}	2.29
		(c)	3.64×10^{-12}	5.43×10^{-12}	6.38×10^{-14}	2.27×10^{-16}	2.55
10^{-20}	3.35	(a)	4.45×10^{-12}	4.43×10^{-12}	7.81×10^{-16}	1.86×10^{-14}	4.73
		(b)	4.77×10^{-12}	4.14×10^{-12}	8.37×10^{-16}	1.73×10^{-14}	4.90
		(c)	4.48×10^{-12}	4.40×10^{-12}	7.87×10^{-16}	1.85×10^{-14}	4.74
10^{-18}	3.03	(a)	5.29×10^{-12}	3.73×10^{-12}	9.29×10^{-18}	1.56×10^{-12}	0.52
		(b)	1.66×10^{-11}	1.19×10^{-12}	2.91×10^{-17}	5.00×10^{-13}	0.91
		(c)	4.49×10^{-12}	4.39×10^{-12}	7.89×10^{-18}	1.84×10^{-12}	0.48
10^{-14}	2.39	(a)	2.88×10^{-10}	6.86×10^{-14}	5.05×10^{-20}	2.88×10^{-10}	0.04
		(b)	1.59×10^{-9}	1.24×10^{-14}	2.80×10^{-19}	5.19×10^{-11}	0.09
		(c)	4.49×10^{-12}	4.39×10^{-12}	7.89×10^{-22}	1.84×10^{-8}	0.005

Обозначения: (a) – замкнутая полость, (b) – вытягивание отрицательных ионов, (c) – вытягивание положительных ионов.

Для вычислений принята оценочная величина $\alpha = 30$. Результаты расчетов представлены в табл. 3–6 в строках (b) и (c).

Высокие давления. При $r_D < L$ в плазме возможно макроскопическое пространственное разделение разноименных зарядов. При любой

Таблица 5. Сравнение результатов расчета давлений (атм) продуктов диссоциации NaF в условиях электронейтральности пара

	$P(\text{Na})$	$P(\text{F})$	$P(\text{Na}^+)$	$P(\text{F}^-)$
$T = 800 \text{ K}, P_{\text{NaF}} = 1.04 \times 10^{-10}, P_e = 2.35 \times 10^{-26}, \varphi = 4.24 \text{ эВ}, r_D = 5500 \text{ см}$				
(a)	6.56×10^{-19}	6.56×10^{-19}	7.03×10^{-25}	6.79×10^{-25}
(b)	6.64×10^{-19}	6.49×10^{-19}	7.11×10^{-25}	6.72×10^{-25}
(c)	6.64×10^{-19}	6.49×10^{-19}	7.11×10^{-25}	6.72×10^{-25}
$T = 900 \text{ K}, P_{\text{NaF}} = 9.79 \times 10^{-9}, P_e = 3.11 \times 10^{-23}, \varphi = 4.24 \text{ эВ}, r_D = 1300 \text{ см}$				
(a)	3.67×10^{-16}	3.67×10^{-16}	1.57×10^{-21}	1.54×10^{-21}
(b)	3.71×10^{-16}	3.63×10^{-16}	1.59×10^{-21}	1.52×10^{-21}
(c)	3.71×10^{-16}	3.63×10^{-16}	1.59×10^{-21}	1.52×10^{-21}
$T = 1000 \text{ K}, P_{\text{NaF}} = 3.60 \times 10^{-7}, P_e = 1.01 \times 10^{-20}, \varphi = 4.23 \text{ эВ}, r_D = 66 \text{ см}$				
(a)	5.72×10^{-14}	5.72×10^{-14}	7.44×10^{-19}	7.34×10^{-19}
(b)	5.79×10^{-14}	5.65×10^{-14}	7.53×10^{-19}	7.26×10^{-19}
(c)	5.78×10^{-14}	5.65×10^{-14}	7.53×10^{-19}	7.26×10^{-19}

Обозначения: (a) – замкнутая полость, (b) – вытягивание отрицательных ионов, (c) – вытягивание положительных ионов.

Таблица 6. Сравнение результатов расчета давлений (атм) продуктов диссоциации CsI в условиях электронейтральности пара

	$P(\text{Cs})$	$P(\text{I})$	$P(\text{Cs}^+)$	$P(\text{I}^-)$
$T = 800 \text{ K}, P_{\text{CsI}} = 7.99 \times 10^{-6}, P_e = 2.05 \times 10^{-21}, \varphi = 3.46 \text{ эВ}, r_D = 7.38 \text{ мм}$				
(a)	4.44×10^{-12}	4.44×10^{-12}	3.81×10^{-15}	3.81×10^{-15}
(b)	4.55×10^{-12}	4.34×10^{-12}	3.90×10^{-15}	3.72×10^{-15}
(c)	4.44×10^{-12}	4.45×10^{-12}	3.81×10^{-15}	3.81×10^{-15}
$T = 900 \text{ K}, P_{\text{CsI}} = 1.76 \times 10^{-4}, P_e = 7.48 \times 10^{-19}, \varphi = 3.45 \text{ эВ}, r_D = 0.67 \text{ мм}$				
(a)	3.50×10^{-10}	3.50×10^{-10}	5.86×10^{-13}	5.86×10^{-13}
(b)	3.63×10^{-10}	3.38×10^{-10}	6.08×10^{-13}	5.65×10^{-13}
(c)	3.45×10^{-10}	3.55×10^{-10}	5.79×10^{-13}	5.94×10^{-13}
$T = 1000 \text{ K}, P_{\text{CsI}} = 1.45 \times 10^{-3}, P_e = 8.64 \times 10^{-17}, \varphi = 3.45 \text{ эВ}, r_D = 0.11 \text{ мм}$				
(a)	9.61×10^{-9}	9.61×10^{-9}	2.75×10^{-11}	2.75×10^{-11}
(b)	1.01×10^{-8}	9.12×10^{-9}	2.90×10^{-11}	2.61×10^{-11}
(c)	9.33×10^{-9}	9.90×10^{-9}	2.67×10^{-11}	2.83×10^{-11}

Обозначения: (a) – замкнутая полость, (b) – вытягивание отрицательных ионов, (c) – вытягивание положительных ионов.

интенсивности эмиссии ионов и электронов ДЭС претерпевает такое изменение потенциала, которое способствует прохождению в газовую фазу зарядов одного знака и препятствует зарядам другого знака, обеспечивая нейтральность газа во внутренней области ЭЯ. Из табл. 1 видно, при каких давлениях и концентрациях ионов начинает выполняться указанное условие.

При наличии отверстия в полости поток ионов через него определяется не только эмиссионной способностью стенок. Если имеется внешнее вытягивающее поле, то оно экранируется собственным электрическим полем плазмы, и уменьшение напряженности поля, проникающего в ЭЯ, происходит быстрее, чем в пустой ячейке. Для демонстрации характерных параметров, описывающих

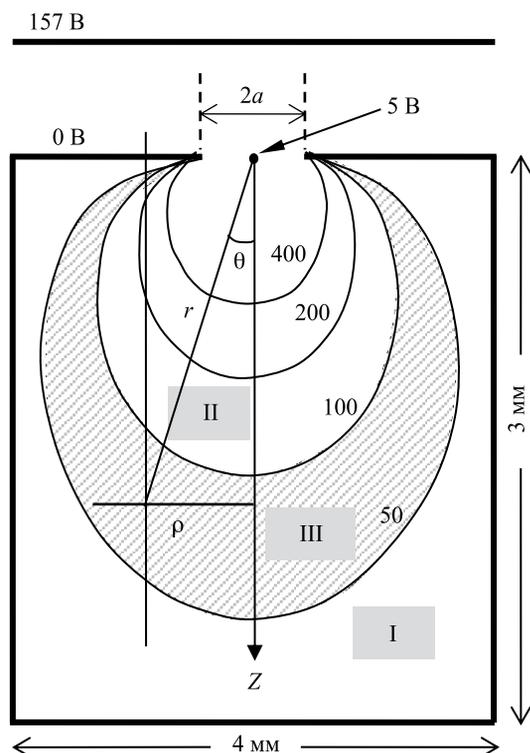


Рис. 3. Сечения эквипотенциальных поверхностей электрического поля внутри ЭЯ; $a = 0.5$ мм, $E = 31.45$ В мм⁻¹. Потенциалы указаны в мВ.

проникновение поля в плазму, на рис. 4а (кривая Ia) представлены результаты расчета для равновесной плазмы в однородном поле, направленном вдоль оси x , по формуле из [21]

$$\operatorname{th} \frac{eU}{4k_B T} = \operatorname{th} \frac{eU_0}{4k_B T} \exp\left(-\frac{x}{x_D}\right),$$

где U_0 – потенциал поля на границе плазмы. Для сравнения показана кривая IIa, отвечающая простому экспоненциальному закону затухания поля $U = U_0 \exp(-x/x_D)$. В плоскости $x = 0$ находится непроницаемая для частиц перегородка; среднее направленное движение ионов в плазме отсутствует. За начало отсчета потенциала U принято его значение на бесконечной глубине. Величина U выражена в единицах $k_B T/e$, x – в единицах дебаевской длины x_D . На рис. 4б показано, на какую глубину проникает в плазму эквипотенциаль $k_B T/e$ при заданном потенциале внешнего поля U_0 на границе (кривая Ib). В отличие от экспоненциального закона (кривая IIb) эта глубина не может быть больше $1.4x_D$ и практически не зависит от внешнего поля при $U_0 > 10$.

Процесс вытягивания плазмы в вакуум (случай ЭЯ) довольно хорошо описан в литературе [22] при анализе работы электрических зондов,

Таблица 7. Зависимость потенциала внутри ЭЯ с круглым отверстием диаметром 0.5 мм от глубины проникновения поля

r , мм	U , мВ	
	$\theta = 0$	$\theta = 45^\circ$
0	5000	5000
0.5	1073	1123
1	364	301
2	100	74.3
3	45.5	32.9
4	25.8	18.5
5	16.6	11.8
6	11.5	8.19
7	8.48	6.02
8	6.50	4.61
9	5.14	3.64
10	4.16	2.95

плазменных источников ионов, и т.п. Непосредственным источником ионов является граница плазмы – поверхность, на которой поле обращается в нуль. В пространстве между границей плазмы и вытягивающим электродом происходит ее разрушение, и имеется направленный поток заряженных частиц. Плотность потока описывается выражением, не зависящим от вытягивающего напряжения U_0 :

$$\rho_i^\pm = \frac{1}{4} n_i^\pm \bar{v}_i^\pm,$$

Величиной, зависящей от U_0 , является толщина слоя разрушения плазмы x_d . Связь между n_i^\pm , U_0 и x в рассматриваемом случае дается уравнением [22]

$$\frac{1}{4} e n_i^\pm \bar{v}_i^\pm = \frac{1}{9\pi} \left(\frac{2e}{m_i^\pm} \right)^{1/2} \frac{U_0^{3/2}}{x^2}. \quad (10)$$

Учитывая, что $\bar{v}_i^\pm = (8k_B T / \pi m_i^\pm)^{1/2}$, используя (3) и подставляя в (10), получим

$$x_d = \frac{4}{3} \pi^{1/4} U_0^{3/4}. \quad (11)$$

Из (11) видно, что в отличие от случая с непроницаемой перегородкой поле может проникать в плазму на сколь угодно большую глубину. Под U_0 следует понимать потенциал в центре ЭО относительно ЭЯ, и он имеет иной смысл, чем вытягивающее напряжение в ВТМС. Согласно табл. 7 значение U_0 близко к 5 В, что отвечает 58 в единицах $k_B T/e$ при 1000 К.

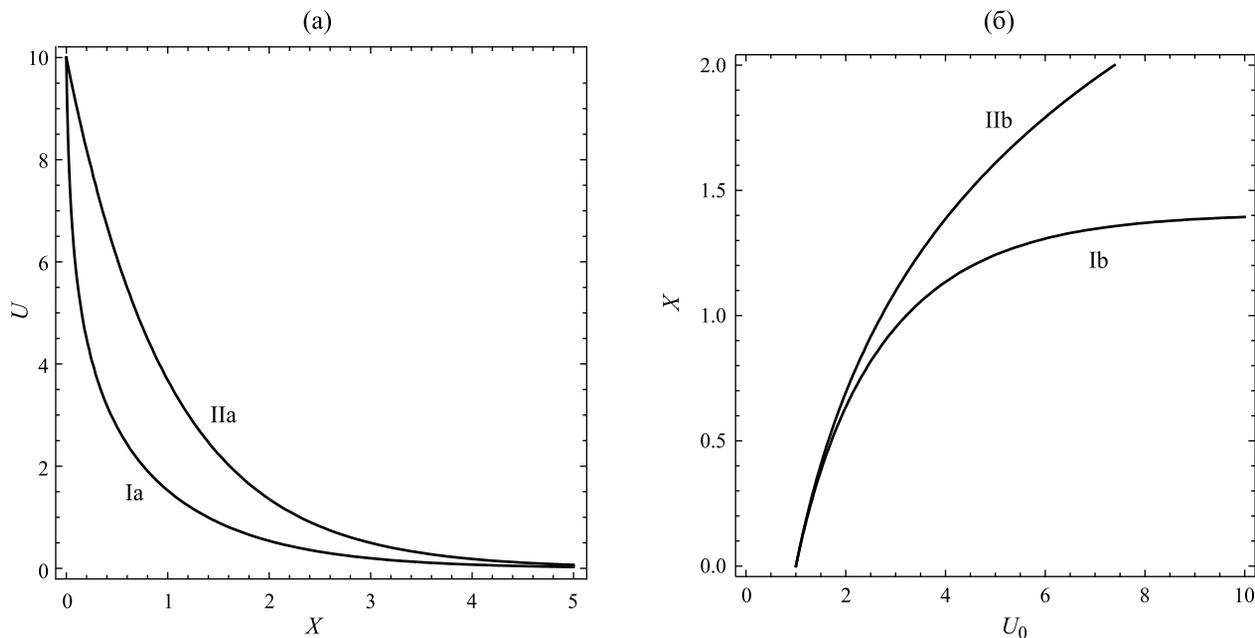


Рис. 4. Глубина проникновения электростатического поля в плазму в закрытой полости (а) и в условиях вытягивания ионов (б).

Таким образом, в ЭЯ роль S_U играет граница плазмы, площадь которой, в отличие от случая малых давлений, зависит не только от U_0 , но и от концентрации ионов. Это означает, что коэффициент чувствительности экспериментальной установки (κ) изменяется с давлением ионов (например, при изменении температуры опыта), то есть может нарушаться линейная связь между ионными токами I_i и парциальными давлениями P_i ионов, лежащая в основе всех эффузионных экспериментов [20]:

$$P_i^\pm = \kappa I_i^\pm \sqrt{m_i^\pm} T S_U^{-1}.$$

В силу особенностей конфигурации ЭЯ отбор ионов из различных ее областей имеет разный характер. Вблизи краев ЭО плазма полностью разрушена, и отбор ионов происходит как с открытой поверхности, а из удаленных от ЭО областей – как из плазмы. Отметим, что это давно обнаружено при изучении электронной эмиссии полых катодов [23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе расчеты состава газовой фазы проведены без каких-либо предположений за исключением химического равновесия. В замкнутой полости этот вопрос не возникает. В ЭЯ одно из условий равновесия состоит в выполнении неравенства $\lambda \gg d_{эфф}$ (см. табл. 1) для нейтральных составляющих пара. Для заряженных составляющих $d_{эфф}$ следует заменить характерным линейным

размером области III (рис. 3), а в случае высоких давлений – границы плазмы. Свойства этой области III определены таким образом, что за ее внешними пределами максвелловское распределение ионов по скоростям не нарушается. Отметим, что принятая в расчетах величина $\alpha = S_U/S_{эфф} = 30$ является верхней оценкой; линейный размер области III вряд ли превышает $d_{эфф}$ более чем в 5 раз. Если форму эквипотенциала или границы плазмы считать сферой, то $\alpha \approx 25$. Таким образом, химическое равновесие не нарушается по указанным причинам.

Другая причина, которая может препятствовать достижению равновесия в полости с ЭО – низкая ионная проводимость полимолекулярного адсорбционного слоя образца (NaF и CsI в нашем случае), поверхность которого эмитирует заряженные частицы. В работе [10] убедительно показано, что этот фактор не оказывает заметного влияния.

Обращает на себя внимание, что вытягивание ионов оказывает сильное влияние на отношения давлений $P(M)/P(X)$ и $P(M^+)/P(X^-)$ только тогда, когда сами эти отношения либо очень велики, либо очень малы. Это имеет место при слишком низких или слишком высоких давлениях электронов. Например, для NaF при 1000 К и $P(e^-) = 10^{-28}$ атм. давление Na^+ выше, чем F^- на 13 порядков (см. табл. 3). При этом нарушается нейтральность пара, хотя радиус r_D мал по сравнению с размером полости, что должно было ее обеспечивать. При “высоком” $P(e^-) = 10^{-14}$ атм. картина прямо противоположная. Зато для промежуточного значения

$P(e^-) = 10^{-20}$ атм. указанные выше отношения близки к единице, и нейтральность соблюдается, несмотря на большой дебаевский радиус (66 см). Неудивительно поэтому, что расчет всех давлений сразу (в том числе электронов), предполагающий наложение условия нейтральности, дает тот же самый результат (см. табл. 5). Получается, что это требование соблюдается автоматически, и конгруэнтная сублимация NaF имеет место не только в обычном смысле, но и означает практически одинаковую интенсивность эмиссии ионов разного знака. Аналогичное поведение наблюдается и в случае CsI (см. табл. 4, 6).

Другой важный результат состоит в том, что согласно табл. 5, 6 для всех случаев РВ оказывается одинаковой с точностью до 0.01 эВ при различных температурах и давлениях $P(e^-)$, отличающихся на три порядка. Строго говоря, РВ любого эмиттера зависит от температуры и обычно ее аппроксимируют линейной зависимостью $\varphi(T) = \varphi(0) + aT$. По данным [24] средний температурный коэффициент различных эмиттеров лежит в пределах $a = \pm(10^{-3} - 10^{-6})$ эВ \times К $^{-1}$. Для NaF и CsI коэффициент a , разумеется, не известен, но при $\Delta T = 100 - 200$ К эффект мог бы быть замечен. Покажем, однако, что его отсутствие является следствием связи (2) между давлением электронов, температурой и РВ. Перепишем (2) в виде

$$\Phi(\varphi; T, P_e) = \varphi - k_B T \left(\ln C + \frac{5}{2} \ln T - \ln P_e \right) = 0. \quad (12)$$

Выражение Φ можно рассматривать как функцию трех аргументов, один из которых (φ) сам является функцией остальных двух. Вычислим так называемую полную частную производную $D\Phi/DT$ по температуре:

$$\begin{aligned} \frac{D\Phi}{DT} &= \frac{\partial\Phi}{\partial\varphi} \frac{\partial\varphi}{\partial T} + \frac{\partial\Phi}{\partial T} = \\ &= \frac{\partial\varphi}{\partial T} - k_B \left(\ln C + \frac{5}{2} \ln T - \ln P_e + \frac{5}{2} \right). \end{aligned}$$

Но второй член в (12) есть производная $\partial\varphi/\partial T$, так что $D\Phi/DT = 0$. Несмотря на это, можно утверждать, что вычисленная РВ, если и отличается от истинного значения, то не сильно.

Проблема измерения РВ электрона эффузионным методом состоит в возможном искажении этой величины по сравнению со значением, получаемом путем измерения тока эмиссии в условиях вакуума по методике Ричардсона–Дэшмана. Для этого имеются две фундаментальные причины: 1) Наличие плотности заряда вблизи внутренней поверхности ЭЯ (если $r_D \ll L$), что приводит к появлению дополнительного энергетического барьера, не

имеющего отношения к свойствам ДЭС вещества как такового; 2) Адсорбция продуктов диссоциации молекул (M, X, M^+, X^-), меняющая структуру ДЭС за счет отличия $P(M)/P(X)$ и $P(M^+)/P(X^-)$ от единицы в объеме газовой фазы. Если в первом случае можно оценить возникающий потенциал, то во втором такая возможность не просматривается. Влияние обоих факторов будет минимальным, если измерения проводятся в нейтральном паре, что, очевидно, не может быть гарантировано во всех опытах. Рассмотрим с этой точки зрения результаты вычислений, проделанных в настоящей работе.

Из табл. 3 видно, что неравенство $r_D \ll 10$ мм хорошо соблюдается в диапазоне $P(e^-) = 10^{-22} - 10^{-18}$ атм. В остальных случаях $r_D \gg 10$ мм, и давления ионов разных знаков различаются на много порядков, то есть отсутствует нейтральность пара. При низком давлении электронов (10^{-28} атм.) общее давление ионов определяется катионами Na^+ , а при высоком (10^{-14} атм.) — анионами F^- . Весьма значительно, хотя и в меньшей степени, различаются давления Na и F. В промежуточном случае (10^{-20} атм) давления Na^+ и F^- близки, хотя r_D (66 см) сильно превышает размер полости. Очевидно, именно давление электронов, близкое данному, нивелирует дисбаланс между энергией ионизации $IE(Na)$ (5.14 эВ) и сродством к электрону атома $EA(F)$ (3.45 эВ). Соответственно, близкими оказываются давления продуктов гомолитической диссоциации NaF по реакции {2}. Поскольку избыточный заряд в объеме полости практически отсутствует, можно надеяться, что полученная РВ (4.23 эВ) близка в величине, определяемой внутренними свойствами соли. Более точное давление электронов 1.01×10^{-20} атм (табл. 5), полученное принудительным наложением условия (8), совпадает с приведенным выше, так что избыточный заряд отсутствует несмотря на большой радиус Дебая. Неудивительно поэтому, что указанное выше значение $\varphi(NaF)$ совпадает с полусуммой $[IE(Na) + EA(F)]/2 = (5.14 + 3.45)/2 = 4.23$ эВ — факт, отмеченный в [13], хотя там почему-то приведено значение 4.27 эВ.

Таким образом, в случае NaF (табл. 5) давления заряженных составляющих оказываются столь низкими, что r_D превышает размер ЭЯ на 2–4 порядка. Замечательно, что нейтральность пара при определенном P_e имеет место без требования (8). Это дает основания надеяться, что достаточно точные измерения парциальных давлений эффузионным методом привели бы к величине φ образца, определяемой самим кристаллом.

Похожая картина получается для CsI, но при более низкой температуре 800 К (см. табл. 6). При 1000 К и даже 900 К рассмотрение не имеет смысла, так как упругость пара данного вещества выходит за пределы применимости эффузионного метода.

Таблица 8. Рассчитанные парциальные давления (атм) составляющих насыщенного пара некоторых галогенидов щелочных металлов по литературным данным

MX	T, K	$P(M) = P(X)$	$P(M^+)$	$P(e^-)$	$\varphi_0, *эВ$	Литература
NaF	1100	3.5×10^{-12}	1.1×10^{-16}	1.2×10^{-18}	4.27	[13]
CsI	800	4.4×10^{-12}	6.8×10^{-15}	3.0×10^{-21}	3.48	[13]

* $\varphi_0 = [IE(M) + EA(X)]/2$ – полусумма энергии (IE) ионизации и сродства к электрону (EA)

Так, $P(\text{CsI}, 900 \text{ K}) = 1.76 \times 10^{-4}$ атм. Отличие от NaF состоит в том, что даже при самой низкой из взятых температур (800 K) $r_D \sim 10$ мм, т.е. реализуется промежуточный случай и наложение условия (8) не вполне правомерно.

Ясно, что в таких простых случаях, как бинарные соединения MX, для нахождения РВ никаких особенных масс-спектрометрических измерений делать не надо, так как фактическая нейтральность пара приведет к значению $\varphi = [IE(M) + EA(X)]/2$. Однако при более богатом ионном и молекулярном составе пара на достоверные результаты можно рассчитывать лишь тогда, когда опыт позволяет убедиться в той степени нейтральности газовой фазы, которая обеспечивает отсутствие некомпенсированного заряда вблизи поверхности образца.

Что касается фактора адсорбции, то оценка искажений РВ за счет него не поддается количественному анализу. Полученные в настоящей работе парциальные давления это лишь теоретический расчет, по которому можно определить тенденцию возможных изменений φ . Так, из табл. 5, 6 следует, что вытягивание ионов в условиях, близких к нейтральности пара, и $\varphi = \text{const}$, слабо влияет на давления. Но даже весьма незначительное нарушение нейтральности может привести к изменению эффективной РВ. В [7] отмечается, что вытягивание отрицательных ионов способствует увеличению давлений ионов указанного знака, а не уменьшению, как показывает расчет равновесия. Это означает (в нашем примере), что в реальности поверхность откликается на избыток M и M^+ понижением РВ. Вытягивание положительных ионов дает обратный эффект. В ВТМС возможны только последовательные измерения ионных токов разноименных зарядов, поэтому результаты будут относиться к поверхностям с разной структурой ДЭС. В [8] проведен разбор влияния давления щелочного металла на давления ионов на примере системы NaF–AlF₃ с помощью модельных представлений. Рассматривая ионный кристалл как полупроводник с широкой запрещенной зоной, слабо допированный Na, и применяя закон Генри, автор установил, что давление ионов AlF₄–не зависит от давления Na. Роль щелочного металла сводится только к понижению РВ поверхности изучаемой солевой системы. Тем самым он подтвердил, что получить

значение φ для чистого кристалла в данном случае невозможно.

Для пушей наглядности возможностей эффузионного метода стоит рассмотреть некоторые другие результаты, имеющиеся в литературе. В работах [12, 13] использован любопытный способ расчета парциального давления электронов и других заряженных составляющих в насыщенном паре вольфрама и некоторых галогенидов щелочных металлов, основанный на принципе экстремума общего давления при конгруэнтной сублимации. Результаты для этого второго случая представлены в табл. 8. В первом случае металл рассматривается как бинарная система $W^+ - e^-$, в которой имеется “соединение” W с узкой областью гомогенности. Парциальные давления P_i определяются из уравнений, получающихся приравниванием к нулю производной $\partial P / \partial P_i$ от полного давления P по P_i .

Хорошо известно, что указанный принцип применим к любым двухфазным системам с любым числом компонентов. Он утверждает равенство составов сосуществующих фаз при экстремуме температуры или давления. В случае вольфрама, обозначая мольную долю электронов в металле через x, а в паре – через y, должно быть $x = y$. Предложенный в [12, 13] метод представляется эквивалентным использованию обобщенного уравнения Ван-дер-Ваальса, которое не требует громоздких выкладок и, главное, дополнительных предположений для получения численных результатов. В самом деле, запишем для данного случая это уравнение в переменных газовой фазы [25], положив в нем $T = \text{const}$ (m указывает на молярные значения объема и энергии Гиббса):

$$\left[V_m^{(cr)} - V_m^{(g)} - (x - y) \frac{\partial V_m^{(g)}}{\partial y} \right] dP = (x - y) \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial y^2} \right)^{(g)} dy. \quad (13)$$

Учитывая, что $P_e = yP$, $V_m^{(g)} = RT/P$, $G_m^{(g)} = (1 - y)\mu^{(g)}(W^+) + y\mu^{(g)}(e^-)$, можно переписать (13) в виде

$$\frac{\partial P}{\partial P_e} = \frac{RT(x - P_e / P)}{(1 - P_e / P)[P_e V_m^{(cr)} - RTx]}. \quad (14)$$

Таблица 9. Термодинамические данные реакций в газовой фазе вольфрама

Реакция	$\Delta_r\Phi^\circ$, Дж \times моль $^{-1}\times$ К $^{-1}$	lgK	K
{5}W(cr) = W(g)	145.42	-14.606	2.48×10^{-15}
{6}W(g) = W $^+$ (g) + e $^-$ (g)	41.47	-17.944	1.14×10^{-18}
{7}W $^-$ (g) = W(g) + e $^-$ (g)	38.13	-0.062	0.866

Таблица 10. Парциальные давления (атм) в паре вольфрама при 2000 К

P(W)	P(W $^+$)	P(W $^-$)	P(e $^-$)	ϕ , эВ	r_D , мм	Лит.
Случай 1: P(W $^+$) = P(e $^-$)						
2.47×10^{-15}	5.31×10^{-17}	1.52×10^{-31}	5.31×10^{-17}	7.29	156	
2.5×10^{-15}	6.8×10^{-17}	1.1×10^{-27}	6.8×10^{-17}	8.6	320*	[12]
Случай 2: P(W $^+$) = P(W $^-$)						
2.47×10^{-15}	2.84×10^{-24}	2.84×10^{-24}	9.92×10^{-10}	4.40	0.05	
	2.8×10^{-22}	2.8×10^{-22}	1.7×10^{-11}	4.40		[12]
Случай 3: P(W $^+$) = P(W $^-$) + P(e $^-$)						
2.47×10^{-15}	5.31×10^{-17}	1.52×10^{-31}	5.31×10^{-17}	7.29	156	

* Рассчитано неверно, без учета давлений всех заряженных составляющих.

Производная (14) равна нулю, когда $x = P_e/P$, но это и означает, что составы газовой и твердой фаз совпадают, поскольку конгруэнтная сублимация вольфрама по утверждению авторов [12] предполагает равенство $x(W^+, \text{сг.}) = x(e^-, \text{сг.})$. Тогда без всяких дополнительных предположений парциальные давления заряженных составляющих можно вычислить таким же простым способом, как это сделано в настоящей работе для солей MX, записав соответствующие равновесия и решив простейшую систему уравнений:

$$\{5\} \quad W(\text{cr}) = W(\text{g}), \quad P(W) = K_5 = 2.477 \times 10^{-15}, \quad (15)$$

$$\{6\} \quad \begin{aligned} W(\text{g}) &= W^+(\text{g}) + e^-(\text{g}), \\ P(W^+)P(e^-)/P(W) &= K_6 = 2.477 \times 10^{-15}, \end{aligned} \quad (16)$$

$$\{7\} \quad \begin{aligned} W^-(\text{g}) &= W(\text{g}) + e^-(\text{g}), \\ P(W)P(e^-)/P(W^-) &= K_7 = 0.8624, \end{aligned} \quad (17)$$

$$P(W^+) = P(e^-). \quad (18)$$

Константы равновесия реакций {5} и {6} рассчитаны нами по данным [18] для $T = 2000$ К по формуле

$$\ln K = \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta_r H^\circ_0}{T} + \Delta_r \Phi^\circ_T \right),$$

где Φ° – приведенный термодинамический потенциал.

В систему включена реакция {7}, так как в [12] учтено присутствие в паре аниона W^- . Данные о термодинамических функциях $W^-(\text{g})$ в [18] отсутствуют. При практически одинаковых массах W и W^- отличие $\Phi^\circ(W^-, \text{г})$ от $\Phi^\circ(W, \text{г})$ сводится к учету статистических весов основного состояния (6S_0 и 5D_0 , соответственно). Эта поправка равна $R \ln(6/5)$. Средство к электрону $EA(W) = 0.816$ эВ = 78.73 кДж моль $^{-1}$ взято из [26] как наиболее надежное. Собранные таким образом данные для реакций {5}–{7} приведены в табл. 9.

Решая систему (15)–(18), находим $P(W^+) = P(e^-) = 5.31 \times 10^{-17}$ атм., $P(W^-) = 1.52 \times 10^{-31}$ атм. (см. табл. 10, случай 1) В этой же таблице представлены результаты расчетов при других предположениях (случай 2 и 3), заменяющих собой условие (18). Близкие значения давлений получены в [12], но в приближении $K_5/K_7 \ll 1$, которое понадобилось авторам после применения уравнения $\partial P/\partial P_e = 0$. Давлению электронов отвечает $P(W) = 7.3$ эВ (в работе [12] почему-то 8.6 эВ), а общее давление заряженных частиц дает $r_D = 320$ мм. В любом случае ϕ резко отличается от значения 4.55 эВ, рекомендованного во многих справочных изданиях, и полученного измерениями тока эмиссии, то есть методом Ричардсона–Дэшмана. Объяснение авторов [12] следующее: “рассчитанная

величина относится к области, отстоящей от поверхности металла на расстояние, превышающее r_D ". Иначе говоря, к области пространства, где должна соблюдаться электронейтральность, а в значение ϕ автоматически включена потенциальная энергия, связанная с преодолением разности потенциалов, создаваемой областью с отличной от нуля общей плотностью заряда. Утверждение совершенно верное, хотя в наш расчет условие электронейтральности не закладывалось, а ее фактическое наличие связано с ничтожным давлением $P(W^-)$. Но r_D на полтора порядка превышает размер ЭЯ, значит, измерения парциальных давлений эффузионным методом привели бы к совершенно неверному результату для РВ. Стоит заметить, что плотность заряда в ЭЯ пренебрежимо мала, а значительная разность потенциалов возникает за счет гигантской протяженности "приповерхностного" слоя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты измерения РВ электрона эффузионным методом могут быть достоверными только тогда, когда эксперимент позволяет убедиться в электронейтральности газовой фазы. Это условие необходимое, но не достаточное, так как извлечение ионов разного знака электрическим полем может значительно влиять на РВ в противоположных направлениях. Но даже в самых благоприятных случаях полученные данные вряд ли заслуживают внесения в реестр справочных данных, поскольку не являются свойствами соединений как таковых.

Работа выполнена при поддержке проекта "Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение (№ 121031300039-1). Автор выражает благодарность к.х.н. М. И. Никитину за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фоменко В.С.* Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981.
2. *Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В.* Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ, 1985.
3. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит, 2005.
4. *Леонтович М.А.* Введение в термодинамику. Статистическая физика. М.: Наука, 1983.
5. *Владимиров В.В.* Физическая электроника. Часть 1. Термоэлектронная эмиссия. М.: Физматлит, 2005.
6. *Dushman S.* // Phys. Rev. 1923. V. 21. № 6. P. 623.
7. *Sidorov L.N.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1981. V. 38. № 1. P. 49.
8. *Никитин М.И.* // Теплофизика высоких температур. 1986. Т. 24. № 2. С. 247.
9. *Кудин Л.С., Дунаев А.М., Бутман М.Ф. и др.* // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 313.
10. *Никитин М.И., Збежнева С.Г.* // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 2. С. 229.
11. *Никитин М.И., Збежнева С.Г.* // Там же. 2014. Т. 52. № 4. С. 556.
12. *Никитин М.И., Чилингаров Н.С., Осина Е.Л. и др.* // Там же. 2018. Т. 56. № 4. С. 1.
13. *Осина Е.Л., Никитин М.И., Скокан Е.В. и др.* // Там же. 2023. Т. 61. № 1. С. 30.
14. *Зарубский А. А, Чернова А.П.* Структура и электронные свойства твердых тел. СПб., 2007.
15. *Зандберг Э.Я., Ионов Н.И.* Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969.
16. *Бутман М.Ф.* Масс-спектрометрическое исследование ионной компоненты в парах гидроксидов щелочных металлов методом ионно-молекулярных равновесий. Дисс. ... канд. хим. наук. Иваново: ИХТИ. 1985.
17. *Кудин Л.С., Гусаров А.В., Горохов Л.Н.* // Теплофизика высоких температур. 1973. Т. 11. № 1. С. 59.
18. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное издание в 4-х т. / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1984.
19. *Sidorov L.N., Sorokin I.D., Nikitin M.I. et al.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1981. V. 39. № 1. P. 311.
20. *Sidorov L.N., Zhuravleva I.D., Sorokin I.D.* // Mass Spectrom. Rev. 1986. V. 5. No 1. P. 73.
21. *Смирнов Б.М.* Физика слабоионизованного газа. М.: Наука, 1978.
22. *Габович М.Д.* Физика и техника плазменных источников ионов. М.: Атомиздат, 1972.
23. *Poole K.M.* // J. Appl. Phys. 1955. V. 26. No 9. P. 1176.
24. *Kawano H., Page F.M.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1983. V. 50. P. 1.
25. *Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др.* Термодинамика равновесия жидкость–пар. Л.: Химия, 1989.
26. *Смирнов Б.М.* Физика атома и иона. М.: Энергоатомиздат, 1986.
27. *Арцимович Л.А., Лукьянов С.Ю.* Движение заряженных частиц в электрических и магнитных полях. М.: Наука, 1972.