

ПОТЕНЦИАЛЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МНОГОАТОМНЫХ ИОНОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛА В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Н. М. Блаженков, Г. Я. Лаврентьев

Предлагается способ расчета потенциала взаимодействия многоатомной заряженной частицы с поверхностью на основе экспериментальных данных, полученных с помощью варьирования приложенного к поверхности электрического поля. Показано, что для диссоциативного иона триэтиламина $(M-N)^+$ форма потенциала межмолекулярного взаимодействия совпадает с модельным потенциалом 12-6 Леннарда-Джонса. Показано также, что методика позволяет определять положение заряда относительно поверхности в адсорбированном многоатомном ионе.

При изучении диссоциативной поверхностной ионизации аминов в ускоряющих ионы электрических полях \mathcal{E} [1, 2] было обнаружено, что полевые зависимости $\ln j = f(\sqrt{\mathcal{E}})$ токов j диссоциативных ионов $(M-N)^+$ (где M — молекула, N — атом водорода) не совпадают с аналогичными зависимостями тока атомарных ионов [1, 3]. Эти отклонения были объяснены [1, 4] различными формами потенциальных кривых взаимодействия многоатомных и одноатомных ионов с поверхностью. Природа такого различия может быть обусловлена различными вкладами в потенциалы взаимодействия с поверхностью дисперсионных, поляризационных и других сил для одноатомных и многоатомных частиц [5].

В работе предлагается способ определения потенциала взаимодействия многоатомной заряженной частицы с поверхностью с помощью варьирования приложенного к поверхности ускоряющего электрического поля. Величина образующегося в таком поле барьера Шоттки и его расстояние от поверхности x_0 определяются величиной приложенного поля \mathcal{E} [6]. Находя из эксперимента энергию десорбции многоатомного иона l^+ мы можем восстановить (определить) потенциал взаимодействия этой частицы с поверхностью в зависимости от расстояния между ними x , т. е. $l^+(x)$. Проанализируем корректность такого подхода.

Степень поверхностной ионизации α при $\mathcal{E}=0$ выражается через разность изотермических теплот испарения (десорбции) нейтральной l^0 частицы и ее иона l^+ и температуру поверхности T [6]

$$\alpha = B \exp \left[\frac{l^0 - l^+}{kT} \right] = B \exp \left[\frac{e(\varphi - V)}{kT} \right], \quad (1)$$

где B — отношения статсумм нейтрального и ионного состояний, k — постоянная Больцмана, V — потенциал ионизации частицы, e — заряд электрона, φ — работа выхода эмиттера.

При наличии электрического поля теплота десорбции иона уменьшится на величину $\lambda(\mathcal{E}) = l_0^+ - l_{\mathcal{E}}^+$. Кроме того, в поле \mathcal{E} на расстоянии от поверхности x_k , на котором кончается электронный обмен между частицей и поверхностью, уровень отсчета потенциала вакуума изменится на величину $e\mathcal{E}x_k$ [6]. Соответственно изменится энергия электронов нейтральной частицы, что можно представить как увеличение эффективной работы выхода поверхности на ту же величину $e\mathcal{E}x_k$. Таким образом, разность $l^0 - l_{\mathcal{E}}^+$ (при $\mathcal{E} \neq 0$) запишется в виде

$$l^0 - l_k^+ = l^0 - l_0^+ + \lambda(\mathcal{E}) = e(\varphi - V) + \lambda(\mathcal{E}) + e\mathcal{E}x_k. \quad (2)$$

Выражение для $\lambda(\mathcal{E})$ можно получить при интегрировании сил, действующих на ион от критического расстояния x_k до $x=\infty$ при $\mathcal{E}=0$ и до $x=x_0$ при $\mathcal{E}\neq 0$. Здесь x_0 — такое расстояние, при котором сила внешнего поля $e\mathcal{E}(x_0)$, действующая на ион, уравновешивает силы, действующие на ион со стороны эмиттера. К этим силам (при $x < x_0$) относятся сила зеркального изображения $e^2/(4x^2)$ и сумма быстроубывающих сил, представляемых в общем виде ориентационными, индукционными (поляризационными) силами и дисперсионным взаимодействием [5]. Работу быстроубывающих сил, а также возможное отступление от закона $e^2/(4x)$ [6] обозначим как некую поправку $\delta(\mathcal{E})$, представляемую далее в эмпирическом виде. Тогда в точке равновесия сил x_0 имеем

$$\frac{e^2}{4x_0^2} - \frac{d\delta(\mathcal{E})}{dx} = e\mathcal{E}(x_0),$$

откуда находим x_0

$$x_0 = \frac{e}{2} \sqrt{\frac{1}{e\mathcal{E} + \delta'_x}} \approx \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e}{\mathcal{E}} \left(1 - \frac{\delta'_x}{e\mathcal{E}}\right)}. \quad (3)$$

В присутствии ускоряющего поля работа по удалению иона с поверхности совершается только от x_k до положения максимума барьера Шоттки x_0 . Поэтому величина $\lambda(\mathcal{E})$ определится следующей разностью:

$$\lambda(\mathcal{E}) = \int_{x_k}^{\infty} \left(\frac{e^2}{4x^2} - \frac{d\delta(0)}{dx} \right) dx - \int_{x_k}^{x_0} \left(\frac{e^2}{4x^2} - \frac{d\delta(\mathcal{E})}{dx} - e\mathcal{E} \right) dx,$$

считая на основании нижеприведенных оценок, что до $x=x_0$ $\mathcal{E}=\text{const}$, получим

$$\lambda(\mathcal{E}, x) = \frac{e^2}{4x_0} + e\mathcal{E}x_0 + \delta(x_0, \mathcal{E}) - \delta(x_k, \mathcal{E}) + \delta(x_k, 0) - e\mathcal{E}x_k. \quad (4)$$

Выражение (4), как отмечалось, описывает только изменение потенциальной энергии иона при наличии поля \mathcal{E} , не затрагивая изменения энергии электронов нейтральной частицы, которое было описано членом $e\mathcal{E}x_k$ в (2). Поскольку при подстановке (4) в (2) слагаемые $e\mathcal{E}x_k$ взаимно сократятся, то последние слагаемые в (2) и в (4) мы далее учитывать не будем.

Как видно из (4), вклады $\delta(x, \mathcal{E})$ разделяются на две группы: вклады, обусловленные влиянием \mathcal{E} на адсорбированную частицу [$\delta(x_k, 0) - \delta(x_k, \mathcal{E})$], и вклад, связанный с изменением x_0 при изменении \mathcal{E} , $\delta(x_0, \mathcal{E})$. Обсуждение роли членов отложим до обсуждения экспериментальных результатов, обозначая далее их сумму, как и прежде, $\delta(\mathcal{E})$.

Для точечных ионов $\delta(\mathcal{E})=0$, и из (3) и (4) получим известный [6] результат, что расстояние от поверхности, на котором величина барьера снижается на $\lambda(\mathcal{E})=e\sqrt{e\mathcal{E}}$, равно $x_0=(1/2)\sqrt{e/\mathcal{E}}$.

На рис. 1, иллюстрирующем предлагаемый метод, представлены величины $\lambda(\mathcal{E}_1)$, $\lambda(\mathcal{E}_2)$ и x_{01} , x_{02} для двух полей ($\mathcal{E}_1=5.7 \cdot 10^5$ В/см и $\mathcal{E}_2=3.4 \cdot 10^6$ В/см) и не измененная полем кривая взаимодействия иона с проводящей поверхностью (кривая I).

В случае диссоциативной поверхностной ионизации в электрическом поле эмпирическое выражение для $\delta(\mathcal{E})$ может быть получено из сопоставления (2), (4) и уравнения для тока десорбируемых с поверхности ионов $(M-H)^+$ [2]: (при $\alpha \ll 1$)

$$\begin{aligned} j &= evB \exp \frac{l^0 - l_k^+}{kT} = evA \left(\frac{E}{kT} \right)^{\delta(\mathcal{E})} \exp \frac{e(\varphi - V + \sqrt{e\mathcal{E}}) - E}{kT} = \\ &= evA \exp \frac{e(\varphi - V + \sqrt{e\mathcal{E}}) + kT\delta(\mathcal{E}) \ln \left(\frac{E}{kT} \right) - E}{kT}, \end{aligned} \quad (5)$$

отсюда

$$\delta(\mathcal{E}) = kTb(\mathcal{E}) \ln\left(\frac{E}{kT}\right) - E, \quad (6)$$

где E — энергия активации диссоциации на поверхности, ν — поток молекул на поверхность, $b(\mathcal{E})$ — зависящее от \mathcal{E} число активных в отношении диссоциации степеней свободы молекулы M .

Используемые в дальнейшем экспериментальные данные получены при применении методики цилиндрического конденсатора, в котором в качестве эмиттера использовалась вольфрамовая нить $\varnothing 10$ мкм [1, 2]. При разности потенциалов u между эмиттером радиуса r и ускоряющим цилиндром радиуса R выражения для $\mathcal{E}(x)$ и $d\mathcal{E}/dx$ получим, разлагая известную формулу для $\mathcal{E}(r, R)$ в ряд по степеням $x/r \ll 1$,

$$\mathcal{E}(x) = \frac{u}{r\left(1 + \frac{x}{r}\right)} \frac{1}{\ln \frac{r}{R}} \approx \frac{u}{r} \frac{1}{\ln \frac{r}{R}} \left(1 - \frac{x}{r} + \frac{x^2}{r^2} - \dots\right). \quad (7)$$

Коэффициент при первой степени x в (7) является нулевым членом разложения $d\mathcal{E}/dx$. В дальнейшем в выражениях для $\mathcal{E}(x)$ и $d\mathcal{E}/dx$ мы ограничимся нулевыми членами разложения, т. е. будем считать \mathcal{E} и $d\mathcal{E}/dx$ постоянными величинами, так как $x/r \ll 10^{-3}$. Принимая во внимание (6) и (7), можно найти явный вид для $(d\delta(\mathcal{E}))/dx$

$$\frac{d\delta(\mathcal{E})}{dx} = \frac{d\delta(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} \frac{d\mathcal{E}}{dx} \approx - \frac{\mathcal{E}}{r} kT \ln\left(\frac{E}{kT}\right) \frac{d\delta(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} = -\delta'_x. \quad (8)$$

Зная δ'_x , можно по (3) вычислить x_0 . Подставив в (8) значения E и $(d\delta(\mathcal{E}))/d\mathcal{E}$, взятые из [2], найдем величину $\delta'_x/(e\mathcal{E}) < 10^{-3}$, которой по сравнению с единицей (3) пренебрегаем.

Таким образом, при построении потенциала взаимодействия многоатомных ионов с поверхностью в зависимости от расстояния между ними в качестве расстояния иона от поверхности берем значение $x_0 \approx (1/2) \sqrt{e/\mathcal{E}}$. При этом же поле определяется значение потенциала $l_i^+(x_0)$. Для вычисления $l_i^+(x_0)$ надо из уравнения (2) исключить l^0 . Для этого берем разность выражений (2) при двух различных полях \mathcal{E}_i и \mathcal{E}_1 . Поскольку взаимодействие радикала (M—H) с поверхностью обуславливается сильной и малозависящей от поля химической связью, то мы можем пренебречь изменением l^0 при увеличении напряженности поля от \mathcal{E}_1 до \mathcal{E}_i ($i=2, 3, 4, 5$). Величина поля \mathcal{E}_1 такова, что при всех i $\mathcal{E}_i \gg \mathcal{E}_1$ (см. таблицу), поэтому при составлении разности $(l_i^+ - l_1^+)$ членами $e^2/(4x_{0i})$ и $e\mathcal{E}_i x_{0i}$, соответствующими полю \mathcal{E}_1 , пренебрегаем, что находится в пределах погрешностей экспериментальных данных. Итак, на основании (2) и (4) можно записать

$$-(l_i^+ - l_1^+) = -\Delta l_i^+ = \frac{e^2}{4x_{0i}} + e\mathcal{E}_i x_{0i} + \delta(\mathcal{E}_i) - \delta(\mathcal{E}_1). \quad (9)$$

Уравнение (9) описывает кривые типа 2 и 3 на рис. 1. Для того чтобы перейти к кривым типа 1, надо член с $e\mathcal{E}_i x_{0i}$ перенести в левую часть (9). Тогда, учитывая (6), получим

$$\Delta U = -(\Delta l_i^+ + e\mathcal{E}_i x_{0i}) = \frac{e^2}{4x_{0i}} + kT \ln\left(\frac{E}{kT}\right) \Delta b(\mathcal{E}_i). \quad (10)$$

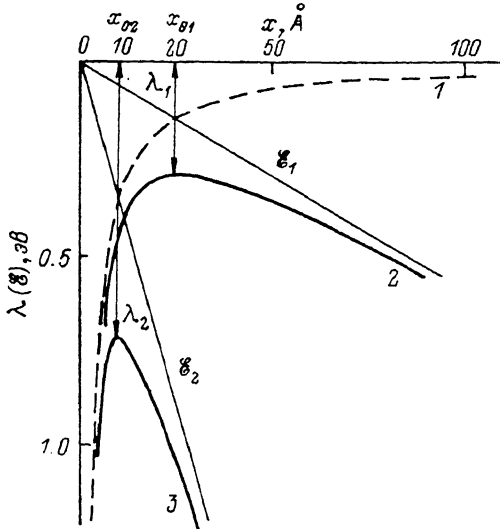


Рис. 1.

u , кВ	$E \cdot 10^{-5}$, В/см	x_0 , Å	ТЭА		ТМДАМ	
			Δb ($b(1) = 11.5$)	$\Delta \delta$, эВ	Δb ($b(1) = 15.8$)	$\Delta \delta$, эВ
0.1	0.3	114	0	0 ± 0.04	0	0 ± 0.04
2	5.7	25	1.8	0.08 ± 0.06	-0.6	-0.03 ± 0.04
4	11.0	18	2.8	0.43 ± 0.08	-1.5	-0.07 ± 0.05
8	23.0	12.5	1.0	0.04 ± 0.05	-3.3	-0.15 ± 0.08
12	34.0	10	0.7	0.03 ± 0.04	-4.6	-0.20 ± 0.11

Как видно из уравнения (10), отступления потенциала взаимодействия многоатомных ионов от кулоновского взаимодействия точечных зарядов пропорционально величине Δb . Этой же величиной, как было показано в [3, 4], определяется различие между полевыми зависимостями многоатомных и одноатомных ионов. В случае положительной величины Δb , как было показано в [3], у многоатомных ионов ток растет с полем быстрее, чем ток ионов In^+ .

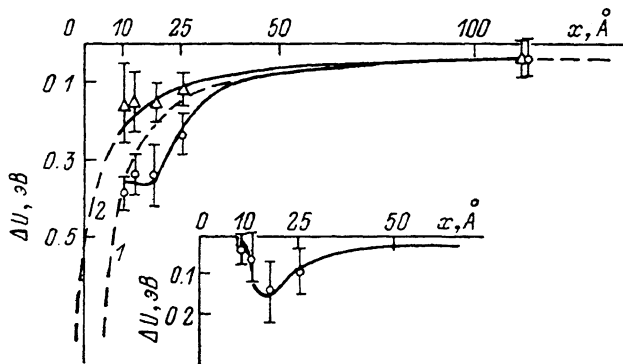
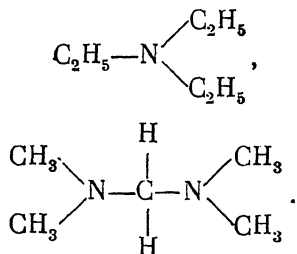


Рис. 2.

Этому соответствует различный наклон экспериментальных графиков, который сопоставлен с разной полевой температурой T_ϵ . Так, полевая температура иона In^+ совпадает с температурой поверхности T_ϵ . Для многоатомных ионов при $\Delta b > 0$ $T_\epsilon < T$. В случае $\Delta b < 0$ ток многоатомных ионов растет с полем медленней, чем ток In^+ , и поэтому $T_\epsilon > T$. Первая ситуация характерна для ионов $(\text{M}-\text{H})^+$ и $(\text{M}-\text{R})^+$ нескольких органических соединений, в том числе для ионов $(\text{M}-\text{H})^+$ триэтиламина (ТЭА). Вторая — для иона $(\text{M}-\text{H})^+$ тетраметилдиаминометана (ТМДАМ). Молекулы ТЭА и ТМДАМ имеют следующие структурные формулы:



Отметим, что насыщенные валентные связи имеют также ионы $(\text{M}-\text{H})^+$ и $(\text{M}-\text{R})^+$ этих веществ.

На рис. 2 для ионов $(\text{M}-\text{H})^+$ ТЭА и ТМДАМ отмечены значения $\Delta U_i(x_0; \mathcal{E}_i) = (e^2/(4x_0)) + \Delta \delta(\mathcal{E}_i)$, вычисленные по (10) на основе экспериментальных данных [2] и значения x_0 , которым они соответствуют (см. таблицу). Сплошная часть кривой I на рис. 2 проведена через экспериментальные и точки (соответствующие ΔU_i) для иона $(\text{M}-\text{H})^+$ ТЭА. Штриховая часть кривой I является

кулоновским потенциалом взаимодействия заряженной частицы и проводящей поверхности. Экспериментальные точки на этой потенциальной кривой соответствуют понижению кривой в интервале x от 10 до 25 Å. Стандартное отклонение подсчитано по формуле переноса ошибок [7] для $\Delta\delta(\mathcal{E})$. Дисперсии входящих в $\Delta\delta(\mathcal{E})$ величин взяты из экспериментальных данных [2], причем для kT в качестве дисперсии взят полный диапазон изменения T в опытах.

Наличие минимума на кривой 1 может быть объяснено дисперсионным взаимодействием иона $(M-H)^+$ с адсорбированными молекулами M [5] или с проводящей поверхностью [8], проявляющимся, конечно, помимо кулоновского взаимодействия заряда иона. Обычно потенциальные кривые межмолекулярного взаимодействия удовлетворительно описываются потенциалом 12-6 Леннарда-Джонса [5]. По этой модели координата, при которой потенциальная кривая пересекает ось абсцисс, равна диаметру молекулы, а глубина ямы составляет несколько ккал/моль. На кривой 1 (рис. 2) это значение координаты $x=10-12$ Å. Хотя для многоатомной молекулы понятие диаметра, конечно, условно, можно называть пределы возможных значений этой координаты в нашем случае. Если радиус молекулы ТЭА 4-5 Å, то значение координаты x при условии $\Delta U(x)=0$ составит от $x=4$ до 10-14 Å, где первая цифра для взаимодействия $(M-H)^+$ с проводящей стенкой, вторая для взаимодействия с адсорбированной молекулой, центр которой расположен либо на поверхности, либо на расстоянии радиуса от нее.

В нижней части рис. 2 для более наглядного сравнения с модельным потенциалом приведены те же экспериментальные точки, но нанесенные относительно оси абсцисс, а не относительно кулоновской кривой 1. Отсутствие отталкивательной ветви при $x=10-12$ Å может быть объяснено изменением взаимного расположения молекул при достижении этого расстояния.

Кривая 2 на рис. 2 является кулоновской кривой, сдвинутой вдоль оси абсцисс относительно кривой 1 на $x=a > 0$. Видно, что она проходит через экспериментальные точки для иона $(M-H)^+$ ТМДАМ. Причина этого, на наш взгляд, заключается в том, что молекула ТМДАМ содержит два атома азота. Известно, что при адсорбции аминов происходит оттягивание электронной пары атома азота к эмиттеру, что приводит к образованию на атоме азота частичного положительного заряда [9, 10]. При адсорбции молекулы ТМДАМ второй атом азота находится на некотором расстоянии от поверхности (~ 3 Å). При приложении поля положительный заряд с ближайшего к поверхности атома азота может перейти на другой атом азота, т. е. положение заряда в адсорбированной молекуле в поле будет наиболее удаленным от поверхности. По этой причине потенциал взаимодействия иона $(M-H)^+$ ТМДАМ с поверхностью меньше, чем в случае иона $(M-H)^+$ ТЭА.

Величина a может меняться по нашим оценкам от 3 до 7 Å. На рис. 2 кривая 2 смещена вдоль оси абсцисс на 7 Å относительно кривой 1.

Интересно, что $T_{\mathcal{E}}$ иона $(M-R)^+$ ТМДАМ, содержащего один атом азота (образуется разрывом одной из CH_2-N связей), меньше температуры поверхности, как и у других органических ионов, в отличие от $T_{\mathcal{E}}$ иона $(M-H)^+$ ТМДАМ.

Поскольку ион $(M-H)^+$ при десорбции преимущественно ориентирован вдоль вектора поля по связи $N-C-N$, т. е. по своей длине (отношение которой к «ширине» иона $\sim 2:1$) дисперсионное взаимодействие с поверхностью будет ослаблено [5] и, возможно, поэтому не проявляется на потенциальной кривой иона $(M-H)^+$ ТМДАМ.

Необходимо еще отметить, что пока нельзя отвергать и другого объяснения, когда изменение ΔU связано с воздействием поля на адсорбированную молекулу (см. (4)), а не с изменением расстояния частицы от поверхности. Отступление от потенциала взаимодействия точечных зарядов может быть связано с изменением времени жизни иона $(M-H)^+$ на поверхности при увеличении \mathcal{E} , если при этом действительно меняется число активных степеней свободы молекулы $b(\mathcal{E})$. Соответственно величине $b(\mathcal{E})$ меняется накапливаемая молекулой энергия, что приводит к изменению вероятности разрыва молекулярных связей,

в том числе и адсорбционной. При такой трактовке ΔU есть функция и от \mathcal{E} , и от x , т. е. \mathcal{E} и x не разделяются. На наш взгляд, справедливы объяснения, в которых приоритет отдается зависимости $\Delta U(x)$.

В заключение приносим искреннюю благодарность Н. И. Ионову и Н. Д. Погтехиной за внимание к работе и полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] *Блашенко Н. М., Лаврентьев Г. Я.* // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 2. С. 410—412.
- [2] *Блашенко Н. М., Ионов Н. И., Лаврентьев Г. Я.* // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. Вып. 7. С. 392—397.
- [3] *Блашенко Н. М., Ионов Н. И., Лаврентьев Г. Я.* // ТЭХ. 1988. № 1. С. 62—67.
- [4] *Лаврентьев Г. Я.* Автореф. канд. дис. Л., 1988.
- [5] *Гирифельд Дж., Кертисс Ч., Берд Р.* Молекулярная теория газов и жидкостей. М.: Мир, 1961. 929 с.
- [6] *Зандберг Э. Я., Ионов Н. И.* Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 430 с.
- [7] *Худсон Д.* Статистика для физиков. М.: Мир, 1970. 296 с.
- [8] *Casimir H. B. G., Polder P.* // Phys. Rev. 1938. Vol. 73. P. 360.
- [9] *Зандберг Э. Я., Расулев У. Х.* // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1425—1446.
- [10] *Добрецов Л. И., Гомоюнова М. В.* Эмиссионная электроника. М.: Наука, 1966. 564 с.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
15 августа 1989 г.