

ФОРМИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КЛАСТИРОВАННЫХ ИОНОВ В МОЛЕКУЛЯРНОМ ПУЧКЕ

*М.Л.Александров, Л.Н.Галь, Н.В.Краснов,
Ю.С.Куснер, В.И.Николаев*

Экспериментально, путем измерения энергетического распределения кластированных ионов воды в молекулярном пучке, показано, что известные распределения ионов с "магическими" числами молекул формируются в процессах распада метастабильных кластированных ионов.

В 1981 г. впервые детально исследованы немонотонные распределения по размерам микрокапель атомных размеров – кластеров – образующихся при адиабатическом расширении ксенона в сверхзвуковом потоке¹. Молекулярный пучок отбирался из сверхзвукового потока, ионизовался электронным ударом, и распределение образованных кластированных ионов по числу атомов измерялось масс-спектрометром. На основании оценок предположено, что соответствующие локальным максимумам измеренной функции распределения числа атомов в кластере (так называемые "магические" числа) совпадают с необходимыми для заполнения сферических стабильных оболочек в нейтральном кластере. Экспериментальным подтверждением того факта, что при ионизации нейтральных кластеров не происходит изменений в распределении по размерам, считалась независимость "магических" чисел от энергии ионизующих электронов¹. Такое объяснение результатов экспериментов приводит к необходимости пересмотра макроскопической модели зародыша новой фазы в классической теории фазового перехода первого рода, которая хорошо описывает все другие экспериментальные данные.

Вместе с тем имелись и определенные сомнения в правильности интерпретации наблюдаемых распределений, как структурных особенностей нейтральных молекулярных кластеров. Во-первых, не все предсказываемые "магические" числа наблюдались в эксперименте; в то же время наблюдались "лишние" числа². Во-вторых, в экспериментах по рассеянию кластированных молекулярных пучков аргона была продемонстрирована значительная фрагментация нейтральных кластеров при электронном ударе³, причем доля диссоциированных кластеров очень мало зависела от энергии ионизующих электронов, поэтому независимость "магических" чисел от энергии электронов не свидетельствует о сохранении нейтральных кластеров в процессе ионизации. Ясно, что наиболее прямой эксперимент заключался бы в измерении временной зависимости распределения кластеров по размерам после ионизации. Однако, поскольку экспериментально⁴ и теоретически⁵ было показано, что небольшие кластеры инертных газов с более чем одним элементарным зарядом очень быстро, за время порядка 10^{-10} с разрушаются из-за кулоновского отталкивания одноименных зарядов, то считалось, что процесс диссоциации возбужденных ионных кластеров невозможно наблюдать⁵. Но недавно обнаружено⁶, что функция распределения кластерных ионов, образующихся при ионной бомбардировке поверхности кристалла, является гладкой, когда измерения проведены через $0,2 \times 10^{-6}$ с после образования ионов, и имеет характерные "магические" числа, когда измерения проведены через 70×10^{-6} с.

В настоящей работе наблюдался распад кластеров, измерено энергетическое распределение и время релаксации распределения по размерам в молекулярном пучке ионных кластеров воды, образованных при конденсации на ионах в сверхзвуковом потоке. Схема эксперимента приведена на рис. 1. Ионы образуются в коронном разряде у острия 1 в воздухе при атмосферном давлении. Плотность паров воды соответствует насыщенной при комнатной температуре, ток разряда – 5 мкА. Конденсация на ионах происходит в сверхзвуковом потоке воздуха, адиабатически охлаждающегося при

расширении через сопло 2 в первую вакуумную камеру. Кластированный ионный пучок через коническую диафрагму 3 транспортируется в высоковакуумную область. Между диафрагмой и ускоряющим электродом 4 приложена разность потенциалов $U_0 = 2,5$ кВ. Пучок фокусируется на входную щель электростатического анализатора 5, представляющего собой цилиндрический конденсатор. Меняя разность потенциалов обкладок E , можно выводить на выходную щель его ионы различных масс, но с одинаковой, определяемой величиной E , энергией. Если на длине ускорения $L = 4$ см, произойдет распад ионного кластера, то энергия дочерних ионов будет меньше, чем eU_0 . Спектр масс кластеров данной энергии измерялся после секторного магнитного анализатора 6; ток ионов регистрировался умножителем 7. Схема эксперимента отличается от всех, применявшихся для исследования ионного кластирования^{1-4, 6}, возможностью независимого измерения энергии и массы, что и позволяет определить происхождение иона.

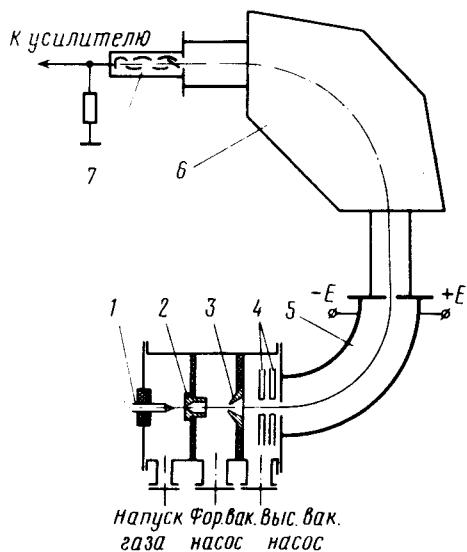


Рис. 1

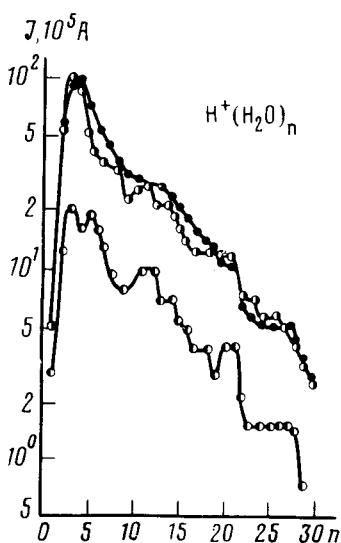


Рис. 2

Рис. 1. Схема эксперимента: сопло 2 – коническое с геометрическим числом Маха 4 и диаметром критического сечения 0,6 мм. Длина ускорения ионов – расстояние между диафрагмой 3 и ускоряющим электродом 4 – $L = 4$ см

Рис. 2. Зависимость интенсивности линий масс-спектра ионов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ от n для энергии ионов 2500 эВ (●), 2480 эВ (◐) и 2450 эВ (◑)

Рис. 3. Зависимость интенсивности линий масс-спектра ионов $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ для $n = 1 \div 5$ от расстройки энергоанализатора ΔE относительно ускоряющего потенциала $U_0 = 2500$ В. Разность потенциалов между соплом 2 и диафрагмой 3 (рис. 1), $\Delta U = 0$

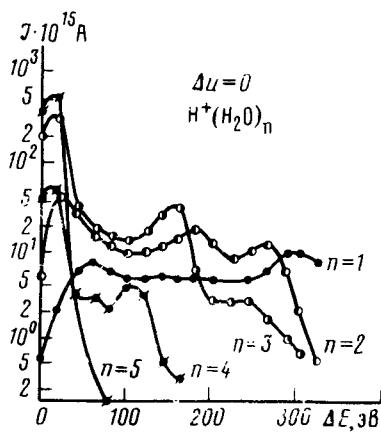
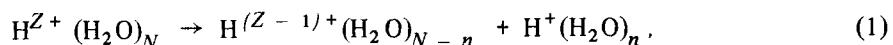


Рис. 3

На рис. 2 показана зависимость интенсивности линий спектра масс кластированных ионов воды $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ от n для ионов с разной энергией: 2500 В (●), 2480 В (◐), 2450 В (◑). Энергетическая ширина окна анализатора – $\epsilon = 20$ В – измерялась, когда ионы ускорялись относительно сверхзвукового потока разностью потенциалов $\Delta U > 100$ В, приложенную между соплом 2 и диафрагмой 3, и образование ионных кластеров становилось невозможным. Видно, что при увеличении доли дочерних ионов происходит формирование распределения с "магическими" числами $n^* = 3; 5; 11; 13; 17; 21$, т. е. тех, что и наблюдаются обычно при ионизации нейтральных кластеров.

На рис. 3 показаны энергетические распределения ионов $H^+(H_2O)_n$ при $n = 1 \div 5$. Видно, что почти все ионы с $n = 1$ и 2 образованы при распаде больших кластеров. Ионы с $n \geq 5$ являются материнскими ионами, т. е. вероятность распада по каналу:



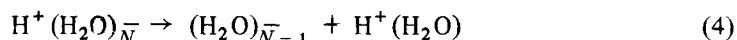
где Z – заряд первичного кластера, быстро уменьшается с ростом n . Максимумы распределений при энергиях, больших, чем ширина окна энергоанализатора, связаны с образованием данного иона при распаде первичных ионов с $Z = 1; 2; \dots$; при увеличении Z происходит смещение максимума каждой кривой в сторону меньших энергий. Полагая, что уменьшение плотности ионов ρ_N^{Z+} размера N на длине ускорения происходит по закону:

$$\rho_N^{Z+} = \rho_{0N}^{Z+} \sum^n \exp(-t/\tau_{n,Z}), \quad (2)$$

где $\tau_{n,Z}$ – время распада по каналу (1), можно по энергетическим зависимостям рис. 3 вычислить значение $\tau_{n,Z}$. Например, для $n = 1$ с учетом (2) можно написать выражение для энергетической зависимости интенсивности линии иона $H^+(H_2O)$:

$$J(\Delta E) = \rho_{01} \exp(-\Delta E/\epsilon) + \sum_{N,Z} \left[1 - \exp \left(- \sqrt{\frac{2mNL^2 \Delta E}{Z e^2 U_0^2 \tau_{1,Z}^2}} \right) \right] \sqrt{\frac{2(eU_0 - \Delta E)}{m}}, \quad (3)$$

где m – масса молекулы воды. Из эксперимента следует, что $\rho_{01} \ll \sum \rho_{0N}$. Полагая для оценки $N = 50$, находя максимумы выражения (3) и сравнивая с измеренными значениями ΔE (рис. 3), получим для реакции распада однозарядных ионов:



$\tau_{1,1} = 2 \cdot 10^{-6}$ с, а для двухзарядных:



$\tau_{1,2} = 0,6 \cdot 10^{-6}$ с. Из рис. 3 видно, что при увеличении n и Z времена распада $\tau_{n,Z}$ уменьшаются, т. е. распределение кластерных ионов воды формируется в результате распада возбужденных ионных кластеров за времена около $2 \cdot 10^{-6}$ с (по наиболее медленному процессу (4)). Распад происходит путем испарения ионов $H^+(H_2O)_n$ из первичных кластеров. Оцененная по формуле Френкеля и измеренному времени распада энергия связи иона $H^+(H_2O)$ в однозарядном кластере – около 0,25 эВ, а наблюдаемое уменьшение времени жизни многозарядных кластеров объясняется уменьшением энергии связи иона из-за кулоновского отталкивания одноименных зарядов.

Таким образом, наблюдаемые в подобных экспериментах распределения с "магическими" числами формируются в процессе распада ионных кластеров с большой внутренней энергией, не зависят от механизма их образования и возбуждения, и не характеризуют распределения нейтральных кластеров, образующихся в процессе спонтанной конденсации, до их ионизации каким-либо способом.

Литература

1. Echt O., Sattler K., Recknagel E. Phys. Rev. Lett., 1981, 47, 1121.
2. Sterhens P. W., King J.G. Phys. Rev. Lett., 1983, 51, 1538.
3. Buck U., Meyer H. Phys. Rev. Lett., 1984, 52, 109.
4. Echt O., Sattler K., Recknagel E. Phys. Lett., 1982, 90A, 185.
5. Gay J.D., Berne B.J. Phys. Rev. Lett., 1982, 49, 194.
6. Ends W., Beavis R., Standing K.J. Phys. Rev. Lett., 1983, 50, 27.

Новосибирский институт органической химии

Академии наук СССР

Сибирское отделение

Поступила в редакцию

24 января 1985 г.