

02;11;12

К вопросу о механизме ионизации на игольчатых эмиттерах органических соединений

© Н.Н. Гришин

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева РАН,
184200 Апатиты, Мурманская область, Россия

(Поступило в Редакцию 28 мая 1998 г. В окончательной редакции 13 апреля 1999 г.)

Изучены вольт-амперные характеристики органических соединений на игольчатом платиновом эмиттере при напряженностях поля от 0.2 до 1.0 В/Å. Показано, что при ионизации атомов и молекул в электрическом поле с высоким градиентом потенциала, обеспечивающим туннелирование электрона на уровень Ферми материала эмиттера, параметр $(V - \varphi)$ не участвует в формировании барьера десорбции иона и в явном виде отсутствует зависимость вероятности десорбции иона от этого параметра.

Ранее высказывалось предположение, что во всех случаях ионизации в электрическом поле с высоким градиентом потенциала, включая ионизацию атомов инертных газов в ионных проекторах, применима теория поверхностной ионизации, что подтверждалось имеющимися экспериментальными результатами по ионизации щелочных металлов в полях напряженностью до 0.07 В/Å [1].

Нами изучались вольт-амперные характеристики органических соединений на игольчатом платиновом эмиттере ($\varphi = 5.32$ eV) при напряженностях поля от 0.2 до 1.0 В/Å. Полученные результаты позволяют сделать заключение о соотношении туннельного (полевого) и термического вклада в механизм ионизации этих объектов.

Проследим вывод зависимости степени поверхностной ионизации от напряженности электрического поля. Будем придерживаться изложения, представленного в известной монографии по поверхностной ионизации [1]. Введем обозначения: I — ионный ток с эмиттера; U — приложенная разность потенциалов эмиттер-противоэлектрод; e — электрон, заряд электрона; V — энергия ионизации молекулы (атома) на удалении от поверхности эмиттера; V' — энергия ионизации молекулы (атома) вблизи поверхности эмиттера; φ — работа выхода; x — расстояние от эмиттера; x_0 — расстояние от эмиттера в максимуме потенциального барьера; x_k — критическое расстояние перезарядки; x_p — равновесное расстояние адсорбированной частицы от поверхности; F — напряженность электрического поля; F_k — напряженность поля, при которой скомпенсирован барьер десорбции иона, образованный за счет сил зеркального изображения; k — постоянная Больцмана; T — температура; E_{pn} — поляризационная энергия молекулы (атома) при $F \neq 0$; E_0 — энергия уровня Ферми; μ — дипольный момент; μ_0, μ_+, μ_e — термодинамические потенциалы молекулы (атома), иона и электрона; l_+, l_0 — изотермическая теплота испарения иона, незаряженной молекулы (атома) при $F \neq 0$; l_{0+}, l_{00} — изотермическая теплота испарения иона, незаряженной молекулы (атома) при $F = 0$; q_0 — работы удаления адсорбированной частицы от x_p до x_k при $F = 0$; q — работа удаления адсорбированной частицы от x_p до x_k при $F \neq 0$; λ_+, λ_0 —

работа десорбции иона, незаряженной молекулы (атома) от x_k до $x = \infty$ при $F \neq 0$; $\lambda_{0+}, \lambda_{00}$ — работа десорбции иона, незаряженной молекулы (атома) от x_k до $x = \infty$ при $F = 0$; α_e — поляризуемость молекул, атомов; ν_+, ν_0 — поток иона, незаряженной молекулы (атома) с единицы площади поверхности адсорбента в единицу времени; $\nu = \nu_+ + \nu_0$ — полный поток частиц с поверхности; $\alpha = \nu_+/\nu_0$ — степень поверхностной ионизации; $\beta = \nu_+/\nu$ — коэффициент поверхностной ионизации

$$\beta = \frac{1}{1 + 1/\alpha}. \quad (1)$$

В теории поверхностной ионизации вывод зависимости степени поверхностной ионизации от напряженности поля и температуры делается, исходя из реакции



Условие термодинамического равновесия записывается в виде

$$\mu_0 = \mu_+ + \mu_e, \quad (3)$$

из которого выводится выражение для степени поверхностной ионизации

$$\alpha = \frac{\nu_+}{\nu_0} = \frac{(1 - R_+) Q_+}{(1 - R_0) Q_0} \exp \frac{l_0 - l_+}{kT}, \quad (4)$$

где предэкспоненциальный член учитывает статистические суммы нейтрала (Q_0) и иона (Q_+), и отражение от барьера (R_+, R_0).

Для иллюстрации дальнейших выкладок авторы воспользовались схематическим изображением потенциальных кривых для систем адсорбент-нейтрал ($A + M$) и адсорбент-положительный ион ($A^- + M^+$) при наличии и в отсутствие поля (рис. 1). Из рис. 1 следует

$$l_0 = q + \lambda_0, \quad (5)$$

$$l_+ = q + \lambda_0 + e(V - \varphi) - \Delta U, \quad (6)$$

$$l_0 - l_+ = e(\varphi - V) + \Delta U, \quad (7)$$

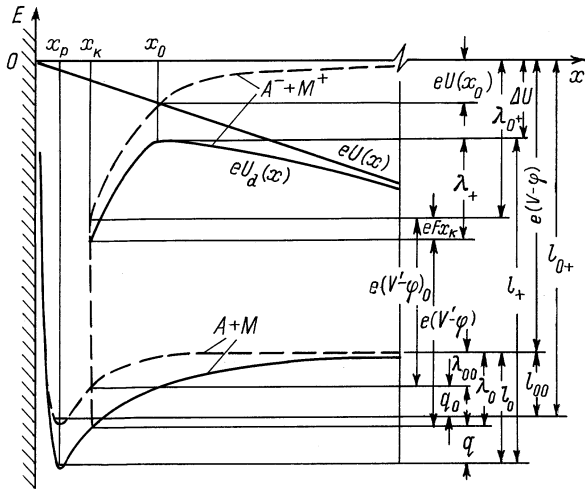


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии системы $A + M$ и $A^- + M^+$ при наличии ускоряющего ионы внешнего поля F (сплошные кривые) и при $F = 0$ (штриховые кривые).

где

$$\Delta U = \frac{e^2}{4x_0} + eFx_0 \quad (8)$$

в точке пересечения

$$\frac{e^2}{4x_0} = eFx_0, \quad (9)$$

откуда

$$x_0 = \frac{e}{2\sqrt{eF}}. \quad (10)$$

Подставив x_0 из (10) в (8), получим

$$\Delta U = e\sqrt{eF}. \quad (11)$$

В табл. 1 представлены значения x_0 и $e^2/4x_0$ в зависимости от F . Уравнение (11) подтверждает уменьшение потенциального барьера десорбции ионов по Шоттки, а формула (4) примет вид, известный в теории поверхностной ионизации,

$$\alpha = \frac{(1 - R_+)}{(1 - R_\nu)} \frac{Q_+}{Q_0} \exp \frac{e(\varphi - V + \sqrt{eF} + \Delta x)}{kT}, \quad (12)$$

$F < F_{cr}.$

Здесь Δx поправка к работе поляризационных сил, предполагающая дополнительные взаимодействия с поверхностью. При $F > F_{cr}$ теория поверхностной ионизации дает

$$\alpha = \frac{(1 - R_+)}{(1 - R_\nu)} \frac{Q_+}{Q_0} \exp \frac{e(\varphi - V - \frac{1}{2}\lambda_{0+} + Fx_k)}{kT}, \quad (13)$$

$F > F_{cr}.$

Поскольку туннельный переход электрона из молекулы (атома) в металл эмиттера является изоэнергетическим, то для этого случая формула (4) должна выглядеть следующим образом:

$$\alpha = \frac{(1 - R_+)}{(1 - R_\nu)} \frac{Q_+}{Q_0} \exp \frac{l_0 - \lambda_+}{kT}. \quad (14)$$

При этом нейтраль десорбируется с низшего колебательного уровня, а ион — с критического расстояния перезарядки, поскольку ближе x_k к поверхности он существует только в виде нейтрала. Это строго справедливо при $T = 0$, при более высоких температурах следует учитывать распределение Ферми. В (14) l_0 можно представить в виде

$$l_0 = l_{00} + E_{pn}. \quad (15)$$

Примеры поляризационных энергий представлены в табл. 2.

Из диаграммы рис. 1 следует

$$\lambda_+ = \lambda_{0+} + eFx_k - \Delta U \quad (16)$$

или

$$\lambda_+ = \frac{e^2}{4x} + eFx_k - e\sqrt{eF}. \quad (17)$$

Окончательно

$$l_0 - \lambda_+ = l_{00} + 1/2\alpha_e F^2 + \mu F - eFx_k + e\sqrt{eF} - e^2/4x_k. \quad (18)$$

Для атомов и неполярных молекул

$$l_0 - \lambda_+ = l_{00} + 1/2\alpha_e F^2 - eFx_k + e\sqrt{eF} - e^2/4x_k. \quad (19)$$

Формула (14) верна в том случае, если вероятность проникновения электрона сквозь потенциальный барьер равна единице. В противном случае экспоненте в (14) должен предшествовать соответствующий множитель вероятности.

В теории полевой ионизации, изучающей явление проникновения электрона сквозь потенциальный барьер, вероятность ионизации $P(t)$ за время t дается выражением [2]

$$P(t) = 1 - \exp(-t/\tau), \quad (20)$$

где $\tau = 1/D\nu$; ν — частота, с которой электрон ударяется о барьер, $\nu \sim 10^{16} \text{ s}^{-1}$.

Таблица 1. Напряженность поля (F_0), расстояние от поверхности (x_0) и работа сил зеркального изображения ($e^2/4x_0$) в точке максимума барьера десорбции ионов

$x_0, \text{ \AA}$	$F_0, \text{ V/\AA}$	$e^2/4x_0, \text{ erg} \cdot 10^{12}$
3.0	0.4	1.9
3.4	0.3	1.7
4.0	0.22	1.4
4.3	0.19	1.3
5.0	0.14	1.1
5.8	0.1	1.0
10.0	0.03	0.6

Таблица 2. Поляризационная энергия молекул в электрическом поле высокой напряженности $E_{pm} = \mu F + 1/2\alpha_e F^2$ (erg · 10¹³)

Соединение	CH ₃ OH (метанол)		C ₂ H ₅ OH (этанол)		C ₆ H ₆ (бензол)		C ₇ H ₈ (толуол)		(C ₂ H ₅) ₂ NH (диэтиламин)	
Поляризуемость [3] $\alpha_e \cdot 10^{-24}, \text{cm}^3$	3.29		5.41		10.32		12.3		10.2	
Дипольный момент [3] $\mu[D]$	1.7		1.69		0		0.375		0.92	
Напряженность поля $F, \text{В}/\text{Å}$	1	0.69*	1	0.64*	1	0.48*	1	0.42*	1	0.4*
μF	5.7	4.0	5.6	3.6	—	—	1.2	0.5	3.1	1.2
$1/2\alpha_e F^2$	1.8	0.9	3.0	1.3	5.7	1.3	6.8	1.2	5.6	0.9
E_{pm}	7.5	4.9	8.6	4.9	5.7	1.3	8.0	1.7	8.7	2.1

* Положение точки перегиба вольт-амперной характеристики.

Когда время t мало по сравнению со временем предыонизационного состояния,

$$P(t) = t \cdot \nu \cdot D. \quad (21)$$

При представлении потенциального барьера для электрона равнобедренным треугольником с высотой $(V - 2\sqrt{e^3 F})$ и основанием $(V - \varphi)/eF$ получено выражение вероятности проникновения электрона сквозь барьер (D)

$$D = \exp \left[-4.55 \cdot 10^7 \sqrt{V - 7.6 \cdot F^{1/2}} \frac{V - \varphi}{F} \right]. \quad (22)$$

Формула (14) примет вид

$$\alpha = \frac{(1 - R_+) Q_+}{(1 - R_0) Q_0} P(t) \times \exp \frac{l_{00} + 1/2\alpha_e F^2 + \mu F - eFx_k - e\sqrt{eF} - e^2/4x_k + \Delta x}{kT}, \quad (23)$$

т. е. вклад $(V - \varphi)$ в барьер десорбции иона отсутствует в отличие от (12).

Оценим вклады слагаемых в числителе экспоненты в зависимости от напряженности поля на примере этанола (табл. 3).

Критическое расстояние перезарядки оценивалось из уравнения, выведенного Э. Мюллером [2], в несколько упрощенном виде, что вполне допустимо, учитывая малый вклад поляризационной энергии,

$$eFx_k = (V - \varphi) - e^2/4x_k. \quad (24)$$

Полученные значения экспоненциального множителя в (23), так же как и в (12), не согласуются с экспериментальными результатами по полевой ионизации органических соединений, в частности, с полями появления молекулярных ионов. Сопоставим теоретические версии (12) и (23) с экспериментом (рис. 2).

Основываясь на результатах по полевой ионизации инертных газов, ионный ток с эмиттера можно представить в виде произведения двух функций: функции

притока, отражающей поступление частиц к поверхности эмиттера (Z), и функции вероятности ионизации (β)

$$I = Z \cdot \beta. \quad (25)$$

Функция Z была найдена в виде

$$\lg Z = K + n \lg U \quad (26)$$

на пологом участке вольт-амперной характеристики ($U > U'$), где $\beta = 1$, по экспериментальным точкам. Коэффициент корреляции был больше 0.99. Далее функция β на участке $U < U'$ определялась численно как результат деления I на Z

$$\beta = I/Z. \quad (27)$$

Полученные экспериментальные значения β приведены в табл. 4. От шкалы приложенных напряжений в шкале напряженностей поля мы перешли по вольт-амперной

Таблица 3. Значения слагаемых в экспоненте уравнения (23) на примере этилового спирта, erg · 10¹² ($\delta E = l_{00} + 1/2\alpha_e F^2 + \mu F - eFx_k + e\sqrt{eF} - e^2/4x_k$)

	$F_1 = 0.1 \text{ В}/\text{Å}$	$F_2 = 0.3 \text{ В}/\text{Å}$	$F_3 = 0.5 \text{ В}/\text{Å}$	$F_4 = 1 \text{ В}/\text{Å}$
μF	0.06	0.17	0.28	0.56
$1/2\alpha_e F^2$	0.003	0.03	0.08	0.04
$x_k, \text{Å}$	51.5	17.15	10.27	5.11
$\frac{e^2}{4x_k}$	0.11	0.33	0.56	1.13
eFx_k	8.23	8.22	8.21	8.16
$e\sqrt{eF}$	1.9	3.3	4.1	5.8
$l_{00} = \Delta H$ (295)	0.7			
δE	-4.92	-3.65	-2.91	-1.13
$\exp \frac{\delta E}{kT}$	$4 \cdot 10^{-54}$	$3 \cdot 10^{-40}$	$2 \cdot 10^{-32}$	$8 \cdot 10^{-13}$

Таблица 4. Функции β_F органических соединений (по экспериментальным данным)

Метанол CH_3OH			Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$			Бензол C_6H_6			Толуол C_7H_8			Диэтиламин $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$		
$\ln I$	$F, \text{V}/\text{\AA}$	\sqrt{F}	$\ln I$	$F, \text{V}/\text{\AA}$	\sqrt{F}	$\ln I$	$F, \text{V}/\text{\AA}$	\sqrt{F}	$\ln I$	$F, \text{V}/\text{\AA}$	\sqrt{F}	$\ln I$	$F, \text{V}/\text{\AA}$	\sqrt{F}
-5.68	0.44	0.67	-8.19	0.36	0.60	-6.90	0.32	0.56	-7.01	0.27	0.52	-8.68	0.24	0.49
-4.60	0.49	0.70	-7.30	0.38	0.62	-4.60	0.34	0.59	-4.92	0.30	0.55	-8.15	0.25	0.50
-3.27	0.53	0.73	-6.60	0.40	0.63	-2.56	0.37	0.61	-3.14	0.32	0.56	-6.69	0.28	0.53
-2.30	0.56	0.75	-6.42	0.40	0.63	-1.04	0.40	0.63	-2.92	0.32	0.57	-4.63	0.30	0.55
-1.00	0.61	0.78	-5.01	0.43	0.65	-0.63	0.42	0.65	-0.83	0.35	0.60	-4.17	0.32	0.56
0.0	0.69	0.83	-3.84	0.45	0.67	0.0	0.48	0.69	-0.22	0.40	0.63	-2.51	0.34	0.58
			-1.2	0.49	0.70				-0.17	0.42	0.65	-0.41	0.37	0.61
			-0.69	0.50	0.71							-0.21	0.40	0.64
			-0.28	0.54	0.73									
			-0.23	0.56	0.75									
			0.0	0.64	0.80									
$A = 1.3 \cdot 10^3$			$3.6 \cdot 10^3$			$1.1 \cdot 10^3$			$1.5 \cdot 10^3$			$6.6 \cdot 10^2$		
$\ln A = 7.2$			8.2			7.0			7.3			6.5		
$x_k, \text{\AA} 7.3$			7.27			7.12			7.13			7.35		
при $\beta \rightarrow 1$														

характеристике для метанола, для которого Беккеем эта характеристика получена в координатах логарифм тока – логарифм напряженности поля [4].

Напряженности поля, соответствующие точкам перегиба вольт-амперных характеристик, составили в $\text{V}/\text{\AA}$ для CH_3OH 0.69, для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0.64, для C_6H_6 0.48, для

C_7H_8 0.42, для $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 0.40 (табл. 2). Вычисленные на основании этих F по формуле (24) критические расстояния ионизации всех исследованных нами соединений оказались практически равными и составляли величину порядка 7.2\AA (табл. 4). Это понятно, поскольку x_k характеризует ширину барьера, который надо преодолеть электрону для туннельного перехода в металл, и электрон "не различает" конкретный объект (потенциальную яму), из которого он этот переход совершает.

На рис. 3 приведены зависимость напряженности поля, обеспечивающего $x_k = 7.2 \text{\AA}$ от параметра $(V - \varphi)$ (прямая 2), и зависимость напряженностей, обеспечивающих x_0 , от того же параметра (прямая 1). Из этих графиков следует вывод о том, что для всех объектов ионизации (молекул, атомов), данные для которых (прямая 2) лежат под прямой 1 ($V - \varphi > 0.35 \text{ eV}$), критическое расстояние перезарядки попадает на спадающую ветвь барьера десорбции иона. Барьер десорбции иона отсутствует, экспоненциальный множитель упраздняется и формула (23) примет вид

$$\alpha = \frac{(1 - R_+)}{(1 - R_0)} \frac{Q_+}{Q_0} P(t) \quad (28)$$

или

$$\alpha = A \cdot D, \quad (29)$$

где множитель A учитывает все члены, слабо зависящие от F , а D дается выражением (22).

Приравняв показатели экспонент в (22) и (12) получаем уравнение, демонстрирующее соотношение параметров ионизации $(V - \varphi)$, F , обеспечивающих равенство этих двух вкладов в ионизацию. Если V , φ выразить в электрон-вольтах, F — в вольтах на ангстрем, то при

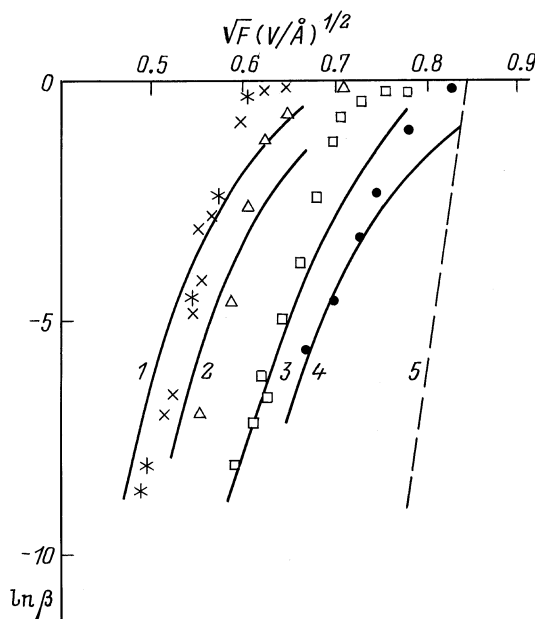


Рис. 2. Зависимость функции вероятности ионизации от напряженности поля. Теоретические зависимости: 1 — диэтиламин, толуол (практически совпадающие); 2 — бензол; 3 — этанол; 4 — метанол; 5 — коэффициент поверхностной ионизации. Экспериментальные значения: ● — метанол, □ — этанол, △ — бензол, × — толуол, * — диэтиламин.

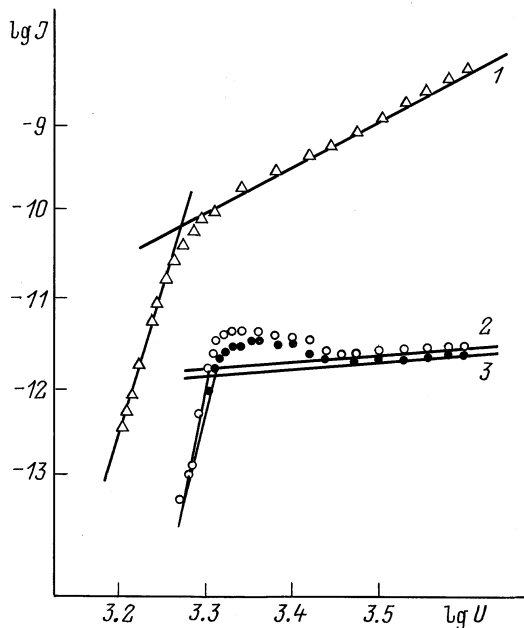


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики платинового игольчатого эмиттера для метанола: 1 — полный ионный ток в угле сбора ионов $\sim \pi$ (rad), 2 — ионный ток в угле сбора ионов $\pi/6$ (rad), 3 — ионный ток на выходе масс-спектрометра по сумме интенсивностей всех линий в спектре.

300 К уравнение примет вид

$$0.455(V - 7.6 \cdot F^{1/2})^{1/2}(V - \varphi) = 36.4(V - \varphi)F - 1.38 \cdot F^{3/2}. \quad (30)$$

На рис. 4 приведена эта зависимость при ионизации на платиновом эмиттере. Как видно, она не является монотонной: в области атомов и молекул с высокими энергиями ионизации зависимость F от $V - \varphi$ представляет собой слабо меняющуюся функцию, спадающую с уменьшением $V - \varphi$; начиная с $V - \varphi \approx 2$ eV, она возрастает, демонстрируя увеличение относительного вклада термической ионизации, и асимптотически стремится к значению $V - \varphi = 1.66$ eV. Объекты ионизации, имеющие $V - \varphi$ меньше этого значения, ионизируются надбарьерно по формуле (12), а при $V - \varphi$ больше этого значения — туннельно по формуле (29). Соотношения параметров F и $V - \varphi$, лежащие выше кривой, отвечают преобладанию туннельного механизма. При $V - \varphi < 1.6$ eV и 300 К надбарьерный механизм имеет большую вероятность, чем туннелирование.

Следуя логике вывода формулы (23), отметим, что ток с эмиттера определяется формулой, известной из теории поверхностной ионизации [1],

$$I = ev_+ = e\beta v = \frac{ev}{1 + \frac{1}{\alpha}}, \quad (31)$$

а ионный ток, нормированный к притоку молекул, формулой

$$I = e\beta = \frac{e}{1 + \frac{1}{\alpha}}. \quad (32)$$

Функция β из (32) соответствует значениям β из табл. 4. Функция α дается формулой (29). А можно найти как коэффициент пропорциональности между теоретическими (32) и экспериментально полученными (табл. 4) значениями β . Например, при $\beta = 0.5$, $\alpha = 1$ $\ln \beta = -0.69$. Из данных табл. 4 определяем напряженность поля, при которой экспериментально полученное значение β равняется 0.5. Далее по формуле (22) вычисляем значение D при этой напряженности и по формуле (29) определяем значение A . Значение A можно подобрать по сходимости всей совокупности экспериментальных данных, например, методом наименьших квадратов. В табл. 4 представлены значения A , полученные нами по этой процедуре.

Поскольку мы проводим проверку адекватности теоретических моделей полевой и поверхностной ионизации, то удобно представить полученные данные в виде зависимости от \sqrt{F} , такая функция является характеристической в теории поверхностной ионизации (формула (12)): при малых значениях коэффициента поверхностной ионизации ($\beta < 0.5$), согласно (12) и (32), $\ln I$ является линейной функцией от \sqrt{F} с фиксированным коэффициентом наклона при фиксированной температуре.

На рис. 5 представлены теоретические функции (32), вычисленные на основе D из (22) и постоянного коэффициента A из табл. 4 (сплошные кривые) и экспериментально полученные (значки) коэффициенты ионизации β из табл. 4. Штриховой линией показан аналогичным

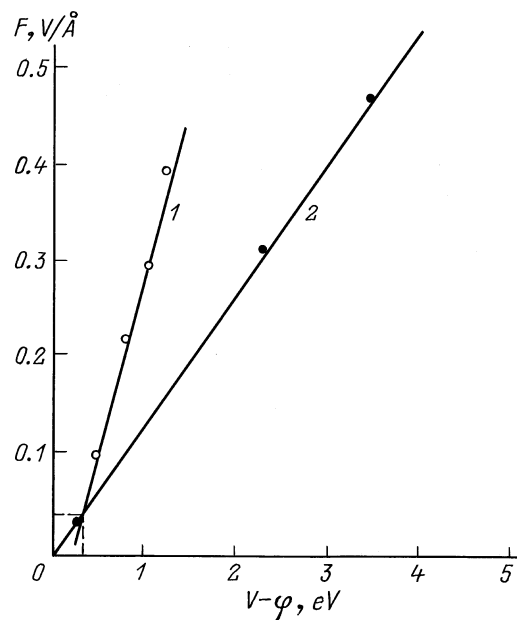


Рис. 4. Напряженности поля, обеспечивающие равенство $x_k = x_0(I)$, и напряженности поля, создающие $x_k = 7.2 \text{ \AA}$ (2), в зависимости от параметра ионизации.

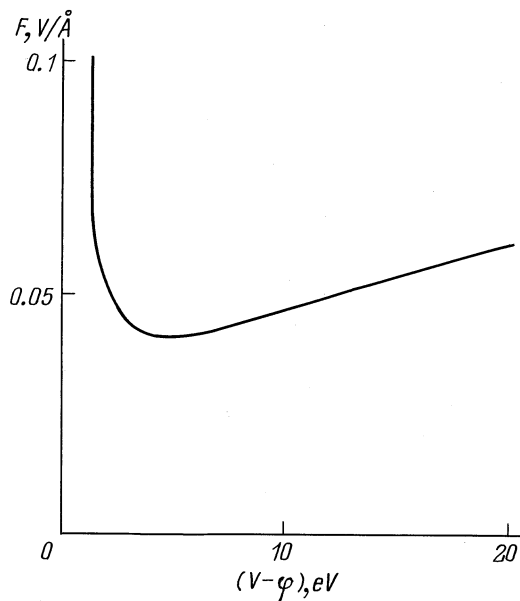


Рис. 5. Кривая разделения туннельного и термического механизмов ионизации на платине.

образом полученный коэффициент поверхностной ионизации на основе формул (32), где α вычислялось по формуле (12). В последнем случае коэффициент A составил фантастическую величину $5.2 \cdot 10^{38}$, что соответствует $\exp 90$. Это уже само по себе говорит о несоответствии формулы (12) реальной физико-химической ситуации, подтверждая, что фактор $(V - \varphi)$ не должен входить в число составляющих барьера для десорбции иона с поверхности эмиттера (при $V - \varphi > 1.66$ eV).

Экспериментально полученные значения β хорошо укладываются на теоретические кривые вероятности туннелирования (рис. 5) с одним существенным отклонением: вблизи насыщения вольт-амперной характеристики ($\beta \rightarrow 1$) во всех исследованных случаях наблюдается превышение экспериментальных значений β над теоретическими и это превышение носит неслучайный характер.

Такое явление наблюдалось и ранее: так, Гомер, изучая полевую ионизацию из адсорбированных слоев водорода и измеряя ионный ток с отдельных граней эмиттера, обнаружил наличие чередующихся максимумов и минимумов, в то время как зависимость полного ионного тока имела обычный вид [5]. Он объяснил обнаруженные флуктуации тока влиянием адсорбции.

С целью проверки этой версии нами получены вольт-амперные характеристики в полном телесном угле собирания ионов ($\sim \pi$, rad), вольт-амперные характеристики, определяемые при регистрации ионных токов перед выходной щелью полевого источника ионов масс-спектрометра (угол $\pi/6$), и вольт-амперные характеристики на выходе масс-спектрометра, измеренные по сумме интенсивностей всех линий в масс-спектре. Результа-

ты для метанола, представленные на рис. 2, полностью согласуются с данными Гомера.

Поставив серию экспериментов при различных температурах, давлении напуска, напряженностях поля, амплитудах и длительности десорбирующих импульсов с фиксированием масс-спектров, мы подтвердили влияние адсорбции на изменении хода вольт-амперных характеристик. Таким образом, отклонения экспериментальных точек от теоретических кривых на рис. 5 вполне закономерно.

Полученные результаты могут быть прокомментированы следующим образом. При ионизации атомов и молекул в электрическом поле с высоким градиентом потенциала, обеспечивающем туннелирование электрона на уровень Ферми материала эмиттера, параметр $(V - \varphi)$ не участвует в формировании барьера десорбции иона и в явном виде отсутствует зависимость вероятности десорбции иона от этого параметра.

Для объектов ионизации с параметром $(V - \varphi) > 0.35$ eV критическое расстояние перезарядки попадает на спадающую ветвь барьера десорбции иона, барьер десорбции иона отсутствует при условии ионизации по туннельному механизму. При $V - \varphi > 1.66$ eV и 300 K это условие выполняется.

При напряженностях поля, не обеспечивающих туннельное проникновение электрона в материал эмиттера, $(V - \varphi) < 1.66$ eV имеет место поверхностная ионизация в чистом виде (формула (12)). В этом случае внешнее поле участвует в снижении потенциального барьера десорбции иона по Шоттки.

Несоответствие между формулой (12) и экспериментальными результатами по ионизации в электрическом поле с высоким градиентом потенциала связано с тем, что теория поверхностной ионизации рассматривает термодинамически равновесную систему, а туннельная ионизация — типично необратимый процесс.

Список литературы

- [1] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [2] Мюллер Э., Цонь Т. Автоионная микроскопия. М.: Металлургия, 1972. 360 с.
- [3] Handbook of Chemistry and Physics. 74th edition 1993–1994 / Ed. David R. Lide.
- [4] Beckey H.D. Principles of Field Ionization and Field Desorption Mass Spectrometry. Oxford; New York; Toronto; Sydney; Paris; Frankfurt: Pergamon Press, 1972. P. 325.
- [5] Gomer R. // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. N 3. P. 2227.