А. А. Аршинов, А. К. Мусин, Термоэмиссия электронов с углеродных частиц,
Докл. АН СССР, 1958, том 118, номер 3, 461–463

Доклады Академии наук СССР
1958. Том 118, № 3

ФИЗИКА

А. А. АРШИНОВ и А. К. МУСИН

ТЕРМОЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 10 VI 1957)

Вопрос об эмиссии электронов с углеродных частиц возник в связи с попытками объяснения аномально высокой электронной концентрации, наблюдавшейся ([1,2]) в богатых углеводородных пламенах. Этот вопрос рассматривался в работе ([3]), в которой, однако, не учитывался обратный процесс — рекомбинация электронов с положительно заряженными углеродными частицами. В такой постановке задача не приводит к конечному равновесному значению электронной концентрации.

Рассмотрим эмиссию электронов с углеродных частиц с учетом обратного процесса. Скорость изменения концентрации электронов n_e, обусловленная процессами эмиссии и рекомбинации, будет

$$\frac{dn_e}{dt} = n\frac{AS}{e}T^2\exp\left(\frac{-\varphi}{kT}\right) - \alpha n_e n_+, \qquad (1)$$

где A — постоянная эмиссии; S — площадь поверхности эмитирующей частицы; e — заряд электрона; T — абсолютная температура; φ — работа выхода; k — постоянная Больцмана; α — коэффициент рекомбинации; n — общая концентрация углеродных частиц и n_+ — концентрация заряженных углеродных частиц. Заметим, что использованная в (1) формула Ричардсона — Дешмена, выведенная для металлов, для графита справедлива лишь приближенно.

Считая все углеродные частицы одинаковыми и равноправными, можно написать: $S = 4\pi r^2$, где r — радиус частицы; $n_e = mn_+$, где m — заряд частицы в единицах e; $n_+ = n$ (в силу равноправия частиц); $\varphi = \varphi_0 + me^2/r$, где φ_0 — начальная работа выхода, а член me^2/r учитывает увеличение работы выхода за счет заряда частицы. Принимая сечение процесса рекомбинации в первом приближении равным πr^2, мы получаем $\alpha = \pi r^2 \bar{V}_e$, где $\bar{V}_e = (8kT/\pi m_e)^{1/2}$ — скорость электрона, m_e — масса электрона.

Подставляя в (1) выражения для S, n_e, n_+, α и φ, получим

$$\frac{dn_e}{dt} = n\pi r^2\left[\frac{4AT^2}{e}\exp\left(-\frac{\varphi_0 + me^2/r}{kT}\right) - \left(\frac{8kT}{\pi m_e}\right)^{1/2} mn\right]. \qquad (1')$$

При равновесии $dn_e/dt = 0$ и, следовательно,

$$4AT^2\exp\left(-\frac{\varphi_0 + me^2/r}{kT}\right) = em_0 n\left(\frac{8kT}{\pi m_e}\right)^{1/2}, \qquad (2)$$

где m_0 — заряд углеродной частицы, достигаемый при равновесии. Уравнение (2) сильно упрощается при $e^2 m_0/r \ll \varphi_0$, т. е. если заряд частицы существенно не увеличивает начальной работы выхода. В этом случае равновесная концентрация электронов $n_e^0 = m_0 n$ будет

$$n_e^0 = \frac{4AT^2\exp(-\varphi_0/kT)}{e(8kT/\pi m_e)^{1/2}}, \qquad (3)$$

т. е. n_e^0 не зависит ни от числа частиц, ни от их размеров! Этот поразительный с первого взгляда результат легко объясняется, если n_e^0 рассматривать как концентрацию (давление) насыщенных паров электронов над твердой углеродной фазой.

Методы статистической термодинамики позволяют найти n_e^0 из рассмотрения равновесия

$$C_{тв} \rightleftarrows C_{тв}^+ + e^-, \quad k = n_e^0,$$

причем для константы равновесия k или для n_e^0 получается выражени

$$n_e^0 = \frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{\varphi_0}{kT}\right). \qquad (4)$$

Формула (3) совпадает с (4), если в (3) подставить теоретическое значение постоянной Ричардсона $A = 4\pi m_e e k^2 / h^3 = 120$ а/см^2 град^2. (Для графита экспериментальное значение $A = 48 \pm 25$ а/см^2 град^2 ([1]). Отличие от теоретического значения A связано в основном с отражением электронов от поверхности кристалла.)

Из (2) и (3) следует, что равновесная концентрация электронов n_e^* с учетом поправки на увеличение работы выхода будет

$$n_e^* = n_e^0 \exp(-e^2 m_0 / rkT). \qquad (5)$$

Таким образом, при $T = \text{const}$ n_e^* является функцией отношения заряда частицы m_0 к ее радиусу r. Из (5) можно найти m_0/r, если известно n_e^*. Концентрация электронов n_e^* в богатых $C_2H_2 - O_2$ пламенах измерялась в работе ([1]). В табл. 1 приведены значения n_e^*, взятые из работы ([1]), а также: n_e^0, рассчитанные по формуле (4) для $\varphi_0 = 4{,}35$ эв ([4]); m_0/r и $e^2 m_0/r$, найденные из (5) и $\varphi = \varphi_0 + e^2 m_0/r$ — работа выхода при равновесии.

Таблица 1

C_2H_2/O_2	T, °К	n_e^*, см$^{-3}$	n_e^0, см$^{-3}$	n_e^0/n_e^*	m_0/r, см$^{-1}$	$e^2 m_0/r$, эв	φ, эв
1,5	3285	$3{,}47\cdot10^{10}$	$1{,}74\cdot10^{14}$	$5{,}02\cdot10^3$	$1{,}68\cdot10^7$	2,42	6,77
2,25	3195	$1{,}42\cdot10^{10}$	$1{,}09\cdot10^{14}$	$7{,}69\cdot10^3$	$1{,}71\cdot10^7$	2,46	6,81
4,0	3090	$6{,}44\cdot10^9$	$6{,}03\cdot10^{13}$	$9{,}38\cdot10^3$	$1{,}69\cdot10^7$	2,43	6,78

Из табл. 1 видно, что при $T = 3300 \div 3100°$ К работа выхода из углеродных частиц равна $\sim 6{,}8$ эв, т. е. на 2,45 эв больше начальной работы выхода $\varphi_0 = 4{,}35$ эв. Этому соответствует $m_0/r = 1{,}7\cdot10^7$ см$^{-1}$.

Таблица 2

r, см	m_0	n, см$^{-3}$	Σn_C, см$^{-3}$
10^{-7}	1,7	$2\cdot10^{10}$	10^{13}
10^{-6}	17	$2\cdot10^9$	10^{15}
10^{-5}	170	$2\cdot10^8$	10^{17}
10^{-4}	1700	$2\cdot10^7$	10^{19}

В табл. 2 приведены: значения заряда частиц m_0 для различных r, концентрация углеродных частиц n, найденная из соотношения $n_e^* = m_0 n$ для $T = 3285°$ К, а также полное число атомов углерода $\sum n_C$, сконденсированных в этих частицах.

Частицы $r < 10^{-6}$ см, видимо, еще не образуют кристаллической структуры* с работой выхода 4,35 эв и, следовательно, не могут эффективно участвовать в эмиссии. Частицы с $r > 10^{-5}$ см не могут обеспечить наблюдаемую концентрацию n_e^*, так как $\sum n_C$ для них превышает общее содержание углерода в пламени, равное $\sim 10^{18}$ атомов/см^3. Таким образом, концентрацию электронов должны создавать в основном частицы с разме-

* По данным рентгеноструктурного анализа ([5]), в C_2H_2-пламенах углеродные частицы состоят из кристалликов шириной 13 Å и длиной 21 Å с постоянными решетки $a = 4{,}21$ Å и $c = 7{,}1$ Å.

рами порядка 10^{-6} см, которым соответствует заряд в несколько десятков электронов.

Рассмотрим вопрос о времени достижения эмиссионного равновесия. Интегрирование уравнения (2) в предположении $\varphi' = \varphi_0 + e^2 m_0 / r$ и $m|_{t=0} = 0$ дает следующее выражение для заряда частиц как функции времени:

$$m = \frac{4\pi r^2 AT^2}{e} \exp\left(-\frac{\varphi'}{kT}\right) \frac{1 - \exp(-\alpha n t)}{\alpha n}. \qquad (6)$$

Из (6) видно, что равновесие практически достигается за время $\tau = \frac{1}{n\alpha} = \frac{1}{n\pi r^2 \bar{V}_e} = \frac{m_0}{n_e^* \pi r^2 \bar{V}_e}$, причем τ является завышенной оценкой, так как скорость эмиссии минимальна при $\varphi' = \varphi_0 + e^2 m_0 / r$. При $T = 3285°$ К для $r = 10^{-6}$ см $\tau = 4 \cdot 10^{-6}$ сек., т. е. равновесие успевает устанавливаться в условиях пламен, где время пребывания частиц $\sim 10^{-3} \div 10^{-2}$ сек.

Поступило
3 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] K. E. Shuler, J. Weber, J. Chem. Phys., **22**, 491 (1954). [2] T. M. Sugden, B. A. Thrush, Nature, **168**, 703 (1951). [3] В. И. Твердохлебов, ДАН, **103**, 1049 (1955). [4] G. Glockler, J. W. Sausville, J. Electrochem. Soc., **95**, 292 (1949). [5] U. Hofmann D. Wilm, Zs. Elektrochem., **42**, 504 (1936).