

02;11;12

©1995 г.

ПОВЕРХНОСТНО-ИОНИЗАЦИОННОЕ ДЕТЕКТИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ

(О б з о р)

Э.А.Зандберг

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН,
194021, Санкт-Петербург, Россия
(Поступило в Редакцию 5 апреля 1995 г.)

В настоящем обзоре изложено современное состояние вопроса о поверхностно-ионизационном детектировании частиц в вакууме и в газовых средах. В нем рассматриваются принципы разных способов поверхностно-ионизационного детектирования атомов и молекул и формулируются требования, которым должны удовлетворять необходимые для их реализации устройства. Особое внимание уделено новым приложениям техники молекулярных пучков с поверхностно-ионизационным детектированием — в области изучения физико-химических свойств поверхности твердого тела и адсорбционных систем.

Введение

Рассматриваемый вид детектирования частиц основан на использовании явления поверхностной ионизации (ПИ), которое состоит в образовании ионов в процессе теплового испарения частиц с поверхности твердого тела. Ионизация происходит вследствие электронного обмена между твердым телом и удаляющейся от него частицей [1], поэтому твердое тело должно быть электропроводящим. Детектирование на основе ПИ сводится к направлению частиц на ионизирующую поверхность и к измерению тока образующихся путем ПИ ионов в обратном от поверхности потоке.

Явление ПИ было открыто в 1923 г. Ленгмюром и Кингдоном, обнаружившими ток положительных ионов с накаливаемой вольфрамовой проволоки, находящейся в парах цезия [2]. Авторы открытия объяснили физическую природу явления, ввели понятие степени поверхностной ионизации α для его количественного описания и нашли выражение α для ионизации атомного пара внутри металлической однородной нагретой замкнутой полости [3]

$$\alpha = n_+/n_0 = A \exp[e(\varphi - V)/kT], \quad (1)$$

известное под названием формулы Саха-Ленгмюра, в ней ϵ — элементарный заряд, φ — работа выхода металла полости, V — потенциал ионизации атомов пара, k — постоянная Больцмана, T — температура стенок полости, A — отношение статистических весов ионного и нейтрального состояния атомов (для атомов щелочных металлов $A = 0.5$). По определению, α — отношение концентрации заряженных частиц n_+ к концентрации незаряженных n_0 внутри полости, ее величины заключены в пределах $0 \leq \alpha \leq \infty$.

Из формулы (1) следует, что ПИ селективна по отношению к V и к φ : при ионизации атомов разных элементов на одной и той же поверхности при $T = \text{const}$ α тем больше, чем меньше V атомов, а одни и те же частицы тем эффективнее образуют положительные ионы, чем больше φ ионизирующей поверхности. Селективность ПИ по отношению к V лежит в основе устройства селективных детекторов, обладающих высокой чувствительностью по отношению лишь к определенным веществам.

Вскоре после открытия явления ПИ началось его использование для детектирования частиц в вакууме. Первый детектор был осуществлен в 1929 г. Тейлором для регистрации в вакууме атомного потока калия [4]. Он представлял цилиндрический конденсатор с нагретой вольфрамовой проволокой и никелевым коллектором.

Детектирование на основе ПИ нашло широкое применение в технике молекулярных пучков и было описано в ряде монографий по молекулярным пучкам еще в шестидесятые годы (например, [5-7]). Для детектирования применяли открытые ионизирующие поверхности, для отбора ионов создавали внешние электрические поля. Закономерности ПИ в таких условиях были выяснены позже.

С развитием исследований явления ПИ существенно расширялся круг частиц, которые можно детектировать на его основе, разрабатывались различные методы детектирования и новые области применения поверхностно-ионизационного детектирования. К сожалению, это не отражено в новой литературе по детектированию частиц (например, [8,9]).

Целью настоящего обзора является изложение на современном уровне основ поверхностно-ионизационного детектирования частиц в вакууме и в газовых средах и его новых приложений. В задачу обзора не входит описание конструкций детекторов, сообщаются лишь требования, которым они должны удовлетворять.

Основы поверхностно-ионизационного детектирования частиц в вакууме

При детектировании частиц путем ПИ на открытых поверхностях они могут поступать на нее в виде молекулярных потоков, из окружающего пара, а также путем диффузии сквозь ионизирующее тело; кроме того, первичные частицы могут испытывать на поверхности химические реакции и образовывать новые (вторичные) частицы. Если эти частицы способны ионизироваться на той же поверхности путем ПИ, то ток их ионов будет давать информацию о потоке первичных частиц. Для количественного детектирования частиц нужно знать закономерности всех “транспортных” процессов.

Так как ПИ — термически равновесный процесс, то любым способом поступившие на ионизатор частицы должны аккомодировать на нем и покидать его с распределением по энергии, соответствующим температуре T ионизатора [1]. Таким образом, частицы обладают временем жизни на поверхности, значительно превышающим время одного миграционного скачка, и ионизируются не вследствие “контакта” с поверхностью или “отражения” от нее, как сообщено в монографиях [5,7] по молекулярным пучкам.

Основные закономерности ПИ атомов и молекул на эмиссионно однородных и неоднородных поверхностях в условиях действия внешних электрических полей сейчас известны и сообщены во многих монографиях и обзорах [1,10–15]. В этом разделе приведены главные из них для частиц, поступающих на поверхность ионизатора извне и не испытывающих на ней химических превращений.

В случае открытых поверхностей α определяется отношением заряженной части потока ν_{\pm} (ν_{+} — поток положительных ионов, ν_{-} — отрицательных) к незаряженному потоку ν_0 в испаряющемся с поверхности общем потоке частиц.

На эмиссионно однородных поверхностях (φ одинакова на всей поверхности)

$$\alpha_{+}(T, E) = \frac{\nu_{+}}{\nu_0} = A_{+}(T) \exp \left[\frac{e(\varphi - V + \sqrt{eE})}{kT} \right], \quad (2a)$$

$$\alpha_{-}(T, E) = \frac{\nu_{-}}{\nu_0} = A_{-}(T) \exp \left[\frac{e(S - \varphi + \sqrt{eE})}{kT} \right]. \quad (26)$$

В (2a) и (26) A_{+} и A_{-} применительно к атомным частицам имеют тот же смысл, что и в (2), но относятся к ионам разной зарядности; в случае частиц сложного состава они представляют отношения полных статистических сумм соответствующих состояний; V — первый адиабатический потенциал ионизации частицы; E — напряженность электрического поля у ионизирующей поверхности. В полях $E \sim 5 \cdot 10^5$ В·см⁻¹ при $T = 1000$ К α увеличивается в ~ 20 раз.

Для количественного измерения потоков ионов нужно знать связь между величинами ионного тока и потоком частиц. Плотность тока

$$j_{\pm}(T) = e\nu_{\pm}(T) = e\nu\beta_{\pm}(T), \quad (3)$$

где

$$\beta_{\pm}(T) = \nu_{\pm}(T)/\nu$$

представляет коэффициент ионизации, показывающий, какая часть поступающего потока ν ионизируется. В соответствии с определением β его величины заключены в пределах $0 \leq \beta \leq 1$. При $\beta = 1$ достигается максимально возможная чувствительность детектирования: каждая частица из потока ν образует ион. В стационарных условиях ионизации, в которых поток ν поступающих частиц равен сумме потоков ($\nu_0 + \nu_{\pm}$) испаряющихся частиц, β_{\pm} и α_{\pm} связаны соотношением $\beta_{\pm} = \alpha_{\pm}/(1 + \alpha_{\pm})$, так что выражения (3) для плотностей токов приводятся к виду [1]

$$j_{+}(T) = \frac{e\nu}{1 + A_{+}(T)^{-1} \exp \left[\frac{e(V - \varphi - \sqrt{eE})}{kT} \right]}, \quad (4a)$$

$$j_-(T) = \frac{e\nu}{1 + A_-(T)^{-1} \exp \left[\frac{e(\varphi - S - \sqrt{eE})}{kT} \right]}. \quad (46)$$

Выражения (4) дают возможность производить количественное детектирование частиц и при $\beta \ll 1$, но с чувствительностью, меньшей предельно возможной. Это значительно расширяет круг детектируемых с помощью ПИ веществ и возможных применений поверхностно-ионизационного детектирования.

Из (4) следует два важных частных случая.

1. Случай легкой ионизации, когда

$$\begin{aligned} e(\varphi - V + \sqrt{eE}) &\gg kT, \\ e(S - \varphi + \sqrt{eE}) &\gg kT. \end{aligned} \quad (5)$$

Пренебрегая в этом случае экспоненциальными выражениями в (4), получаем

$$j_{\pm} \simeq e\nu \quad (6)$$

и предельную чувствительность детектирования, при которой каждый атом потока ν образует ион. Поэтому нужно стремиться к выполнению условий (5) в детектирующих устройствах.

Из (6) следует, что при легкой ионизации величина тока не зависит от температуры ионизатора. Это действительно имеет место при таких T , при которых покрытие поверхности ионизируемыми частицами еще не влияет на величину φ и на теплоты испарения ионов и нейтралей с поверхности [1]. Изменение этих параметров при понижении T вследствие адсорбции атомов с малыми V вызывает обрыв ионного тока при некоторой пороговой температуре ионизации T_0 . Естественно, что величины T_0 при одинаковых ν различны для разных композиций металл-частица, а для каждой из них зависят от величин ν и E [1]. На рис. 1 схематически представлены температурные зависимости токов. Нужно, чтобы детектирование производилось при $T > T_0$, которую легко определить экспериментально.

2. Случай трудной ионизации.

Ее условия

$$\begin{aligned} e(V - \varphi - \sqrt{eE}) &\gg kT, \\ e(\varphi - S - \sqrt{eE}) &\gg kT. \end{aligned} \quad (7)$$

Пренебрегая в этом случае единицей в знаменателях (4), получаем

$$\begin{aligned} j_+(T) &\simeq e\nu A_+(T) \exp \left[\frac{e(\varphi - V + \sqrt{eE})}{kT} \right], \\ j_-(T) &\simeq e\nu A_-(T) \exp \left[\frac{e(S - \varphi + \sqrt{eE})}{kT} \right]. \end{aligned} \quad (8)$$

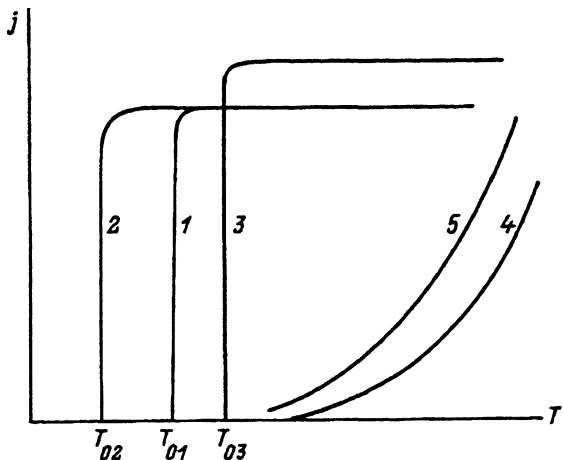


Рис. 1. Вид температурных зависимостей ионных токов в разных случаях ионизации.

$\nu = \text{const}$, 1-3 — легкая ионизация: 1 — ν_1 , E_1 ; 2 — ν_1 , $E_2 > E_1$; 3 — $\nu_3 > \nu_1$; E_1 ; 4,5 — трудная ионизация (масштаб по оси j увеличен): 4 — ν_1 , E_1 ; 5 — ν_1 , $E_2 > E_1$.

Видно, что $j < e\nu$ и экспоненциально увеличивается с ростом T (рис. 1). Если ионные токи имеют измеримую величину, то потоки частиц с $V > \varphi$ и $S < \varphi$ определяются при известных параметрах, входящих в формулы (8). К сожалению, в литературе по детектированию до сих пор утверждается, что поверхностно-ионизационное детектирование применимо лишь в условиях $V \leq \varphi$ [9].

Если эмиттеры ионов неоднородны по φ , “пятнисты” (например, поликристаллические металлические проволоки и ленты), то, как следует из (8), положительные ионы образуются в основном на участках с наибольшей φ , а отрицательные — на участках с наименьшей φ . Для расчетов j в интервалах температур в несколько сотен градусов в (8) вводят величины эффективной работы выхода (φ_+^* и φ_-^* соответственно), которые можно находить экспериментально [1]. При сравнимых площадях участков с разными φ на пятнистой поверхности $\varphi_+^* \lesssim \varphi_{\text{max}}$, а $\varphi_-^* \gtrsim \varphi_{\text{min}}$. Таким образом чувствительность детектирования с помощью эмиссионно неоднородных ионизаторов в случае трудной ионизации с образованием положительных ионов меньше, чем на однородных с φ_{max} , а с образованием отрицательных ионов меньше, чем на однородных ионизаторах с φ_{min} . Существуют несколько способов определения φ_+^* и φ_-^* [1].

Из всего сказанного следует, что для увеличения чувствительности детектирования трудноионизируемых частиц и расширения круга частиц, которые можно детектировать путем ПИ, нужно разрабатывать высокотемпературные эмиттеры ионов с большой работой выхода при регистрации положительных ионов и с малой работой выхода при регистрации отрицательных ионов. Характеристики ионизаторов из некоторых материалов представлены в табл. 1. Для окисленных металлов в ней приведены φ_+^* по отношению к ионизации частиц с $(V - \varphi)e \gg kT$. Видно, что наибольшие φ_+^* у окисленных металлов, но их применение возможно при более низких T , чем металлов. При применении эмиттеров ионов из тугоплавких металлов с чистой (неокисленной) поверхностью и $E \sim 10^3 - 10^4$ В/см в настоящее время можно получать измеримые токи положительных ионов от атомов с $V \leq 9$ В

Таблица 1. Характеристики эмиттеров из некоторых материалов

Материал (монокристаллы)	φ , В	T плавления, К
W(100)	4.5–4.6 [16]	} 3630
W(110)	5.2–5.3 [16]	
Mo(100)	4.3–4.4 [16]	} 2773
Mo(110)	4.9–5.0 [16]	
Ta(100)	4.1–4.2 [16]	} 3071
Ta(110)	4.6–4.8 [16]	
Re(1000)	5.5–5.6 [16]	3433
Ir(111)	5.8 [17]	2633
Pt(100)	5.7–5.8 [16]	2037
Материал (поликристаллы)	Эффективная φ^* , В	Максимально возможная T
Окисленные проволоки из W	6.76 ± 0.04 [18]	1300
Окисленные ленты из W (100)	6.50 ± 0.05 [19]	1300
Окисленные проволоки из Mo	6.4 [20]	1200
Окисленные рениевые проволоки	6.4÷6.6 [21]	1200
Торированный W	2.66–3.15 [16]	
Цезированный W (покрытый монослоем (S_s))	1.8–1.85 [16]	

(~ 60 элементов), а отрицательных ионов — от атомов с $S \geq 1$ В (~ 20 элементов). При применении торированных и цезированных металлов с малыми величинами φ [16] последнее число существенно увеличивается. Применение техники счета отдельных ионов дополнительно увеличивает круг элементов, детектируемых путем ПИ.

В заключение этого раздела отметим, что после получения явных выражений для j не только неизмеримо возросла возможность использования поверхностно-ионизационного детектирования в технике молекулярных пучков, но и открылась новая возможность его применения как способа изучения процессов в адсорбированных на поверхности твердого тела слоях частиц, а также ряда свойств самих частиц и поверхности твердого тела [13]. При этом часто применяется не регистрация самих частиц, а продуктов их химических превращений на ионизирующих поверхностях.

Детектирование частиц в вакууме по продуктам их химических превращений на ионизирующей поверхности

Атомы многих элементов и большинство молекул как неорганических, так и органических соединений обладают высокими потенциалами ионизации и не могут создавать измеримые ионные токи путем ПИ на имеющихся в настоящее время эмиттерах ионов [22]. Однако в ряде случаев удается детектировать и такие частицы с помощью ПИ образуемых ими на поверхности эмиттера в результате химических реакций вторичных частиц, обладающих меньшими V , чем исходные молекулы. Такие частицы могут образовываться в результате диссоциации молекул с образованием атомов и радикалов, а также в реакциях ассоциации и обмена с частицами других веществ, направляемых на поверхность одновременно с основным измеряемым потоком. Ниже рассматриваются такие способы детектирования.

а) Детектирование молекул по продуктам их химических превращений на поверхности ионизатора. Известным примером детектирования молекул с помощью ПИ продуктов их диссоциации на поверхности эмиттера служит детектирование молекул MX щелочно-галогидных солей в технике молекулярных пучков путем измерения токов ионов M^+ или X^- в обратном от поверхности потоке [5]. Наиболее общим образом ПИ молекул MX с образованием ионов M^+ в сравнении с ионизацией потоков атомов M рассмотрена в работе [23]. Различия в величинах β_M и $(\beta_M)_{MX}$ при ионизации атомных и молекулярных потоков зависят от скоростей прямой и обратной реакций $MX \rightleftharpoons M + X$ на поверхности. При высоких T (малых степенях покрытия) константа равновесия реакции сдвинута в направлении реакции диссоциации. Выделяющиеся атомы M и X ионизируются так же, как атомы M и X из атомных потоков этих элементов к поверхности. В области низких T (пороговой области ионизации), в которой степень покрытия эмиттера ионизируемыми частицами возрастает, могут иметься различия в ионизации атомных потоков M и молекулярных MX из-за увеличения скорости реакций ассоциации между выделяемыми молекулами атомами M и X . Из-за этого при низких T уменьшается концентрация атомов M на поверхности и, следовательно, уменьшается измеряемый ионный ток. Таким образом, в пороговой области T могут наблюдаться различия в температурных зависимостях токов M^+ из атомных и молекулярных потоков: в случае молекул пороговая область T может стать более протяженной и сдвинутой в сторону больших T (рис. 2). Различия в ионизации потоков M и MX равной плотности с образованием ионов M^+ тем больше, чем выше V атомов M [23,24]. Это нужно учитывать при выборе температурного режима детектирования молекул по продуктам их диссоциации.

Для того чтобы степень диссоциации молекул на ионизаторе была бы большой (у молекул MX на поверхности переходных и платиновых металлов она $\simeq 1$), нужно, чтобы поверхность была бы каталитически активной по отношению к этой реакции. Для этого нужно, чтобы между эмиттером и адсорбированными на нем молекулами был возможен электронный обмен. Для этого атомы в поверхностном слое эмиттера должны иметь свободные валентности. Переходные и платиновые ме-

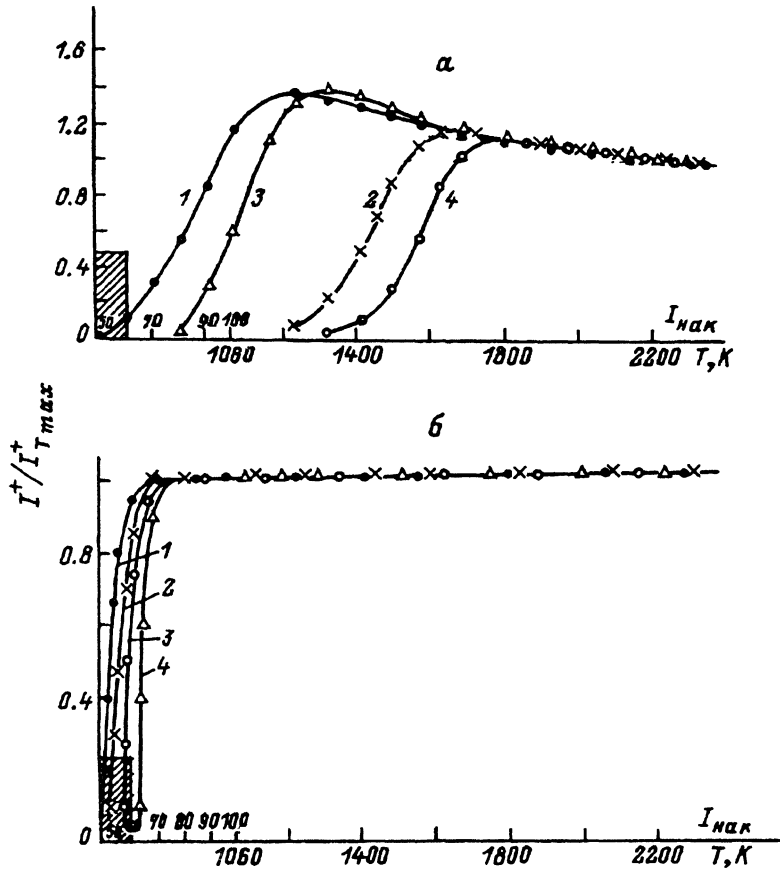


Рис. 2. Температурные зависимости ионных токов при поверхностной ионизации на рениевой проволоке [24]: а — ионов Li^+ при ионизации атомных потоков Li (1, 3) и молекулярных $LiCl$ равной плотности (2, 4) (3, 4 — плотность потоков в 30 раз большая, чем 1 и 2). б — ионов Cs^+ при ионизации атомных потоков Cs (1, 3) и молекулярных $CsCl$ равной плотности (2, 4) (3, 4 — плотность потоков, в 20 раз большая, чем 1, 2).

таллы, окисленные, цезированные, торированные и покрытые углеродом в форме двумерного газа, удовлетворяют этому условию. Углерод же в форме двумерной монослойной графитной пленки делает поверхность ионизатора пассивной по отношению к реакциям диссоциации, так как у атомов углерода в такой пленке нет свободных валентностей [25]. Ионизаторы с пассивной поверхностью хороши для получения ионизирующихся частиц в реакциях ассоциации молекул с чужеродными частицами, а также в реакциях замещения, для которых важно, чтобы адсорбция молекул не была бы диссоциативной.

Обнаружение в шестидесятые годы способности органических соединений многих классов эффективно образовывать положительные ионы путем ПИ на окисленных металлах сделало возможным поверхностно-ионизационное детектирование молекул огромного количества веществ [26–29, 14]. В большинстве случаев эффективно ионизируются не молекулы первичного пучка, а продукты их химических

реакций на поверхности эмиттера, главным образом продукты диссоциации. Измеримые токи молекулярных ионов получают лишь при не слишком больших V молекул относительно φ и только тогда, когда за время жизни на поверхности они не превращаются полностью в другие частицы. Вновь образующиеся частицы часто термически более устойчивы, чем первичные молекулы, и обладают более низкими V .

Молекулы сложного состава могут распадаться на поверхности по разным каналам и образовывать наборы из многих ионизирующихся частиц. Если вероятность реакции по каждому каналу — $\gamma_i(T, E)$, то при образовании положительных ионов выражение (6) для легкой ионизации переходит в

$$j_+(T, E) \cong e\nu\gamma_i(T, E), \quad (9)$$

а выражение (8) для трудной ионизации — в

$$j_+(T, E) \cong e\nu\gamma_i(T, E)A_{+i} \exp \left[\frac{e(\varphi - V_i + \sqrt{eE})}{kT} \right]. \quad (10)$$

В (10) A_{+i} и V_i сохраняют прежний смысл (с той разницей, что в случае частиц сложного состава V представляет первый адиабатический потенциал ионизации частицы), но относятся к разным вторичным частицам i -го вида.

Зависимость γ от T влияет на вид зависимостей $j(T)$, что схематически представлено на рис. 3.

В табл. 2 приведены примеры ПИ некоторых азотсодержащих соединений. Знаки + или — в реакциях означают соответственно присоединение к молекуле или отделение от нее частицы, стоящей после знака; T — оптимальная для ионизации температура окисленной вольфрамовой проволоки; V_i — оцененные по величине j_i потенциалы ионизации частиц. Для наиболее эффективно ионизирующихся тетраметилгидразина, вторичного и третичного этиламина приведены величины β_i . Пример с ионизацией этиламина показывает, что эффективность ионизации зависит от состава функциональных групп при

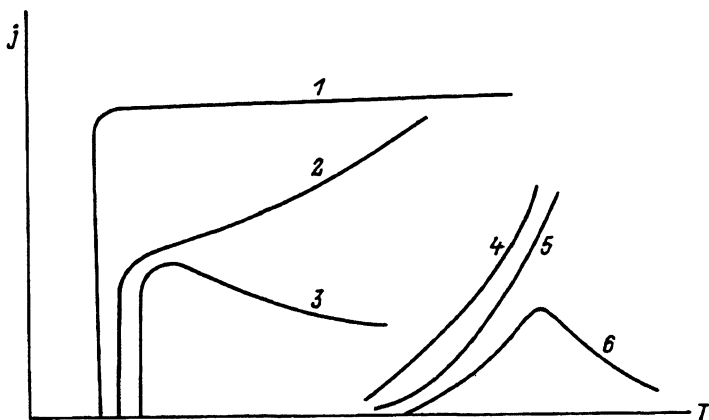
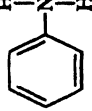







Рис. 3. Вид температурных зависимостей ионных токов вторичных частиц в разных случаях ионизации.

1-3 — легкая ионизация: 1 — $\gamma = 1$, 2 — $\gamma < 1$ и увеличивается с ростом T , 3 — $\gamma < 1$ и уменьшается с ростом T ; 4-6 — трудная ионизация (масштаб по оси j увеличен): 4 — $\gamma_i = 1$, 5 — $\gamma_i < 1$ и увеличивается с ростом T , 6 — $\gamma_i < 1$ и уменьшается с ростом T .

Таблица 2. Поверхностная ионизация на окисленном W некоторыми азотсодержащих органических соединений [¹⁴]

Вещество M, а.е.м.	V, В [22]	m _i , а.е.м.	Реакция	J _{онт} A/см ² при P = 1 · 10 ⁻⁷ , Тор	β _{онт} [29]	T, К	V _i , В	
Анилин C ₆ H ₇ N  M = 93	7.65-7.71	93	—	3 · 10 ⁻¹¹		1100	7.65 ± 0.07	
Пиридин C ₅ H ₅ N  M = 79	9.25-9.85	80	M + H	3 · 10 ⁻¹³		550	≤ 7.5	
Тетраметил гидразин C ₄ H ₁₂ N ₂  M = 88	8.27-8.55	88	—	1.8 · 10 ⁻⁸	5 · 10 ⁻³	} 1100	≤ 7.2	
		87	M - H	3.7 · 10 ⁻⁸	1 · 10 ⁻²			≤ 7.1
		73	M - CH ₃	9 · 10 ⁻⁹	2 · 10 ⁻³			
Этиламин C ₂ H ₇ N  M = 45	8.76-9.50	46	M + H	3 · 10 ⁻¹⁴		600	8.3-7.8	
		44	M - H	1 · 10 ⁻¹²		1100	7.8-8.3	
Диэтиламин C ₄ H ₁₁ N  M = 73	7.85-8.68	74	M + H	1 · 10 ⁻⁹		550	≤ 7.2	
		72	M - H	3 · 10 ⁻⁸	6 · 10 ⁻³	700	≤ 7.2	
		70	M - 3H	1 · 10 ⁻⁹		700	≤ 7.4	
		58	M - CH ₃	2 · 10 ⁻¹⁰		1100	≤ 7.8	
Триэтиламин C ₆ H ₁₅ N  M = 101	7.11-8.19	102	M + H	Следы		550	6.9	
		100	M - H	4 · 10 ⁻⁷		600		
		98	M - 3H	2 · 10 ⁻⁹		600		
		86	M - CH ₃	2.5 · 10 ⁻⁷		1150	7.1	
		84	M - (CH ₃ + 2H)	2 · 10 ⁻⁹		1150		

гетероатоме азота; эта важная особенность ПИ используется в селективном поверхностно-ионизационном анализе веществ на выявление в них аминов с одновременной идентификацией на первичные, вторичные, третичные. Таблица показывает также, что потенциалы ионизации образующихся на поверхности из молекул радикалов меньше, чем исходных молекул. Кроме аминов и гидразинов могут ионизироваться путем ПИ на окисленных металлах арсины и фосфины [30], алифатические [31] и ароматические [32] углеводороды, четвертичные соли аммония [33], многие кислородсодержащие соединения [34] (среди них особенно β -дикетоны в енольной форме [35]), бензоилсодержащие соединения [36], многие металлоорганические соединения [37]. Поиск классов ионизирующихся соединений продолжается; установление внутрикласовых закономерностей ионизации облегчает детектирование.

Эффективность ионизации вторичных и третичных алкиламинов, алкилгидразинов, енольных β -дикетонов на окисленном W при $T \sim 1000-1200$ К близка к эффективности ионизации атомов Na на W при $T \sim 2000$ К. Можно надеяться на дальнейшее расширение круга детектируемых путем ПИ органических соединений.

б) Детектирование атомов с большими потенциалами ионизации с помощью реакций замещения на поверхности ионизатора. Эффективный способ увеличения чувствительности детектирования атомов Z с $V > \varphi$ с помощью химических реакций на поверхности эмиттера предложил Голмид [38]. В нем используется эмиттер с каталитически пассивной поверхностью, на который кроме атомов Z поступает дополнительный поток молекул MX щелочногалоидной соли. Не диссоциируя на пассивном эмиттере, молекулы могут вступать в реакции замещения с атомами Z ($MX + Z \rightleftharpoons ZX + M$), в которых освобождаются атомы M (с малыми V) и детектируются вместо атомов Z . Автор неудачно назвал такой способ ионизации химической поверхностной ионизацией, поскольку он представляет лишь частный случай использования для детектирования химических реакций на поверхности эмиттера.

Выход в адслое реакций замещения атомов Z с молекулами MX зависит от свойств этих частиц, от соотношения между их потоками к поверхности, от материала эмиттера и от его T . Ряд сведений об этих зависимостях был получен в [39] при использовании эмиттера из сплава (Pt+8%W), покрытого монослоем углерода графитовой структуры (изучалась реакция $Na + CsCl \rightarrow NaCl + Cs$); наиболее систематичными были исследования реакций $CsCl$ с атомами Z с широким набором V от 4.3 до 8.95 В и валентностями от $n = 1$ до 3 (K, Na, Li, Ba, Tm и Pt) на иридии с монослойной графитовой пленкой [40]. В работе [41] обобщены результаты применения реакций замещения для увеличения чувствительности поверхностно-ионизационного детектирования атомных потоков в вакууме.

Главные из них следующие. Рассмотренный способ детектирования пригоден лишь для атомов тех элементов, которые хемосорбируются (а не физадсорбируются) на пассивной ионизирующей поверхности, так как для обеспечения необходимых для реакций встреч атомов с молекулами нужны достаточные времена жизни τ этих частиц на поверхности при T ионизации. Молекулы $CsCl$ и другие молекулы

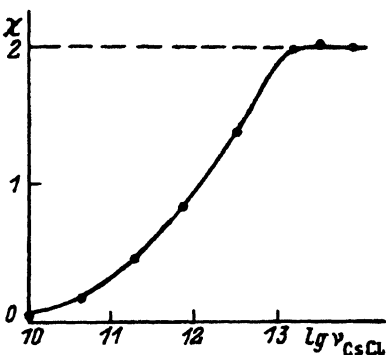


Рис. 4. Зависимость χ от величины потока молекул CsCl в реакции $\text{Ba} + 2\text{CsCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + 2\text{Cs}$ на поверхности Ir-C при $T = 900 \text{ K}$, $\nu_{\text{Ba}} = 2.5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [41].

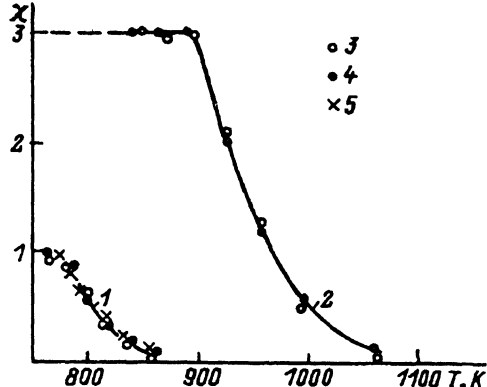


Рис. 5. Зависимость χ от температуры Ir-C в реакциях на его поверхности между молекулами CsCl и атомами K (1) и Tm (2) [41]. 3-5 — разные потоки атомов K и Tm, но меньшие, чем поток молекул CsCl ($5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$).

MX на металлах с графитизированной поверхностью физадсорбируются [42] и, таким образом, имеют малые τ ; поэтому атомы Z должны иметь значительные τ . Большие τ у атомов тех элементов, которые на поверхности имеют эффективный заряд, что возможно при V_Z не слишком больших в сравнении с φ . Так, оказалось, что атомы Pt ($V = 8.9 \text{ В}$) не вступают в реакции замещения с молекулами CsCl на Ir с графитовым покрытием ($\varphi \approx 4.5 \text{ В}$) [43], а трехвалентные атомы Tm с $V = 6.18 \text{ В}$ участвуют в реакции предельного замещения $Z + n\text{CsCl} \rightarrow \text{ZCl}_n + n\text{Cs}$ в которой на каждый атом Tm выделяются и детектируются три атома Cs [40], т.е. чувствительность детектирования хемосорбирующихся атомов Tm в сравнении с чувствительностью детектирования атомов Cs (у которых $\beta = 1$) возрастает дополнительно еще в 3 раза. На рис. 4 и 5 представлены зависимости чувствительности детектирования атомов Z от условий опытов из работы [41]. На этих рисунках $\chi = \nu_{\text{Cs}}/\nu_Z$ представляет количество атомов Cs, выделяемых одним атомом Z . Видно, что в пределе от одновалентных атомов Z можно получить один атом Cs, от двухвалентных — два, а от трехвалентных — три. Достижение чувствительности 200 и 300% в зависимости от валентности атомов Z представляет замечательную особенность детектирования атомов с помощью реакций замещения на пассивных поверхностях. Для реализации этой возможности нужно, чтобы поток физадсорбирующихся молекул CsCl к поверхности превышал бы во много раз поток атомов Z . Однако при этом абсолютные величины потоков частиц ограничены требованием сохранения эмиттером его термоэмиссионных свойств, что возможно лишь при малых степенях покрытия θ ионизатора атомами и молекулами. При малых θ маловероятна одновременная встреча атома z с несколькими молекулами CsCl. Поэтому в случае многовалентных атомов полное замещение, по-видимому, достигается в многостадийных реакциях, например, $\text{Ba} + \text{CsCl} \rightarrow \text{BaCl} + \text{Cs}$, а затем $\text{BaCl} + \text{CsCl} \rightarrow \text{BaCl}_2 + \text{Cs}$. Для того чтобы прошла вторая стадия реакции, нужно, чтобы и промежуточный продукт (в нашем примере BaCl) также хемосорбировался, а

не физдсорбировался на ионизирующей поверхности. Из сказанного следует, что применение реакций замещения для регистрации многовалентных атомов требует для каждого элемента и материала эмиттера специальных исследований, а круг элементов, для которых такое детектирование возможно, ограничен. Однако промежуточные между V_{Cs} и V_{Tm} потенциалы ионизации имеют, не считая K и Rb, атомы еще 15 элементов. К сожалению, исследования обменных реакций не были выполнены для атомов с $V_{Tm} < V < V_{Pt}$. Если предположить, что такие реакции возможны до $V_Z = 7$ В, то это добавляет еще 16 элементов, а до $V_Z = 8$ В — еще 19 элементов [44]. Таким образом, применение реакций замещения для детектирования атомных потоков, по-видимому, может быть распространено на значительное число элементов, и этот вопрос заслуживает исследования.

в) Детектирование молекул с помощью поверхностной ионизации образуемых ими на ионизаторе кластеров с атомами щелочных металлов. В настоящее время намечается возможность детектирования молекул со значительными V , не ионизирующихся путем ПИ, по ПИ продуктов реакций ассоциации в адслое на эмиттере при совместной адсорбции на нем потоков этих молекул и атомов щелочных металлов (с малыми V). В работах [45,46] найдено, что при совместной адсорбции молекул некоторых органических соединений и атомов щелочных металлов образуются термически устойчивые кластеры (молекула+атом), обладающие меньшими, чем молекулы, потенциалами ионизации. Испаряясь с поверхности эмиттера, эти кластеры образуют механизмом ПИ положительные кластерные ионы. Кластерные ионы наблюдаются при определенных покрытиях и температурах эмиттера, температурная зависимость их тока имеет колоколообразную форму и расположена в пороговой области температур ионизации потока щелочных атомов. По мнению авторов, колоколообразная форма зависимости $j(T)$ кластерных ионов вызывается конкуренцией двух процессов: увеличением с ростом T работы выхода эмиттера и уменьшением концентрации частиц на поверхности.

В работе [47] сделана попытка выяснения механизма образования ионизирующихся путем ПИ кластеров M_1M_2X при совместной адсорбции молекул M_1X щелочно-галогидных солей (M_1 —Na, K, Cs; X—Cl, Br, I, F) с атомами M_2 —Na, K, Cs. Эмиттер обладал пассивной поверхностью (иридий с монослоем углерода графитовой структуры). Температурные зависимости токов кластерных ионов $(M_1M_2X)^+$ также были колоколообразными и расположенными в пороговой области температур ПИ атомов щелочных металлов (рис. 6). Кластеры M_1M_2X , ионизирующиеся путем ПИ, с молекулами всех щелочно-галогидных солей образовывали атомы K и Cs, но не образовывали атомы Na, а вероятность получения кластерных ионов возрастала в ряду молекул M_1X в последовательности X—I, Br, Cl. В результате анализа всех результатов автор [47] пришел к заключению, что кластеры на поверхности эмиттера образуются в ионно-молекулярных реакциях, как это имеет место в газовой фазе при столкновениях ионов с молекулами.

Хотя изучение образования кластеров в адслое в результате реакций ассоциации атомов с молекулами только начато и закономерности кластерообразования еще мало исследованы, существование термически устойчивых кластеров со сравнительно небольшими потенциалами

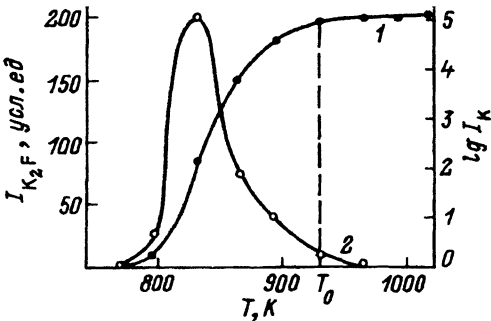


Рис. 6. Температурные зависимости токов при образовании кластерных ионов $(K_2F)^+$ в реакции ассоциации $K + KF \rightarrow K_2F$ на поверхности Ir-C [47]. 1 — ток ионов K^+ при ионизации атомного потока K на Ir-C, 2 — ток ионов $(K_2F)^+$ при совместной адсорбции этого потока атомов K с потоком молекул KF.

ионизации можно считать твердо установленным. Их ПИ можно использовать в аналитической масс-спектрометрии для надежной регистрации и идентификации ряда веществ по квазимолекулярным ионам. По-видимому, можно ожидать способности к образованию кластеров с атомами щелочных металлов, ионизирующихся путем ПИ, от молекул со значительными дипольными моментами.

Дифференциальное детектирование атомов и молекул в смешанных потоках этих частиц в вакууме

Дифференциальное детектирование атомов и молекул в смешанных потоках этих частиц необходимо во многих исследованиях и прежде всего при изучении элементарных актов столкновений между атомами и молекулами в вакууме. Так, столкновения атомов K с молекулами HBr могут вызывать рассеяние атомов K на молекулах и химическую реакцию $K + HBr \rightarrow KBr + H$. Поэтому поток частиц в каждом заданном направлении может состоять из рассеянных атомов K и из образовавшихся молекул KBr. Для изучения кинетики процессов рассеяния и элементарных химических реакций (определения сечений, угловых распределений, энергетических характеристик) нужно в общем потоке частиц отдельно измерять потоки рассеянных на молекулах атомов и вновь образованных молекул. В тех случаях, когда и атомы и молекулы могут эффективно ионизироваться путем ПИ, поверхностно-ионизационное дифференциальное детектирование обладает высокой чувствительностью, и это является его большим преимуществом. Дифференциальное детектирование смешанных потоков впервые было применено при использовании техники скрещенных молекулярных пучков. В обзоре [48] приведена сводка исследований этим методом элементарных актов рассеяния, сопровождаемых химическими реакциями. Она показывает, что уже к 1966 г. были исследованы столкновения большого количества комбинаций сталкивающихся частиц.

Дифференциальный поверхностно-ионизационный детектор был изобретен Датцем и Тейлером [49]. В основе его действия лежало обнаруженное этими авторами различие в эффективности ПИ молекул MX щелочно-галлоидных слоев на W и на Pt: атомные потоки M ионизировались и на W, и на Pt с предсказываемой формулой Саха-Ленгмюра эффективностью, а молекулярные потоки на W ионизировались так же, как и атомные равной плотности, а на Pt практически не ионизировались [50,51]. Авторы предположили, что молекулы MX почему-то упруго отражаются от поверхности Pt и не могут на ней ионизироваться путем ПИ.

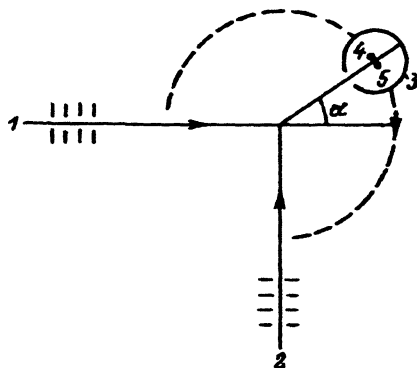


Рис. 7. Схема устройства для изучения рассеяния и реакций в скрещенных молекулярных пучках (атомов К с молекулами HBr с образованием молекул KBr) [49].

1, 2 — коллимированные пучки атомов К и молекул HBr ; 3 — цилиндрический поверхностно-ионизационный детектор с двумя близко расположенными проволочными эмиттерами: из W и из сплава ($\text{Pt}+8\% \text{ W}$) (4, 5); детектор может вращаться в плоскости пучков вокруг точки их пересечения.

Принцип устройства детектора и способа дифференциального детектирования при использовании техники скрещенных молекулярных пучков поясняет рис. 7. В могущем вращаться вокруг точки пересечения пучков цилиндрическом детекторе натянуты две независимо нагреваемые проволоки: из W и Pt с добавкой W. При нагревании вольфрамовой проволоки ионный ток в детекторе создают упруго рассеянные под углом α атомы К и движущиеся в направлении α образовавшиеся молекулы KBr ; при нагревании проволоки из Pt ток образуют только рассеянные атомы К. Разность токов определяет количество образовавшихся в реакциях молекул.

Истинная причина отсутствия ПИ молекул на Pt долго оставалась неизвестной, что не мешало использованию дифференциального детектора описанного вида. Затем стало ясно, что отсутствие ионизации молекул на Pt вызывается легко происходящим загрязнением ее поверхности, особенно при наличии паров углеводородов в вакуумном устройстве [52–54]. Стала возможной более простая конструкция детектора — с одной нитью из Pt, на которой создавали два разных состояния поверхности: D-состояние получали при нагревании проволоки в кислороде (оно равночувствительно к ионизации атомов M, и молекул MX), N-состояние получали при нагревании проволоки в парах бутана (оно нечувствительно к ионизации молекул MX) [55]. Разность отсчетов детектора в двух состояниях платиновой проволоки определяет количество молекул MX в смешанном с атомами M потоке частиц. Природа D- и N-состояний платиновой проволоки не была установлена, но эксплуатационные характеристики детектора при замене двух нитей в нем на одну существенно улучшились несмотря на увеличение требуемого для измерений времени. Ясность в понимании действия дифференциального детектора внесли работы [25, 56]. В них было показано, что в адслое углерода на Ir при критических покрытиях $\theta_k(T)$ происходит фазовый переход первого рода с образованием островков углерода графитовой структуры; при дальнейшем увеличении θ площадь островков увеличивается, при $\theta = 1$ вся поверхность покрывается монослойной пленкой углерода графитовой структуры [56]. Из-за насыщения валентностей углерода в графитовой пленке молекулы MX не диссоциируют на ней [25] и, следовательно, не выделяют ионизирующихся путем ПИ атомов M.

В вакуумном приборе Датча и Тейлора содержались пары углеводородов, которые при адсорбции на Pt образовывали пленку углерода графитовой структуры. Напуск углеводородов в [55] способствовал образованию устойчивой монослойной пленки графита. Стала ясной природа D - и N -состояний Pt в детекторе: D — Pt с чистой поверхностью, N — Pt с монослоем графита на поверхности. Это позволило дополнительно упростить работу дифференциального детектора путем замены напуска и откачки углеводородов более быстрым изменением температуры эмиттера [57]. В вакуумных приборах со следами углеводородов при низких T_1 на проволоке образуется графитовое покрытие, которое можно испарить при более высоких T_2 (при этом T_2 должна быть выше пороговой для ионизации T_0). В [57] было предложено также заменить в детекторе нить из Pt или из сплава (Pt+W) на иридиевую нить, допускающую нагревание до более высоких T и обладающую лучшими механическими свойствами. Кроме того, углерод не диффундирует в Ir [58], благодаря чему детектор с иридиевым ионизатором работает стабильнее.

Впоследствии была выяснена возможность удобного использования в одностороннем дифференциальном детекторе в качестве ионизатора металла, в котором, наоборот, углерод может растворяться в объеме при одних T , а при других выходить на поверхность и образовывать на ней однослойное и многослойное графитовые покрытия [42]. Такими свойствами обладает Re [59].

Очищенную ренийевую проволоку или ленту науглероживают в парах углеводородов (например, бензола) при некоторой температуре T_c (~ 1700 – 1900 K). При этом объем Re насыщается углеродом, а на поверхности образуется монослой углерода графитовой структуры. При последующем нагревании такого Re до $T_1 > T_c$, но недостаточной для испарения углерода с поверхности, углерод из пленки на поверхности растворяется в объеме и таким образом поверхность очищается от графитового покрытия. При T_1 молекулы MX полностью диссоциируют на Re. При последующем понижении T до $T_2 = T_c$ атомы углерода выходят на поверхность Re и образуют на ней монослойную графитовую пленку, на которой молекулы MX практически не ионизируются. При дальнейшем уменьшении T на поверхности Re вырастает многослойная графитовая пленка. При условии, что T_1 и T_2 больше пороговой T_0 ионизации для измеряемых потоков атомов и молекул, разность токов ионов M^+ при T_1 и T_2 определяет поток молекул MX на поверхность. При "перегонке" атомов углерода из объема ренийевой проволоки на ее поверхность и обратно количество его не изменяется, благодаря чему срок работы в детекторе однажды науглероженной ренийевой проволоки велик. Преимущество такого быстродействующего одностороннего дифференциального детектора состоит в том, что его можно применять в сверхвысоковакуумных устройствах, не содержащих никаких следов паров углеводородов. Изобретатели этого детектора успешно применили его для нахождения состава паров при испарении молекул CsCl с пассивной поверхности монослоя графита на Ir [42]. Это показывает, что дифференциальные детекторы находят применение не только при изучении химических реакций в скрещенных молекулярных пучках, но и в исследованиях процессов на поверхности твердого тела при адсорбции и десорбции молекул.

Решение ряда технических и экологических задач, а также исследовательская практика нуждаются в детектировании атомов и молекул в газовых средах. Примерами этому может служить необходимость выявления токсичных веществ в воздушной атмосфере, в воздухе цехов на вредных производствах, а также в анализе смесей методами газовой хроматографии, в которой нужно детектировать разделенные компоненты смеси, движущиеся в потоке инертного газа-носителя при давлениях, превышающих атмосферное.

Ни в одном из обзоров по поверхностно-ионизационному детектированию частиц не рассматривалась возможность детектирования частиц в атмосфере или в газовых смесях, а в монографии [8] этот вопрос изложен главным образом применительно к устройству и действию галоидного течеискателя.

Поверхностно-ионизационное детектирование веществ в атмосфере и в газовых смесях может осуществляться масс-спектрометрически для любых ионизирующихся путем ПИ частиц и с помощью простых диодных устройств для высокочувствительного селективного детектирования лишь определенных веществ, эффективно ионизирующихся путем ПИ.

а) М а с с - с п е к т р о м е т р и ч е с к о е д е т е к т и р о в а н и е. Масс-спектрометрическое детектирование веществ в газовых средах можно осуществлять двумя способами. Первый способ состоит в дозированном напуске газовой смеси в поверхностно-ионизационный источник масс-спектрометра и обычном масс-спектрометрическом анализе напускаемых проб (в условиях вакуума в приборе). Чаще всего детектирование веществ и особенно органических соединений сложного состава осуществляется по продуктам реакций молекул на поверхности эмиттера.

Способ детектирования веществ в атмосфере путем сведения его к детектированию в вакууме одним из первых осуществил Дэвис для непрерывного масс-спектрометрического контроля содержания вредных веществ в атмосферном воздухе [60,61]. В установке Дэвиса [61] атмосферный воздух поступал через натекаТЕЛЬ в светосильный масс-спектрометр с ионизатором — рениевой лентой. Содержавшийся в воздушной смеси кислород увеличивал φ_{Re} до 7.28 В при $T = 1000$ К; при этой T чувствительно регистрировались примесные к воздуху вещества с $V \leq 8$ В. Элементы с малыми V можно было регистрировать при их концентрации в воздухе $\sim 10^{-12} - 10^{-13}$ Г/м³.

В масс-спектре воздуха в лабораторном помещении были зарегистрированы ионы UO_2^+ и Pb^+ , а также ионы многих органических соединений (например, никотина, диметилнафталина, мезетилен). О чувствительности детектирования веществ со значительными V можно судить по тому, что регистрировался пуск автомобиля на улице вблизи лаборатории по вызываемому им увеличению интенсивности линии Pb^+ в масс-спектре (выхлопные газы автомобиля содержат Pb).

Второй способ — масс-спектрометрическое детектирование компонентов газовой смеси в условиях их ПИ в воздухе при атмосферном давлении значительно сложнее и еще мало исследован. Известна лишь

одна работа по ПИ триэтиламина на Pt и на окисленном Mo [62] (триэтиламин был выбран потому, что он эффективно ионизируется на окисленных металлах в вакууме, а закономерности его ионизации хорошо исследованы [63]). Для масс-спектрометрической регистрации образующихся на воздухе ионов между камерой ионизации и вакуумным масс-анализатором вводили две промежуточные камеры с самостоятельной откачкой. Образующиеся в воздухе при атмосферном давлении ионы проходили часть пути при значительном давлении, а анализировались в вакууме. Оказалось, что получаемый в таких условиях масс-спектр триэтиламина близок по составу к получаемому при ионизации на тех же эмиттерах в вакууме, но распределение интенсивности линий, а частично и состав ионов зависят от ускоряющей ионы разности потенциалов. Это было объяснено трансформацией ионов во время их движения в газовой среде вследствие ряда возможных процессов: перезарядки, диссоциации и рассеяния. Все эти процессы зависят от энергии ионов, получаемой ими в зоне ускорения.

Рассматриваемый способ детектирования в каждом частном случае требует специальных исследований и нуждается в более сложном оборудовании. Поэтому его следует применять не в рутинных анализах атмосферного воздуха, а в специальных случаях, когда, например, нужно определить механизм ионизации вещества в воздухе; такая задача встает при исследовании работы диодных поверхностно-ионизационных детекторов, в которых ионизироваться путем ПИ может не только подлежащее детектированию вещество, но и продукты его химических реакций с компонентами воздушной смеси.

В заключение отметим, что состав образуемых многоатомными молекулами в газовых средах путем ПИ ионов можно определять не только масс-спектрометрически, но и методом, основанным на зависимости подвижности ионов в этих средах от величины напряженности электрического поля. Недавно на этом принципе был осуществлен "дрейф-спектрометр" и получены дрейф-спектры ионов ряда третичных аминов при ионизации соединений в атмосфере воздуха [64-66]. Предел обнаружения содержания паров трибутиламина в атмосферном потоке составил $1.6 \cdot 10^{-12}$ Г/с. С помощью дрейф-спектрометра можно производить непрерывную экспрессную регистрацию и идентификацию следовых количеств хорошо ионизирующихся путем ПИ веществ в атмосфере и в газовых смесях. Прибор миниатюрен, не нуждается в откачных системах и прост в обращении.

б) С е л е к т и в н о е д и о д н о е д е т е к т и р о в а н и е. Замечательное свойство ПИ — ее селективность по отношению к потенциалам ионизации частиц используется для устройства простых диодных детекторов, предназначенных для выявления в атмосфере и в газовых средах только определенных веществ. Обладая высокой чувствительностью к обнаружению только таких веществ (с наименьшими V), селективные диодные детекторы нечувствительны или мало чувствительны ко всем другим компонентам газовых смесей и позволяют выявлять в смесях микроколичества одних веществ при значительной концентрации других.

Наиболее эффективно путем ПИ ионизируются третичные и вторичные амины и производные этих соединений [63,14], алкилгидразины [67] и β -дикетоны енольной формы [35]. При выполнении условия

$e(\varphi - V) \gtrsim kT$ чувствительность детектирования веществ с помощью селективных диодных детекторов превосходит чувствительность детекторов всех других типов. Однако до сих пор они еще мало используются [8] из-за недостаточного уровня знаний в области поверхностной ионизации молекул и из-за большого объема предварительных исследований, требующихся для создания каждого нового вида селективных детекторов. К настоящему времени освоено изготовление диодных газоанализаторов для чувствительного обнаружения утечек диэтиламина в цехах производящих его заводов [68] и детекторов для газовой хроматографии, предназначенных для выявления микроколичеств аминов в газовых смесях [69-71].

Для того чтобы диодный детектор служил измерительным прибором и давал устойчивые, воспроизводимые показания, нужно, чтобы выполнялся ряд условий. Кроме того, что эмиттер ионов должен быть высокотемпературным, обладающим как можно большей работой выхода при регистрации положительных ионов и требующимся каталитическими свойствами, он должен удовлетворять еще ряду дополнительных требований: нужно, чтобы он выдерживал длительное нагревание в газовой среде; чтобы воздействие этой среды не вызывало изменений со временем работы выхода; чтобы воздействие детектируемых веществ также было слабым. Например, органические соединения могут в случае эмиттеров из окисленных металлов обеднять поверхностный слой окислов кислородом, что приводит к "отравлению" эмиссии ионов [72]. Что касается газовой среды, то в ней должно быть слабым химическое взаимодействие с анализируемым веществом.

Выполнение всех перечисленных условий необходимо экспериментально исследовать для каждого заданного вещества и газовой среды, что требует проведения значительного комплекса работ. В этом можно убедиться на примере разработки высокочувствительного диодного проточного детектора, предназначенного для регистрации следовых количеств аминов в атмосфере и в газовых смесях при их хроматографическом разделении [73]. Определяющую роль при создании селективных диодных детекторов играют свойства эмиттера ионов.

В воздушной атмосфере можно пользоваться эмиттерами ионов из Pt, Ir и других металлов платиновой группы [74,75] (в вакуумных устройствах они не годятся для детектирования органических соединений из-за выделения на поверхности углерода, приобретающего графитовую структуру). В воздушной атмосфере кислород воздуха окисляет выделяющийся на поверхности углерод, а образующаяся окись СО испаряется с поверхности при сравнительно низких T ; таким образом поверхность очищается от углерода.

У окисленных переходных металлов большая работа выхода (табл. 1) сочетается с каталитической активностью, требующейся для ПИ большинства органических соединений. Для работы в атмосфере пригоден окисленный Mo, но не годится окисленный W. Единственным, но решающим преимуществом окисленного Mo в сравнении с окисленным W является гораздо меньшая в нем скорость диффузии кислорода в объем и соответственно меньшая скорость окисления. Поэтому нагретый окисленный Mo не разрушается в воздухе так быстро, как вольфрам, и может служить длительное время. По всем остальным

параметрам окисленный Мо уступает окисленному W: он имеет меньшую работу выхода, более низкую предельную температуру, сильнее отравляется органическими соединениями, на его поверхности вырастают с течением времени кристаллиты окислов, которые не только искажают электрическое поле в диоде и приводят к неустойчивости показаний, но даже могут при малом зазоре между эмиттером и коллектором вызывать короткое замыкание.

Дешевым, неразрушающимся в воздухе с гораздо лучшими свойствами, чем платиновый или из окисленного молибдена, является молибденовый эмиттер с вольфрамовым покрытием толщиной ~ 10 мкм которое окисляют и таким образом получают окисленный вольфрам на молибденовом керне. Найдены оптимальные режимы производства таких эмиттеров и их эксплуатации [71].

Собственную термоионную эмиссию и соответственно ее флуктуации уменьшают путем длительной предварительной термической обработки эмиттеров в вакууме, в течение которой значительное количество примесных атомов Na и K испаряется. Полезно осуществлять рекристаллизацию эмиттеров в вакууме при высоких T , более высоких, чем рабочие; тогда структура эмиттера уже не изменяется в рабочих условиях; при этом более стабилен фоновый ток, так как изменения структуры вызывают не только изменения эффективной работы выхода, но и увеличение собственного термоионного тока; это происходит из-за выхода на поверхность новых границ зерен и дислокационных каналов, в которых скапливаются атомы примесных элементов (Na, K).

Значительно меньший фоновый ток термоионной эмиссии дают монокристаллические эмиттеры [76,77]. В них содержится гораздо меньше дислокационных каналов со скопившимися в них примесными элементами.

Недавно найдено, что эффективность ПИ органических соединений на окисленном монокристаллическом Мо значительно увеличивается в результате легирования Мо иридием (0.6%) во время выращивания монокристаллов [78]. Легирование приводит к образованию более плотного слоя окислов на поверхности при окислении и к более устойчивой работе детектора. Хотя механизм воздействия присадок на свойства окисленного слоя Мо и на эмиссионные характеристики эмиттеров пока еще неясен, способ улучшения свойств эмиттеров путем их легирования представляется перспективным.

Важнейшую задачу в совершенствовании селективных диодных детекторов представляет разработка новых материалов для термоэмиттеров ионов. Сложность этой задачи состоит в необходимости удовлетворения большого комплекса требований.

Метр о л о г и ч е с к и е х а р а к т е р и с т и к и с е л е к т и в н ы х д и о д н ы х д е т е к т о р о в. Характеристики детекторов подразделяются на принципиальные, зависящие от эффективности физико-химических процессов, лежащих в основе их действия, и на побочные, относящиеся к стоимости и удобству эксплуатации [8]. Мы рассмотрим характеристики селективных диодных проточных детекторов, предназначенных для выявления микропримесей определенных веществ в атмосферном воздухе и в газовых смесях при их хроматографическом разделении. Сквозь такие детекторы продувают воздух или газ-носитель с разделенными во времени компонентами смеси.

К принципиальным характеристикам относятся следующие.

1) Чувствительность детектора (E). По Ловелоку ее определяют как отношение количества ионизированных частиц ν_+ к их общему потоку g через детектор в единицу времени [79]

$$E = \nu_+ / g. \quad (11)$$

По (3) измеряемый детектором ионный ток

$$I(T) = \sum_i e\nu\gamma_i(T)\beta_i(T), \quad (12)$$

где ν — поток частиц на поверхность эмиттера, который может быть гораздо меньшим, чем общий поток g .

Из (11) и (12)

$$E(T) = \frac{\nu \sum_i e\gamma_i(T)\beta_i(T)}{g} = \eta \sum_i e\gamma_i(T)\beta_i(T), \quad (13)$$

где $\eta = \nu/g$ — коэффициент использования анализируемого вещества в детекторе, зависящий от его конструкции.

Теоретическим пределом эффективности ионизации при температуре T является $\sum_i e\gamma_i(T)\beta_i(T)$. Даже при большой его величине чувстви-

тельность детектора может оказаться низкой из-за малого коэффициента η вследствие плохой конструкции.

2) Линейный динамический диапазон — область давлений или концентраций вещества, в которой сигнал детектора пропорционален этим величинам. Верхним пределом линейного диапазона считают точку с отклонением от линейности не больше 3%. Линейный диапазон численно равен безразмерной величине отношения сигнала в этой точке к предельно малому измеряемому сигналу. В поверхностно-ионизационных детекторах линейный диапазон очень велик, его предельная величина зависит от влияния адсорбции детектируемого вещества на работу выхода эмиттера; при детектировании органических соединений предел линейному диапазону ставит отравление эмиттера ионизирующимся веществом.

3) Селективность S определяется отношением чувствительности E_1 по отношению к одному веществу к E_2 по отношению к другому веществу ($S = E_1/E_2$). Детектор уже считается селективным при различии E_1 и E_2 в 10 раз [8]. В поверхностно-ионизационном детекторе селективность детектирования определяется экспоненциальной зависимостью токов ионов от потенциалов ионизации компонентов смеси. Для аминов по отношению к углеводородам S составляет много порядков величин.

4) Инерционность. Представляет одну из основных динамических характеристик хроматографических детекторов, влияющую на форму хроматографических пиков. В поверхностно-ионизационных детекторах она невелика.

5) Воспроизводимость и стабильность показаний зависят не только от стабильности протекающего ионизационного процесса (постоянства уровня шумов, работы выхода эмиттера), но и от воспроизводимости ввода проб в детектор.

6) Время выхода на режим — время, необходимое для стабилизации показаний после включения детектора. В поверхностно-ионизационном детекторе оно определяется главным образом временем, необходимым для стабилизации температуры эмиттера ионов.

7) Время непрерывной работы — срок работы без необходимости проведения новой калибровки. В поверхностно-ионизационных детекторах оно зависит главным образом от способности эмиттера ионов сохранять свои свойства в рабочих условиях.

Среди побочных характеристик детектора важны следующие: простота устройства датчика и электронных схем, возможность разборки и чистки датчика, простота и безопасность обслуживания, устойчивость к вибрациям. Важны также стоимость детектора и его эксплуатации, вес и габариты всего устройства.

Из всего сказанного следует, что разработка селективных детекторов для недетектировавшихся ранее таким способом веществ или использование для детектирования новых принципов с получением на их основе детекторов с улучшенными параметрами представляет сложную задачу, поэтому создание каждого нового вида селективных детекторов является событием в аналитическом приборостроении.

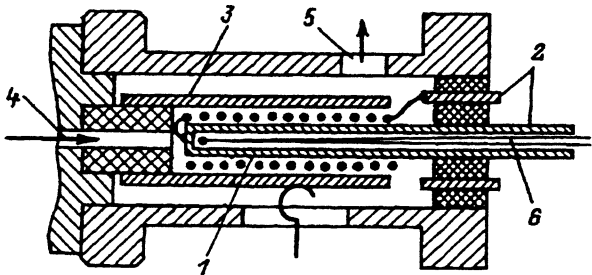
Селективные поверхностно-ионизационные диодные детекторы аминов и гидразинов. Среди органических соединений, ПИ которых изучалась, алкиламины, алкилгидразины и ряд производных этих соединений наиболее эффективно образуют положительные ионы. Поэтому высокочувствительное селективное поверхностно-ионизационное диодное детектирование разрабатывалось прежде всего для выявления следов этих соединений в воздушной атмосфере и в газовых смесях. В этом есть необходимость, так как эти соединения являются вредными для здоровья веществами, их содержание в воздухе ограничено низкими предельно допустимыми концентрациями (ПДК). Чувствительное выявление этих веществ в воздухе особенно важно на производствах, связанных с их получением или использованием. Выявление аминов в газовых смесях важно для анализа почвы, воды и пищи, поскольку амины являются предшественниками *N*-нитрозоаминов — канцерогенных веществ [80]. Анализ аминов нужен в технологии производства искусственной пищи, лекарственных препаратов и др.

На рис. 8 приведена схема проточного селективного диодного детектора цилиндрической геометрии для регистрации аминов при газохроматографическом разделении смесей из работы [69]. Эмиттером ионов в нем служит прямонакальная спираль из молибденовой проволоки с окисленной поверхностью. Эта модель нашла наибольшие применения и послужила базовой для дальнейших усовершенствований детектора (замены материала эмиттера, устройства подогревного эмиттера и др.).

Для получения больших коэффициентов использования вещества нужно, чтобы зазор между эмиттером и коллектором ионов был бы минимальным, а движение газовой смеси в нем турбулентным: при

Рис. 8. Схема устройства селективного диодного поверхностно-ионизационного проточного детектора аминов цилиндрической геометрии, предназначенного для газовой хроматографии [69].

1 — термоэмиттер ионов, 2 — токоподводящие провода, 3 — коллектор ионов, 4 — вход пробы, 5 — выход пробы, 6 — термопара в керамической трубке.



это обеспечивается большое число столкновений молекул с поверхностью эмиттера. В детекторах разной конструкции это достигается разными способами. Так, в детекторах с плоскими электродами поток газовой смеси направляют в узкий зазор между эмиттером и коллектором через отверстие в одном из этих электродов [81]. В детекторе на рис. 8 вихревое движение газовой смеси в узком зазоре создается с помощью изогнутого канала для ввода потока. Длину зазора и скорость движения смеси в нем подбирают экспериментально [69].

Институт электроники им. У.А. Арифова АН Республики Узбекистан и его СКТБ еще в 1986 г. организовали выпуск малых партий детекторов типа, представленного на рис. 8 [71]. Приводим из проспекта к детектору основные характеристики: ионизационная эффективность для третичных аминов и их производных 10^{-1} , для вторичных до 10^{-2} , для первичных до $10^{-3}-10^{-4}$; пороговая чувствительность (по триэтиламину) $5 \cdot 10^{-15}$ г/с; селективность по отношению к предельным углеводородам 10^5-10^8 ; вес детектора с блоком питания 3 кг; вес датчика 0.2 кг; габариты детектора с блоком питания $400 \times 200 \times 150$ мм; габариты без блока питания $100 \times 50 \times 30$ мм; питание от сети 220 В, 50 Гц; потребляемая мощность 50 Вт. Время непрерывной работы детектора зависит от условий эксплуатации и в хроматографическом режиме составляет десятки часов. Время работы эмиттера более 10^3 час. Детекторы отличаются простотой устройства, удобством в эксплуатации, прочностью и надежностью конструкции.

На рис. 9 представлен такой детектор вместе с блоком питания. В настоящее время выпускаются также детекторы, которые могут служить приставками к газовым хроматографам отечественного и зарубежного производства. Разработаны и другие модели детекторов для специальных исследовательских целей [82,83]. В табл. 3 приведены недавно опубликованные характеристики улучшенных моделей поверхностно-ионизационных селективных диодных детекторов для ряда аминов [84]. Видно, что пороговая чувствительность детектирования третичных алкиламинов находится на уровне собачьего нюха и что линейный диапазон и селективность велики при хорошей воспроизводимости показаний детектора.

Вследствие зависимости коэффициента ПИ органических соединений каждого класса от состава входящих в соединение функциональных групп чувствительность детектора по отношению к разным соединениям зависит при постоянной величине коэффициента использования вещества η от состава функциональных групп. Например, как показывают табл. 2 и 3, она существенно различна у третичных, вторичных

Таблица 3. Основные характеристики современных поверхностно-ионизационных диодных селективных детекторов для газовой хроматографии по отношению к ряду аминов [84]

Соединения	Ионизационная эффективность по Ловелоку ϵ	Чувствительность, кул/Г	Порог чувствительности, m/t , г/с	Линейный диапазон	Селективность к спиртам, углеводородам S	ϵ/ϵ_0	Погрешность в воспроизводимости показаний, %
Третичные амины:							
Трибутиламин	$1.7 \cdot 10^{-1}$	4.0	$2.5 \cdot 10^{-14}$	} 10^8	$10^8 - 10^6$	$10^3 - 10^4$	3-4
Трипропиламин	$2.2 \cdot 10^{-1}$	3.0	$3.3 \cdot 10^{-14}$				
Триэтиламин	$5.5 \cdot 10^{-2}$	1.4	$7.0 \cdot 10^{-14}$				
Вторичные амины:							
Дипентиламин	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-13}$	} 10^6	$10^6 - 10^5$	10^2	< 5
Диэтиламин	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-12}$				
Первичные амины:							
Гексиламин	$8 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-11}$	} 10^5	10	10	< 5
Аллиламин	$2.5 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-10}$				
n-Бутиламин	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$2.8 \cdot 10^{-10}$				
Четвертичные соли аммония:							
Тетраэтил аммония хлористый	$2.5 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-13}$			$3.5 \cdot 10^3$	5
Нитрозоамины:							
N-нитрозодифениламин	$1 \cdot 10^{-2}$	0.8	$2.5 \cdot 10^{-13}$			35	5-6

П р и м е ч а н и е. ϵ_0 — ионизационная эффективность по Ловелоку универсального пламенно-ионизационного детектора

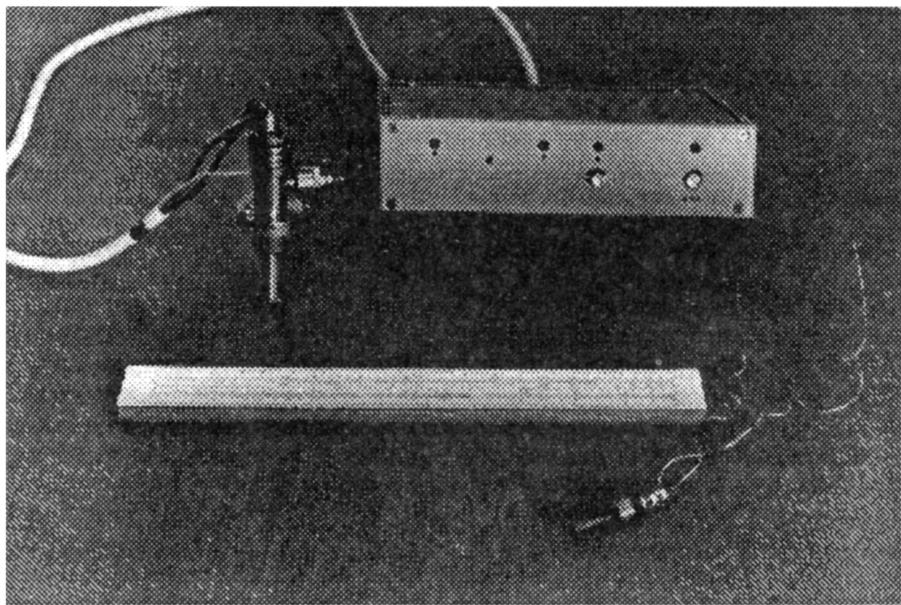


Рис. 9. Диодный селективный поверхностно-ионизационный детектор для газовой хроматографии с блоком питания, выпускаемый Институтом электроники им. У.А. Арифова АН Республики Узбекистан.

и первичных алкиламинов и таким образом не определяется целиком свойствами гетероатома (в случае аминов — атома азота). В газохроматографическом анализе это свойство ПИ используется для выявления функциональных групп в детектируемых неизвестных соединениях [85,86], что чрезвычайно облегчает их анализ. Для этого поток вещества по выходе из хроматографической колонки разветвляют: одну его часть направляют в детектор общего действия, например в пламенно-ионизационный, и находят величину E_0 (табл. 3), другую часть направляют в поверхностно-ионизационный диодный селективный детектор и находят E . Отношение E/E_0 зависит от характера функциональных групп в соединении и позволяет судить, является ли анализируемый амин первичным, вторичным или третичным (табл. 3). Это служит большим преимуществом поверхностно-ионизационного селективного детектирования в сравнении с другими способами селективного детектирования, чувствительность которых зависит от свойств только гетероатома в соединении.

С помощью поверхностно-ионизационного детектирования принципиально можно существенно повысить чувствительность известного в газовой хроматографии способа равночувствительного детектирования всех компонентов газовой смеси при ее разделении [87]. Этот способ состоит в добавке к газу-носителю специального индикаторного вещества, одинаково вытесняемого всеми органическими соединениями разделяемых в колонке веществ. В этом случае уменьшение объемной концентрации индикаторного вещества при прохождении компонентов смеси через поверхностно-ионизационный детектор пропорционально объемной концентрации компонентов смеси и не зависит от химического состава разделенных веществ. Применение эффективно ионизирующе-

цегося путем ПИИндикаторного вещества (например, триэтиламина) создает принципиальную возможность получения очень высокой и одинаковой чувствительности при регистрации всех компонентов смеси.

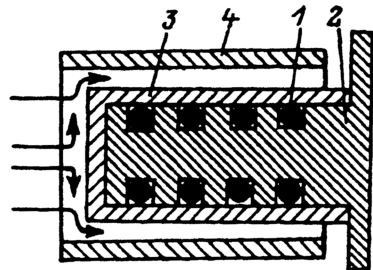
В устройстве датчика газоанализаторов атмосферного воздуха нет принципиальных отличий от устройства проточного диодного детектора. Через детектор продувают воздух. Чувствительность детектора-газоанализатора должна превышать ПДК регистрируемого соединения. Дополнительно детектор должен удовлетворять требованиям пожарной безопасности и взрывобезопасности в среде, подлежащей анализу. Уже упоминавшийся газоанализатор "Валдай", стационарный и непрерывно действующий, избирательно определяет диэтиламин в диапазоне концентраций 10^{-5} – 0.15 мг/л (ПДК диэтиламина $3 \cdot 10^{-2}$ мг/л) с погрешностью $\pm 15\%$ на протяжении не менее 1250 ч [68]. Он очень удобен для обнаружения утечек диэтиламина из занимаемых им объемов в цехах химических заводов, производящих диэтиламин.

в) Г а л о и д н ы е т е ч е и с к а т е л и и и н д и к а т о р ы а м и н о в н а и х о с н о в е. Как известно, действие галоидного течеискателя (ГТИ) основано на регистрации изменений собственной термоионной эмиссии эмиттера ионов при попадании на его поверхность паров индикаторного вещества, выходящих из щелей испытываемых на герметичность устройств [88]. Измерительным элементом ГТИ служит находящийся в воздухе диод с нагреваемым платиновым эмиттером ионов. Существенным отличием действия этого диодного устройства от описанных выше является то, что само индикаторное вещество в нем не ионизируется. Обычно индикаторными веществами служат галогенсодержащие летучие соединения, чаще всего пары фреонов. По-видимому, даже при малых концентрациях в воздухе эти вещества травят поверхность платинового эмиттера ионов, вследствие чего на нее выходят новые дислокационные каналы и границы зерен. При этом примесные к Pt элементы, в том числе легко ионизирующиеся на Pt путем ПИ атомы K и Na, сосредоточенные главным образом в дислокационных каналах и на границах зерен, получают возможность выйти на поверхность и ионизироваться путем ПИ [1]. В пользу такого механизма свидетельствует то, что чувствительность ГТИ и срок службы его диодного датчика увеличиваются при предварительном насыщении платинового эмиттера щелочными металлами [89].

Промышленность выпускает ГТИ разных типов. Их легко превратить в высокочувствительные селективные индикаторы аминов в атмосфере и менее чувствительные индикаторы многих других соединений при небольшой переделке датчиков [90]. Схема индикатора аминов, сделанного в [90] из ГТИ-6, представлена на рис. 10. В нем в выносном щупе ГТИ-6 эмиттером служит цилиндр из окисленной молибденовой жести, а платиновая спираль ГТИ-6 используется в качестве его подогревателя. Питание этого устройства осуществляется блоками питания ГТИ-6. Чувствительность индикатора к диэтиламину составляет $\leq 2 \cdot 10^{-4}$ мг/л (при ПДК $3 \cdot 10^{-2}$ мг/л), а по триэтиламину $\sim 4 \cdot 10^{-5}$ мг/л. Существенно, что в индикаторе аминов ионизируется непосредственно амино-воздушная смесь, так что в отличие от течеискателя сигнал индикатора пропорционален потоку молекул аминов на поверхность эмиттера в его датчике. Это обеспечивает большой линейный диапазон измерений индикатора.

Рис. 10. Схема датчика ГТИ-6, переделанного в датчик индикатора аминов в атмосфере [90].

1 — платиновая спираль датчика ГТИ-6; 2 — держатель спирали — керамическая втулка с прорезями; 3 — термоэмиттер ионов в индикаторе — цилиндр из окисленной молибденовой жести, надетый на держатель 2 и электрически соединенный со спиралью; 4 — коллектор ионов. Стрелки указывают направление потока амино-воздушной смеси.



Аминный индикатор может служить высокочувствительным течеискателем в определениях мест нарушения герметичности в устройствах, заполненных ионизирующимися путем ПИ веществами (например, для нахождения течей в баках с гидразинами). При этом отыскание течи производится без эвакуации вещества из испытываемой емкости.

Если при работе галоидных течеискателей с переделанными датчиками применять в качестве индикаторного вещества аминовоздушную смесь вместо воздушно-фреоновой, то ГТИ превратится в аминный течеискатель с гораздо большей чувствительностью, чем галоидный. Повышение чувствительности особенно существенно при отыскании малых течей. Выпускаются переносные индикаторы органических соединений, в которых питание переделанного датчика ГТИ осуществляется малогабаритными устройствами. Переносной индикатор представлен на рис. 11 [71].

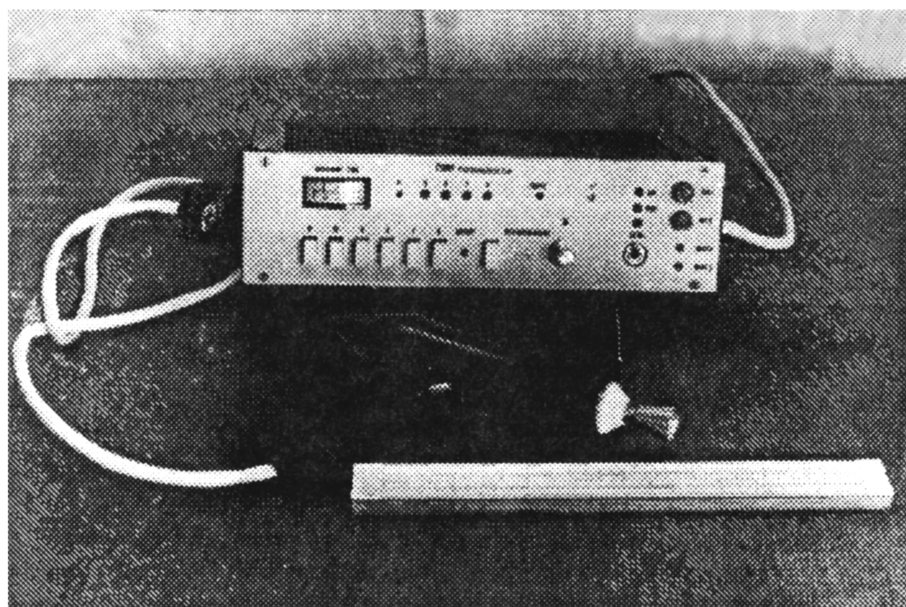


Рис. 11. Переносной индикатор аминов с блоком питания, выпускаемый Институтом электроники им. У.А. Арифова АН Республики Узбекистан.

1 — шуп ГТИ с переделанным датчиком.

С помощью описанного индикатора очень удобно вести предварительный поиск веществ, ионизирующихся путем ПИ. Так, с его помощью на воздухе были выявлены среди углеводов вещества, способные ионизироваться путем ПИ [31]. В последующих исследованиях ПИ этих веществ в вакууме удалось установить закономерности адсорбции, поверхностных реакций и ионизации их продуктов для алифатических [31] и ароматических [32] углеводов.

Некоторые новые применения техники молекулярных пучков с поверхностно-ионизационным детектированием частиц

а) Принципиально новые возможности. Применение поверхностно-ионизационного детектирования принято связывать с исследованиями при помощи техники молекулярных пучков только в области атомной физики. Действительно, успешное применение этой техники привело к определению магнитных моментов атомов, а также электрических квадрупольных и магнитных моментов ядер, к определению ряда связанных с ними фундаментальных констант физики [5,6]; в актах столкновений между частицами были исследованы на атомном уровне рассеяние и химические реакции в большом количестве композиций сталкивающихся частиц [7]. Уже к шестидесятым годам техника поверхностно-ионизационного детектирования атомных и молекулярных пучков достигла в этих исследованиях значительного развития [5]. По образованию положительных ионов на окисленных металлах детектировали атомы с $V \leq 6$ В; галогены детектировали с помощью отрицательных ионов, торируя или пезируя металлические эмиттеры ионов; детектировали молекулы MX щелочно-галогидных солей по ионизации продуктов их диссоциации на эмиттерах. В некоторых экспериментальных устройствах избавлялись от мешающей измерениям токов собственной термоионной эмиссии эмиттеров путем расположения между эмиттером и коллектором простейших магнитных статических масс-анализаторов, что позволяло, кроме того, изучать свойства изотопных атомов. Наконец, на выходе этих масс-анализаторов начали помещать ионно-электронные умножители с открытым входом и таким образом существенно увеличили чувствительность детектирования. Но при этом количественные измерения атомных и молекулярных потоков из-за отсутствия явных выражений для плотностей токов были возможными лишь в тех случаях, в которых осуществлялись условия $V < \varphi$ или $S > \varphi$. Видимо, поэтому и укоренилось представление о том, что поверхностно-ионизационное детектирование осуществимо только в этих условиях. В монографии [6], например, сообщено, что на чистой поверхности W можно детектировать только атомы Cs, K и Rb, а на вольфраме с пленкой окислов на поверхности — атомы элементов с $V \leq 6$ В (например, Na, Li, In, Tl, Al). То же самое сообщают и в современных монографиях и обзорах [8,9]. Ситуация, однако, существенно изменилась после получения явных выражений для плотностей токов в различных случаях ионизации, а также в результате использования для детектирования вторичных частиц, образуемых первичными на ионизирующей поверхности вследствие химических реакций. После обнаружения, исследования и количественного описания поверхностной ионизации органических соединений многих

классов с образованием главным образом вторичных частиц стало возможным поверхностно-ионизационное детектирование огромного количества веществ сложного состава с относительно высокими потенциалами ионизации. При этом частицы детектируются не с максимальной чувствительностью, при которой каждая из них образует ион, а с гораздо меньшей, предел детектирования частиц по отношению к величинам V и S в настоящее время ставится не условиями $V \leq \varphi$ и $S \geq \varphi$, а возможностями техники измерения слабых токов.

До получения явных выражений для плотностей токов с помощью ПИ только "считали" в молекулярных потоках атомы ограниченного числа элементов, удовлетворяющих условию $V \leq \varphi$. После получения этих выражений стало возможным не только измерять потоки атомов и молекул огромного количества веществ, но и определять входящие в эмиссионные выражения параметры. Это дало возможность развить новые применения поверхностно-ионизационного детектирования как способа определений таких важнейших характеристик частиц, как потенциалы ионизации и средство к электрону, изучать с помощью поверхностно-ионизационного детектирования свойства поверхности твердого тела и процессы в адсорбированных слоях (в этих последних случаях применяют также детектирование специально выбираемых потоков частиц, зондирующих изучаемую поверхность). Ряд приложений поверхностно-ионизационного детектирования в таких исследованиях был рассмотрен в обзоре [13] в 1980 г. В настоящей работе сообщаются наиболее результативные из них со ссылками на [13], а также новые приложения, развитые в последнее время.

б) Применение поверхностно-ионизационного счета частиц к исследованиям процессов в адсорбированных слоях. Счет частиц с помощью высокочувствительного поверхностно-ионизационного детектирования сыграл большую роль в изучении таких процессов на поверхности твердого тела, как электронно-стимулированная десорбция (ЭСД) и фотохимические реакции.

ЭСД происходит в виде ионов и нейтральных частиц, причем в некоторых адсорбционных системах в основном в виде нейтралей. Удалось экспериментально исследовать только закономерности ионной составляющей ЭСД; для регистрации нейтральных частиц их нужно было ионизировать каким-либо известным способом. При малых сечениях ЭСД большие обычно ионизационные потери (например, при ионизации электронами) делали неизмеримыми токи ионизированных нейтральных частиц. Вследствие этого закономерности ЭСД нейтральных частиц оставались экспериментально не изученными, о них можно было судить лишь косвенным образом, что являлось препятствием на пути выяснения механизма ЭСД.

Поверхностно-ионизационное детектирование ЭСД нейтралей впервые было применено к адсорбционным системам окисленный металл-атомы щелочных элементов [91]. Огромная чувствительность детектирования десорбирующихся атомов щелочных металлов с помощью обычного поверхностно-ионизационного детектора сделала возможным исследование всего комплекса закономерностей ЭСД нейтралей (определения сечений для электронов разных энергий, энергетических и угловых распределений десорбирующихся частиц, температурных зависимостей выхода и др.). На рис. 12 представлена принципиальная схема прибора для исследования закономерностей ЭСД заряженных

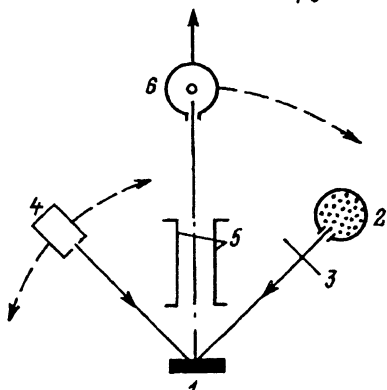


Рис. 12. Принципиальная схема ионного источника в масс-спектрометре при изучении характеристик ЭСД заряженных и нейтральных частиц.

1 — адсорбент; 2 — испаритель адсорбата с управляемой извне заглушкой 3; 4 — электронная пушка, вращающаяся вокруг адсорбента; 5 — конденсаторные пластины для отклонения ионной составляющей ЭСД; 6 — подвижный поверхностно-ионизационный детектор. При масс-спектрометрических измерениях тока образующихся путем ЭСД ионов их поток не отклоняют в конденсаторе 5, а детектор 6 убирают с пути ионов. При измерениях ЭСД нейтралей поток ионов отклоняют в конденсаторе 5.

и нейтральных частиц. Последовательное изучение ЭСД как заряженных, так и нейтральных частиц в различных модельных системах дало возможность установить физическую картину явления [92]. На ее основе были разработаны новые приложения явления ЭСД, в частности для нахождения ряда важных характеристик адсорбции, трудно получаемых другими способами [93].

На рис. 13 приведена принципиальная схема прибора для изучения фотохимических процессов на поверхности твердого тела с применением поверхностно-ионизационного детектирования продуктов химических реакций (например, продуктов фотодиссоциации (ФД) адсорбированных молекул). Исследования состоят в направлении на нагретую поверхность адсорбента потока молекул и света заданной интенсивности, длины волны и поляризации; масс-спектрометрически измеряют выход продуктов фотодиссоциации, ионизированных путем ПИ на нагретой поверхности адсорбента. Величину этого тока сравнивают с фоновым током (в отсутствие освещения адсорбента). В первых исследованиях проводящий адсорбент (Iг с монослойным графитовым покрытием) был пассивным по отношению к диссоциации молекул на поверхности, а молекулами были галогениды цезия (CsCl, CsBr, CsI). Результаты исследований обобщены в [94]. В них была достигнута высочайшая чувствительность детектирования актов ФД молекул CsX: каждый третий акт ФД был масс-спектрометрически зарегистрирован. Благодаря этому удалось использовать малоинтенсивные источники света, не только не разрушающие адсорбента, но даже заметно не на-

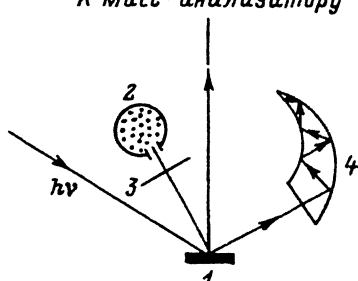
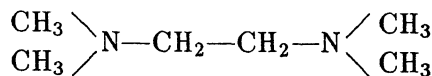


Рис. 13. Принципиальная схема ионного источника в масс-спектрометре при изучении фотодиссоциации адсорбированных молекул.

1 — адсорбент, 2 — испаритель молекул с прерывателем потока 3, 4 — поглотитель отраженного света.

гравитационные его, и впервые обследовать ФД на проводящем непрозрачном теле, причем при очень малых степенях покрытия адчастицами. При этом впервые были определены сечения ФД и найдены их поляризационные, температурные и очень подробные спектральные зависимости. Все это позволило установить механизм ФД молекул CsX на пассивной поверхности иридия с монослоем графита, а применительно к адсорбции определить ориентацию отдельных молекул на поверхности и изменения внутримолекулярной энергии связи в Cs-X в результате адсорбции.

Чувствительность поверхностно-ионизационного детектирования оказалась достаточной и для исследования ФД молекул сложного органического соединения



на вольфраме с неокисленной поверхностью [95]. Эти молекулы претерпевают распады по многим каналам с образованием трудноионизирующихся на W радикалов разного состава (коэффициенты их ионизации в $\sim 10^5$ раз меньше, чем атомов Cs, в [94]). Эта работа — первая по исследованию многоканальной ФД адсорбированных молекул сложного состава. В ней удалось выяснить механизм ФД в этой адсорбционной системе и проследить многоступенчатые распады.

в) Исследования свойств поверхности твердого тела с помощью поверхностно-ионизационного детектирования потоков зондирующих частиц. Для исследований свойств поверхности твердого тела применяют ПИ частиц, зондирующих поверхность; ионизация таких частиц должна быть чувствительной к исследуемым свойствам, это определяет их выбор.

При изучении процессов на поверхности твердого тела и особенно при нахождении их количественных характеристик нужно знать, насколько поверхность однородна. Об этом можно судить по эмиссионной однородности, т.е. однородности (или контрастности) по отношению к работе выхода. Простой способ определения контрастности тела по φ состоит в сопоставлении величины работы выхода термоэлектронов с работой выхода по отношению к ПИ трудноионизируемых элементов [1]. Если тело эмиссионно неоднородно, то термоэлектронны в соответствии с известной формулой Ричардсона для плотности термоэлектронного тока ($J_e = AT^2 \exp[-e\varphi/kT]$) испускаются в основном участками с наименьшей работой выхода, а трудноионизируемый на данном теле элемент в соответствии с формулой (8) образует положительные ионы главным образом на участках с наибольшими φ . Измеряемые в этом случае по формуле Ричардсона φ_e являются эффективными (φ_e^*) и по величине $\varphi_e^* \gtrsim \varphi_{\min}$ на поверхности. Измеряемые же по ионному току эффективные φ_i^* по величине $\lesssim \varphi_{\max}$ на поверхности. Таким образом, при неравенстве $\varphi_i^* > \varphi_e^*$ тело эмиссионно неоднородно, а при равенстве $\varphi_e^* = \varphi_i^*$ однородно. Для определения φ_i^* направляют на поверхность тела зондирующий поток трудноионизируемых атомов с $V > \varphi_{\max}$ и при разных температурах твердого тела измеряют ионный ток в обратном от поверхности потоке, т.е. осуществляют поверхностно-ионизационное детектирование зондирующего потока частиц. Величину φ_i^* находят по графикам зависимости $\ln I_i = f(1/T)$ с помощью формулы (8).

К масс-анализатору

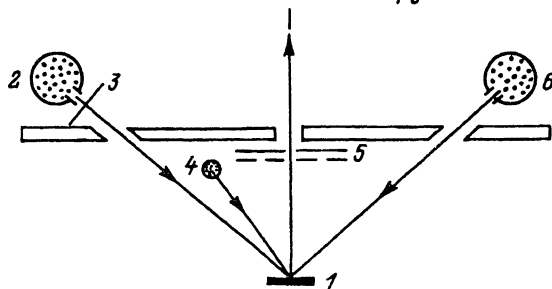


Рис. 14. Принципиальная схема источника ионов в масс-спектрометре при исследовании однородности по φ иридиевой ленты при разных степенях покрытия углеродом. 1 — иридиевая лента, 2 — испаритель атомов трудноионизируемого элемента, 3 — прерыватель потока атомов, 4 — испаритель атомов углерода (графит), 5 — коллектор электронов с антидинаatronной сеткой, 6 — второй испаритель (для исследований каталитической активности фаз углеродного покрытия).

Определение эмиссионной неоднородности изложенным способом очень удобно и широко используется, например, для оценки качества выращенных монокристаллов и определения эмиссионной однородности текстурированных металлических лент.

Особенно эффективен метод сравнения величин φ_e^* с φ_i^* в исследованиях фазовых переходов в адсорбированном слое частиц, если работы выхода фаз покрытия заметно различаются. Применение этого метода к адсорбционной системе иридий-углерод при разных степенях покрытия Iг атомами С позволило выявить фазовый переход первого рода в углеродной пленке, приводящий к образованию в двумерном углеродном газе на поверхности двумерных островков графитовой структуры [56], найти критические для фазового перехода покрытия θ_k при разных T иридия и исследовать ряд свойств отдельных фаз углерода. Принципиальная схема экспериментального устройства для таких определений представлена на рис. 14. После напыления углерода на Iг одинаковыми порциями масс-спектрометрически измеряют ток ионов от ПИ зондирующего потока атомов трудноионизируемого элемента и ток термоэлектронной эмиссии с помощью коллектора электронов при неизменной температуре ленты; по изотермам токов $I = f(\theta)$ находят $\varphi_i^*(\theta)$ и $\varphi_e^*(\theta)$. На рис. 15 представлены зависимости этих величин от средней степени покрытия грани (111) Iг углеродом, вычисленной по плотности потока атомов С и времени напыления. Видно, что при $\theta < \theta_k$ φ_i^* и φ_e^* совпадают и поверхность Iг, покрытого двумерным угле-

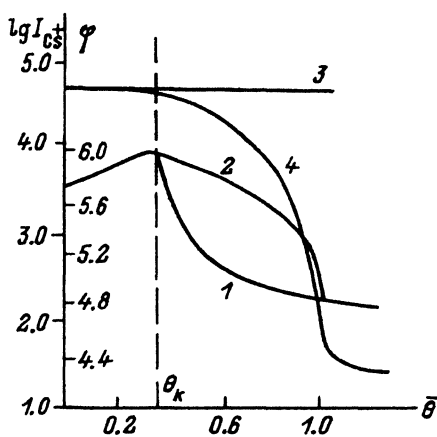


Рис. 15. Иллюстрация к выявлению фазового перехода в пленке углерода на Iг и определению каталитической активности фаз по отношению к реакциям диссоциации молекул [13].

1, 2 — зависимость φ_e (1) и φ_i (2) от средней степени покрытия θ углеродом иридия; 3 — зависимость тока ионов Cs^+ от θ при ионизации потока атомов Cs; 4 — зависимость тока ионов Cs^+ от θ при ионизации потока молекул CsCl той же плотности.

родным газом, эмиссионно однородна. Различия в величинах φ_i^* и φ_e^* наступают при θ_k , когда начинают образовываться двумерные островки графита с $\varphi = 4.5$ В. При $\theta > \theta_k$ обе эффективные работы выхода уменьшаются с увеличением θ , но φ_e^* уменьшается быстрее, чем φ_i^* , так как

$$I_e \sim \exp \left[-\frac{e\varphi}{kT} \right], \quad \text{а} \quad I_i \sim \exp \left(\frac{e(\varphi - V)}{kT} \right).$$

Обе φ становятся одинаковыми и равными ~ 4.5 В при $\theta = 1$, т.е. когда вся поверхность покрывается графитовой пленкой, однородной по φ .

С помощью поверхностно-ионизационного детектирования зондирующих потоков частиц удалось выявить коренное различие в каталитической активности фаз углеродного покрытия и раскрыть механизм отравления углеродом металлических катализаторов в гетерогенных реакциях диссоциации углеводородов [25]. В этих исследованиях в устройстве на рис. 14 сравнивали ПИ атомов Cs и молекул CsCl, последовательно направляемых на поверхность из независимых испарителей 2 и 6 при разных θ углерода на Ig и измеряли ток ионов Cs⁺ в обратном от поверхности потоке частиц, т.е. осуществляли поверхностно-ионизационное детектирование зондирующих поверхность потоков атомов Cs и молекул CsCl. На рис. 15 представлены полученные зависимости токов от степени покрытия Ig углеродом. Видно, что на ионизацию атомного потока Cs фазовый переход в углеродной пленке не оказывает никакого влияния (атомы Cs легко ионизируются на поверхности обеих фаз), в то время как с увеличением площади графитовой фазы ток ионов Cs⁺ от ПИ молекул CsCl резко уменьшается; при $\theta = 1$ уменьшение тока достигает 4-5 порядков величин. Это означает, что на графитовой фазе углеродного покрытия молекулы CsCl не выделяют ионизирующихся на ней атомов Cs, т.е. практически не диссоциируют. Причиной этому служит насыщение валентностей атомов углерода в пленке графитовой структуры и вследствие этого отсутствие электронного взаимодействия между адсорбированными молекулами и металлом. Работы [25,56] стали основой для развития самостоятельного направления в адсорбции, именуемого “взаимодействие углерода с металлами”. Современное состояние этого направления изложено в [96]. Развитые в [25,56] методы поверхностно-ионизационного детектирования зондирующих потоков успешно применяются и в настоящее время для изучения свойств различных адсорбционных систем и особенно систем с углеродным покрытием.

Поверхностно-ионизационное детектирование зондирующих поверхность твердого тела потоков можно с успехом применять для определения его абсолютных температур и соответственно коэффициентов черноты излучения в случаях, когда применение традиционных методов измерения T затруднено или невозможно. Это прежде всего относится к композиционным материалам с переменным по глубине составом, из которых практически невозможно изготовить абсолютно черное тело. В таких случаях очень продуктивен способ определения T и соответственно коэффициентов черноты излучения с помощью исследования энергетического распределения ионов, образуемых зондирующим потоком легкоионизирующихся частиц. Этот метод подробно был рассмотрен в [97] и уже изложен в [13]. Поэтому напомним только,

что T определяется по наклону прямолинейного участка графика зависимости $\ln I = f(U)$, где U — задерживающая ионы разность потенциалов, с помощью соотношения $d \ln I / dU \approx e/kT$. Этот способ удобен, так как не требует знания работы выхода и абсолютной величины потока частиц и часто применяется в исследовательской практике.

На основе поверхностно-ионизационного детектирования зондирующих потоков трудноионизируемых атомов развит способ чувствительного определения локальных изменений T на поверхности твердого тела вследствие каких-либо внешних воздействий, например освещения лазером. Для этого в рассматриваемом примере нужно направить молекулярный поток трудноионизируемых атомов на облучаемый светом участок поверхности и в обратном от поверхности потоке ионов измерять ток I_0 до облучения поверхности и I_1 во время облучения. Из формулы (8) следует, что при постоянном во времени потоке

$$I_1/I_0 = \exp \left[\frac{e(\varphi - V)}{k} \frac{(T_0 - T_1)}{T_0 T_1} \right].$$

Если T_0 известна, то легко найти T_1 и $\Delta T = T_1 - T_0$. Вследствие разной экспоненциальной зависимости $I(T)$ для трудноионизируемых элементов описанным способом удастся измерять $\Delta T \sim 10^{-3}$ К. В работе [95] этим способом удалось доказать, что под действием света происходит фотодиссоциация многоатомных молекул органических соединений, а не обычная тепловая диссоциация вследствие нагревания адсорбента светом.

г) Определения потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону. После получения явных выражений для плотностей токов поверхностно-ионизационное детектирование трудноионизируемых частиц позволило произвести определения потенциалов ионизации и сродства атомов к электрону многих элементов, для которых эти величины не были в то время известны. Вплоть до настоящего времени оно применяется для определения или оценок потенциалов ионизации радикалов, образующихся на поверхности ионизирующего твердого тела (для огромного количества радикалов эти величины неизвестны). Эксперименты состоят в направлении на нагретую поверхность потока исследуемых частиц и в измерении ионного тока в обратном потоке; используются формулы (8) и (10). Разработаны способы определения V и S , в которых исключаются трудности, связанные с эмиссионной неоднородностью твердого тела — эмиттера ионов, с необходимостью знания величин φ и абсолютных плотностей потоков частиц к поверхности [1,13]. Эти методы основаны на сравнении токов ионов от атомов двух трудноионизирующихся на одном и том же участке твердого тела элементов, для одного из которых величина V или S хорошо известна. При определениях S можно также сравнивать ток отрицательных ионов атомов изучаемого вещества с током термоэлектронной эмиссии и находить абсолютные величины S . В настоящее время величины S определяют с большой степенью точности методами фотоотщепления электронов от отрицательных ионов [98]. И метод и требующиеся для его реализации экспериментальные устройства весьма сложны. Поэтому для оценок S атомов, молекул и радикалов метод поверхностно-ионизационного

детектирования не утратил своего значения до сих пор. Насколько эффективно поверхностно-ионизационное детектирование частиц для нахождения V и S , можно судить по тому, что первые надежные определения V атомов таких элементов, как U, Th и редкие земли, а также первые определения S атомов ~ 20 элементов с точностью до десятых долей В были выполнены этими способами.

Детектирование молекул органических соединений, поступающих на ионизирующую поверхность, дало возможность определить или оценить неизвестные ранее первые адиабатические потенциалы ионизации многих радикалов и выявить среди них радикалы с относительно малыми V (< 7 В). Соединения, образующие на ионизирующей поверхности радикалы с такими V , чувствительно селективно детектируются в вакууме и в газовых средах с помощью диодных устройств при использовании эмиттеров с большой работой выхода.

Определение потенциалов ионизации радикалов органических соединений с помощью поверхностно-ионизационного детектирования уже выполнено для нескольких сот соединений и продолжается в настоящее время.

Можно привести еще много примеров успешного применения поверхностно-ионизационного детектирования в физико-химических исследованиях разного направления.

Заключение

В настоящее время поверхностно-ионизационное детектирование может применяться для широкого круга веществ. Неравенства $V \leq \varphi$ или $S \geq \varphi$ уже не являются условиями его применения, ограничения накладывают лишь техника измерения слабых токов. Атомы ~ 60 элементов уже детектировали по току положительных ионов, 20 — по току отрицательных ионов.

Химические реакции на поверхности эмиттера ионов существенно увеличивают круг детектируемых веществ. Так, огромное количество органических соединений можно детектировать с помощью ПИ радикалов, образуемых ими в реакциях на эмитирующей поверхности. С помощью реакций замещения на поверхности эмиттера можно получить на каждый атом трудноионизируемого элемента, хемосорбирующегося на эмиттере, количество атомных ионов легкоионизирующегося элемента, равное валентности детектируемой частицы.

Высокочувствительное селективное детектирование частиц с потенциалами ионизации, сравнимыми с работой выхода ионизирующего тела, можно осуществлять не только в вакуумных условиях, но и в газовых средах.

Важной особенностью поверхностно-ионизационного детектирования является то, что оно дает возможность не только "считать" частицы, но может с успехом использоваться как самостоятельный метод исследований свойств этих частиц, ионизирующей поверхности (в том числе адсорбционных систем) и взаимодействия частиц с твердым телом. Приведенные в работе примеры использования поверхностно-ионизационного детектирования для этих целей далеко не исчерпывают всех имеющихся уже сегодня приложений.

Выражаю признательность В.И. Палееву за полезные замечания.

- [1] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с. (Zandberg E.Ya., Ionov N.I. Surface Ionization. Washigton: The National Science Foundation, 1971. 354 p.)
- [2] Kingdon K.H., Langmuir I. // Phys. Rev. 1923. Vol. 21. P. 380.
- [3] Langmuir I., Kingdon K.H. // Proc. Roy. Soc. A. 1925. Vol. 107. P. 61-69.
- [4] Taylor J.B. // Zs. Phys. 1929. Vol. 57. P. 242-248.
- [5] Рамзэй Н. Молекулярные пучки. М.: ИЛ, 1960. 411 с. (Ramsey N.F. Molecular Beams. Oxford: Clarendon Press, 1956.)
- [6] Смит К.Ф. Молекулярные пучки. М.: Гос. из-во физ-мат. лит., 1959. 160 с. (Smith K.F. Molecular Beams London: Methuen & Co. Ltd., New York: J. Wiley & Sons, 1955.)
- [7] Исследования с молекулярными пучками. М.: Мир, 1969. 440 с. (Advances in Chemical Physics. Vol. X. Molecular Beams. New York: J. Wiley & Sons, 1966.)
- [8] Бражников В.В. Детекторы для хроматографии. М.: Машиностроение, 1992. 317 с.
- [9] Медведев В.М. // ПТЭ. 1994. № 1. С. 7-30.
- [10] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. // УФН. 1959. Т. 67. № 4. С. 581-623.
- [11] Ionov N.I. // Progr. Surf. Sci. 1972. Vol. 1. Pt. 3. P. 237-354.
- [12] Зандберг Э.Я. // Поверхностные методы в масс-спектрометрии. Уфа, 1986. С. 5-27.
- [13] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. // Проблемы современной физики (к 100-летию со дня рождения А.Ф. Иоффе). Л.: Наука, 1980. С. 487-504.
- [14] Razulev U.Kh., Zandberg E.Ya. // Progr. Surf. Sci. 1988. Vol. 28. N 3/4. P. 181-412.
- [15] Назаров Э.Г., Расулев У.Х. Нестационарные процессы поверхностной ионизации. Ташкент: Фан, 1991. 204 с.
- [16] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 339 с.
- [17] Зандберг Э.Я., Тонтегоде А.Я. // ФТТ. 1970. Т. 12. Вып. 4. С. 1124-1127.
- [18] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // ЖТФ. 1968. Т. 38. Вып. 10. С. 1793-1797.
- [19] Зандберг Э.Я., Назаров Э.Г., Расулев У.Х. // ЖТФ. 1980. Т. 50. Вып. 4. С. 796-803.
- [20] Зандберг Э.Я., Кнатько М.В., Палеев В.И., Расулев У.Х. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 12. С. 2323-2329.
- [21] Зандберг Э.Я., Назаров Э.Г., Расулев У.Х. // ЖТФ. 1981. Т. 60. Вып. 6. С. 1242-1247.
- [22] Levin R.D., Lias S.G. // Nat. Stand. Ref. Data Ser. Natl. Bur. Stand. (US). 1982. Vol. 71. P. 1-634.
- [23] Потехина Н.Д. // ЖТФ. 1965. Т. 35. Вып. 9. С. 1158-1167.
- [24] Зандберг Э.Я., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1965. Т. 35. Вып. 6. С. 1115-1126.
- [25] Зандберг Э.Я., Тонтегоде А.Я., Юсифов Ф.К. // ЖТФ. 1972. Т. 42. Вып. 1. С. 171-175.
- [26] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Шустров Б.Н. // ДАН СССР. 1967. Т. 172. № 4. С. 885-888.
- [27] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Шустров Б.Н. Способ определения органических соединений. А. С. № 439747 СССР. БИ. 1974. № 30. С. 103.
- [28] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 9. С. 1425-1445.
- [29] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х. // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27. № 12. С. 2459-2464.
- [30] Расулев У.Х., Зандберг Э.Я., Боголюбов Г.М. // ЖОХ. 1974. Т. 44. № 10. С. 2198-2206.
- [31] Зандберг Э.Я., Неэдюров А.Л., Палеев В.И., Пономарев Д.А. // Теорет. эксп. химия. 1986. Т. 22. № 2. С. 180-188.
- [32] Зандберг Э.Я., Неэдюров А.Л., Палеев В.И., Пономарев Д.А. // Теорет. эксп. химия. 1988. Т. 24. № 6. С. 733-738.
- [33] Расулев У.Х., Назаров Э.Г., Турсунов К.С., Аргунеева Т.В. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 9. С. 1802-1811.
- [34] Fujii T., Kakizaki K. // Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc. 1991. Vol. 104. P. 129-136.
- [35] Зандберг Э.Я., Неэдюров А.Л., Палеев В.И., Пономарев Д.А. // ЖОРХ. 1992. Т. 28. Вып. 5. С. 922-926.
- [36] Палеев В.И. // Теорет. эксп. химия. 1978. Т. 14. № 6. С. 747-753.
- [37] Fujii T., Ishii H. // Chem. Phys. Lett. 1989. Vol. 163. N 1. P. 69-74.
- [38] Holmlid L. // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 61. N 3. P. 1244-1245.

- [39] Holmliid L., Olsson J.O. // *J. Catalysis*. 1981. Vol. 61. P. 9–20.
- [40] Насруллаев Н.М. Канд. дис. Л., 1988. 205 с.
- [41] Зандберг Э.Я., Насруллаев Н.М., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // *ЖТФ*. 1989. Т. 59. Вып. 11. С. 90–93.
- [42] Насруллаев Н.М., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // *ЖТФ*. 1987. Т. 57. Вып. 2. С. 353–356.
- [43] Зандберг Э.Я., Насруллаев Н.М., Рутыков Е.В., Тонтегоде А.Я. // *Поверхность*. 1988. № 4. С. 33–40.
- [44] Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М.: Наука, 1974. С. 22.
- [45] Зандберг Э.Г. Докт. дис. СПб., ГТУ, 1992. 63 с.
- [46] Расулев У.Х., Назаров Э.Г., Хасанов У. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1994. Т. 58. № 10. С. 131–136.
- [47] Палеев В.И. // *Изв. РАН. Сер. физ.* 1994. Т. 58. № 10. С. 97–101.
- [48] Гершбах Д.Р. // *Исследования с молекулярными пучками*. М.: Мир, 1969. С. 346–430.
- [49] Taylor E.H., Datz S. // *J. Chem. Phys.* 1955. Vol. 23. N 9. P. 1711–1718.
- [50] Datz S., Taylor E.H. // *J. Chem. Phys.* 1956. Vol. 25. N 3. P. 389–394.
- [51] Datz S., Taylor E.H. // *J. Chem. Phys.* 1956. Vol. 25. N 3. P. 395–397.
- [52] Schroen W. // *Z. Phys.* 1963. Vol. 176. N 3. P. 237–252.
- [53] Зандберг Э.Я., Тонтегоде А.Я. // *ЖТФ*. 1968. Т. 38. Вып. 4. С. 763–766.
- [54] Тонтегоде А.Я., Зандберг Э.Я. // *ЖТФ*. 1970. Т. 40. Вып. 3. С. 626–630.
- [55] Town T.R., Trischka J.W. // *J. Appl. Phys.* 1963. Vol. 34. N 12. P. 3635–3636.
- [56] Зандберг Э.Я., Тонтегоде А.Я., Юсуфов Ф.К. // *ЖТФ*. 1971. Т. 41. Вып. 11. С. 2420–2427.
- [57] Зандберг Э.Я., Тонтегоде А.Я. Способ раздельного измерения потоков атомов щелочных металлов и содержащих их молекул в смешанных потоках этих частиц в вакуумных устройствах. А. С. СССР. № 480031. БИ. 1975. № 29. С. 138.
- [58] Губанов А.И., Дунаевский С.М. // *ЖТФ*. 1978. Т. 48. Вып. 12. С. 2583–2584.
- [59] Тонтегоде А.Я., Абдуллаев Р.М., Юсуфов Ф.К. // *ЖТФ*. 1975. Т. 45. Вып. 9. С. 1904–1914.
- [60] Davis W.D. // ПАТ. США. № 3770, 954. 1973.
- [61] Davis W.D. // *Environmental pollutants Detection and measurement* / Eds. T.Y. Toriba et al. New York: Plenum Press, 1978. P. 395–411.
- [62] Макасы А.Л., Назаров Э.Г., Первушин В.В., Расулев У.Х. // *Письма в ЖТФ*. 1990. Т. 16. Вып. 12. С. 41–45.
- [63] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Шаранудинов М.Р. // *Теорет. эксп. химия*. 1971. Т. 7. № 3. С. 363–369.
- [64] Буряков И.А., Крылов Е.В., Макасы А.Л. и др. // *Журн. аналит. химии*. 1993. Т. 48. № 1. С. 156–165.
- [65] Vuyakov I.A., Krylov E.V., Nazarov E.G., Rasulev U.Kh. // *Int. J. Mass Spectr Ion Proc.* 1993. Vol. 128. P. 143–148.
- [66] Агунов Р.Р., Бессчетнов В.Н., Назаров Э.Г., Палицин В.В. // XXII конф. по эмиссионной электронике. Кр. содержания докл. Т. 3. М., 1994. С. 16.
- [67] Расулев У.Х. // *ЖОРХ*. 1973. Т. 9. Вып. 8. С. 1573–1580.
- [68] Газоанализатор “Валдай”. Патентный формуляр № 5Б1. 550. 235. М., 1976.
- [69] Зандберг Э.Я., Каменев А.Г., Палеев В.И., Расулев У.Х. // *Журн. аналит. химии*. 1980. Т. 35. № 6. С. 1188–1194.
- [70] Зандберг Э.Я., Каменев А.Г., Палеев В.И., Расулев У.Х. Поверхностно-ионизационный детектор органических соединений. А. С. № 754301 СССР. БИ. 1980. № 29. С. 219.
- [71] Расулев У.Х., Назаров Э.Г., Алимходжаев Ш.Ш., Сидельников В.О. Информ. сообщ. АН Уз ССР и Института электроники. № 394. Ташкент: Фан, 1986. 12 с.
- [72] Зандберг Э.Я., Расулев У.Х., Халиков Ш.М. // *ЖТФ*. 1976. Т. 46. Вып. 4. С. 832–838.
- [73] Расулев У.Х. Докт. дис. Л., 1979. 418 с.
- [74] Fujii T. // *Analyt. Chem.* 1985. Vol. 57. N 13. P. 2625–2628.
- [75] Fujii T., Arimoto H. // *J. Chromatogr.* 1986. Vol. 355. P. 375–382.
- [76] Савицкий Е.М., Абаев Ю.Г., Бурганов Г.С. и др. // *ДАН СССР*. 1974. Т. 218. № 3. С. 567–569.
- [77] Расулев У.Х., Назаров Э.Г., Петушков Е.Е., Стамов А.А. // *Высокочистые вещества*. 1992. № 5–6. С. 203–206.

- [78] Петушков Е.Е., Назаров Э.Г., Расулев У.Х., Стамов А.А., Козлов Ю.П. // Высокочистые вещества. 1993. № 2. С. 127-130.
- [79] Lovelock J.E. // *Analyt. chem.* 1961. Vol. 33. P. 162-178.
- [80] Костюковский Я.Л., Меламед Д.Б. // Усп. химии. 1988. Т. 57. № 4. С. 625-655.
- [81] Фомин О.К., Туницкий Н.Н., Тизомиров М.В. Детектор для газовой хроматографии. А. С. № 179509 СССР. БИ. 1966. № 5. С. 82.
- [82] Rasulev U. Kh., Avakov A.S., Nazarov E.G., Palistin V.V., Tsikanovskaya I.L. Surface ionization detector for Analyzing gas Mixtures. 1991. Patent US. N 4. 994.748.
- [83] Rasulev U. Kh., Nazarov E.G., Sidelnikov V.O. et al. Method of Analysis of Organic Compounds in Chromatography and Apparatus for Performing This Method. Patent US. N 5.028.544. 1991.
- [84] Расулев У.Х., Назаров Э.Г., Худаева Г.В. // XXII конф. по эмиссионной электронике. Кр. содержание докл. Т. 1. М., 1994. С. 104-106.
- [85] Головня Р.В., Журавлева И.Л., Теренина М.Б. и др. // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. В. 3. С. 533-539.
- [86] Расулев У.Х., Каменев А.Г., Зандберг Э.Я. и др. Способ определения аминов в газовой хроматографии. А. С. № 830230 СССР. БИ. 1981. № 18. С. 205.
- [87] Расулев У.Х. Способ равночувствительного детектирования в газовой хроматографии. А. С. № 824043 СССР. БИ. 1981. № 15. С. 190.
- [88] Ланис В.А., Левина Л.Е. Техника вакуумных испытаний. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963. 263 с.
- [89] Карпов В.И., Левина Л.Е., Муравьева Л.Д. // ЖТФ. 1965. Т. 35. Вып. 9. С. 1662-1665.
- [90] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И., Палеев В.И., Расулев У.Х. // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 9. С. 1855-1856.
- [91] Агеев В.Н., Кузнецов Ю.А., Якшинский Б.В. // ФТТ. 1982. Т. 24. Вып. 2. С. 349-355.
- [92] Ageev V.N., Burmistrova O.P., Yakshinski B.V. // *Surf. Sci.* 1988. Vol. 194. N 1/2. P. 101-114.
- [93] Ageev V.N. // *Progr. Surf. Sci.* 1994. Vol. 47. N 1/2. P. 55-203.
- [94] Zandberg E. Ya., Knat'ko M.V., Paleev V.I., Sushchikh M.M. // *Proc. SPIE.* 1991. Vol. 1440. P. 292-302.
- [95] Зандберг Э.Я., Кнатько М.В., Палеев В.И., Суццх М.М. // Хим. физ. 1994. Т. 13. № 3. С. 57-66.
- [96] Tontegode A. Ya. // *Progr. Surf. Sci.* 1991. Vol. 38. N 3/4. P. 201-429.
- [97] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И., Палеев В.И., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1962. Т. 32. Вып. 4. С. 503-516.
- [98] Hотор Н., Lineberger W.C. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1975. N 4. P. 1-146.