

## ОБРАЗОВАНИЕ КЛАСТЕРОВ ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ ПЛЕНОК ЗАМОРОЖЕННЫХ ПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

*Г. Д. Танцырев, Е. Н. Николаев*

Исследование ионно-ионной эмиссии позволило получить целый ряд сведений о строении и составе поверхности металлов [1], составе окисных пленок на них и химических превращениях адсорбированных на поверхности слоев [2].

Между тем этот метод может быть применен для исследования веществ, находящихся при нормальных условиях в газообразном или жидком состоянии, путем перевода их в твердое состояние замораживанием. Особый интерес в данном случае представляло бы исследование заряженных частиц, состоящих из нескольких молекул, поскольку открылась бы возможность изучения межмолекулярных и ионно-молекулярных взаимодействий в изучаемых веществах. Такие частицы, и именно, ионы типа  $\text{Li}^+(\text{H}_2)_n$  с  $n$  до 6, были недавно обнаружены [3] при бомбардировке ионами  $\text{Li}^+$  водородной пленки, намороженной на металлическую подложку при температуре 3°К.

В настоящей работе были исследованы вторичные ионы, образующиеся при бомбардировке различными ионами с энергией 1 – 2 кэВ пленок воды, аммиака, метилового и этилового спиртов, намороженных на никелевую подложку. Схема прибора, на котором производились измерения, показана на рис. 1. Пучок бомбардирующих ионов приготавливался с помощью масс-анализатора 1 прибора МИ-1305; установленные щели давали разрешающую силу  $\sim 100$ . Измерение интенсивности первичного ионного пучка производилось с помощью выдвижного коллектора 2 и электрометрического усилителя. Непосредственно за коллектором под углом 30° по отношению к бомбардирующему пучку расположена никелевая мишень 3, которая через изолятор прикреплена к резервуару с жидким азотом. К задней стороне мишени прикреплены нагреватель из вольфрамовой проволоки и термopара. Такая конструкция мишени позволяет изменять ее температуру в пределах от 200 до –196°С. Пленка исследуемого вещества создавалась путем конденсации паров, напуск которых в прибор производился с помощью дозирующего вентиля. Толщина пленки регулировалась путем изменения температуры никелевой

подложки и давления пара. Образующиеся вторичные ионы в направлении  $90^\circ$  по отношению к первичному пучку вытягиваются электродом 4, ускоряются до энергии  $1 \text{ кэв}$  и через апертурную щель 5 поступают во второй, малый, магнитный анализатор 6 с радиусом рабочей траектории  $100 \text{ мж}$  и углом отклонения пучка  $60^\circ$ .

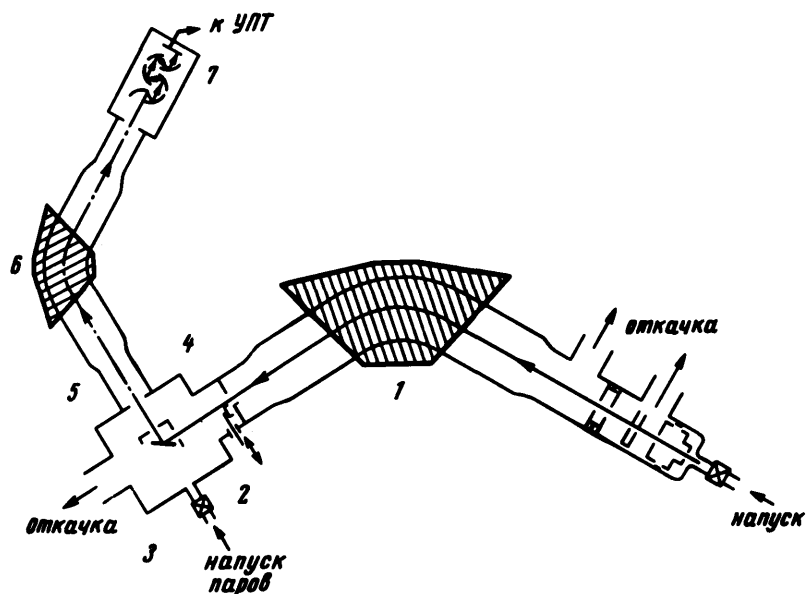


Рис. 1. Схема прибора: 1 — масс-анализатор прибора МИ-1305, 2 — выдвижной коллектор и электрометрический, усилитель, 3 — никелевая щель, 4 — электрод, 5 — апертурная щель, 6 — магнитный анализатор, 7 — электронный умножитель

Этот анализатор использовался при разрешающей силе  $\sim 50$ , при этом можно было отклонять на коллектор ионы с массой до  $\sim 600$  ат. ед. Регистрация вторичных ионов производилась электронным умножителем (7) и соединенным с ним последовательно электрометрическим усилителем. Прибор откачивается тремя ртутными диффузионными насосами типа Н10-Р, снабженными ловушками с жидким азотом. Предельный вакуум в приборе составлял  $5 \cdot 10^{-7} \text{ тор}$ .

Для предотвращения образования поверхностного заряда на мишени, который проявлялся в появлении ряда особенностей в масс-спектрах (они представляют специальный интерес и будут описаны в отдельном сообщении), мы работали либо с достаточно тонкими пленками, либо нейтрализовали заряд слабым пучком электронов с энергией  $8 - 10 \text{ эв}$ .

На рис. 2 показан типичный масс-спектр вторичных ионов, образующихся при бомбардировке пленки воды, замороженной на никелевую подложку при давлении паров воды  $10^{-6} \text{ тор}$  и при температуре подложки  $-196^\circ\text{C}$ . Бомбардировка производилась ионами  $\text{Ag}^+$  с энергией  $1,5 \text{ кэв}$  при плотности тока на мишень  $10^{-7} \text{ а/см}^2$ . Можно видеть, что основными ионами, образующимися при этих условиях, являются не ионы  $\text{H}_2\text{O}^+$  или их осколки, а кластеры типа  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ . В наших экспериментах наблюдались кластеры с  $n = 30$ .

При тех же условиях аналогичные масс-спектры были получены и для аммиака. Основными ионами в этом спектре были кластеры типа  $\text{H}^+(\text{NH}_3)_n$ . Так же, как и в случае воды, интенсивность кластеров падала по мере увеличения их массы. Были обнаружены кластеры с  $n = 30$ .

На рис. 3 приведен масс-спектр вторичных ионов, образующихся при бомбардировке пленки метилового спирта, замороженной на никелевую подложку при давлении паров спирта  $5 \cdot 10^{-6}$  тор и при температуре подложки  $-170^\circ\text{C}$ . Остальные условия были теми же, как и в случае воды.

Полученный нами масс-спектр состоит в подавляющей доле из кластеров  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_n$ . В отличие от воды, у которой наиболее интенсивный ток давали ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ , в метиловом спирте самым основным ионом является кластер  $\text{H}^+(\text{CH}_3\text{OH})_3$ . Были обнаружены кластеры до  $n = 6$ . Для этилового спирта были обнаружены кластеры типа  $\text{H}^+(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$  с  $n$  до 4. Следует отметить, что максимальные значения  $n$  для всех исследованных типов кластеров в наших измерениях ограничивались возможностями вторичного магнитного анализатора и, по-видимому, образовывались и более тяжелые кластеры.

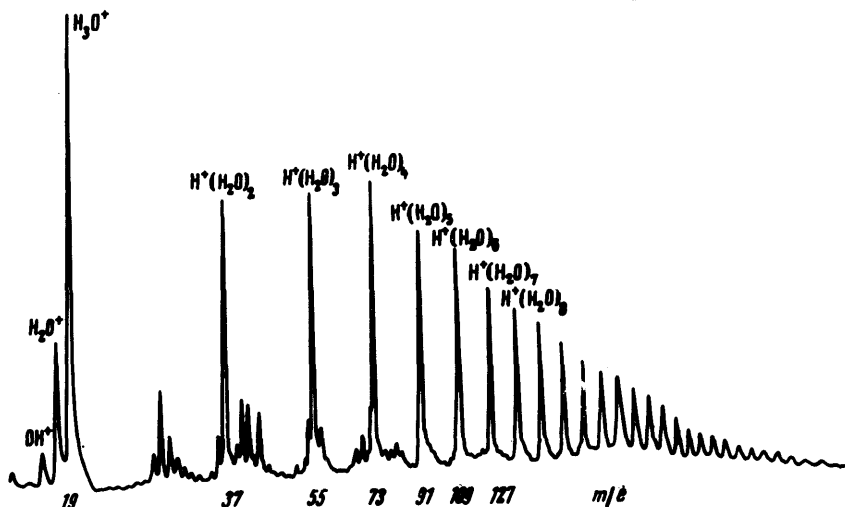


Рис. 2. Масс-спектр кластеров воды

Для легких кластеров воды с  $n$  до 10 была измерена зависимость их тока от величины тока бомбардирующих ионов, которая оказалась линейной. Было проведено качественное исследование влияния массы и структуры бомбардирующих ионов на масс-спектр вторичных ионов воды. Для бомбардировки использовались ионы  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{He}^+$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}_2^+$ ,  $\text{Ar}^+$  и  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  с энергией 1,5 кэв. При использовании легких ионов  $\text{H}_2^+$  и  $\text{He}^+$  образование кластеров не наблюдалось. Все остальные ионы давали однотипные кластерные масс-спектры с грубо одинаковым выходом, который можно оценить как один вторичный ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  на  $10^6$  первичных ионов.

Из полученных данных можно сделать некоторые выводы о механизме образования, по крайней мере, легких кластеров, прежде всего воды,

которая исследовалась нами более подробно. При ударе иона о мишень, на которой вода, по-видимому, находится в виде мелкокристаллической пленки, происходит ионизация отдельных молекул воды и локальный разогрев этой пленки. В первый момент времени после удара плотность молекул воды в этой области очень велика, и именно в этот момент происходит образование кластеров и дезактивация их внутреннего возбуждения. О том, что образующиеся кластеры не имеют заметного внутреннего возбуждения, говорит тот факт, что в полученных спектрах не было обнаружено метастабильных по отношению к диссоциации

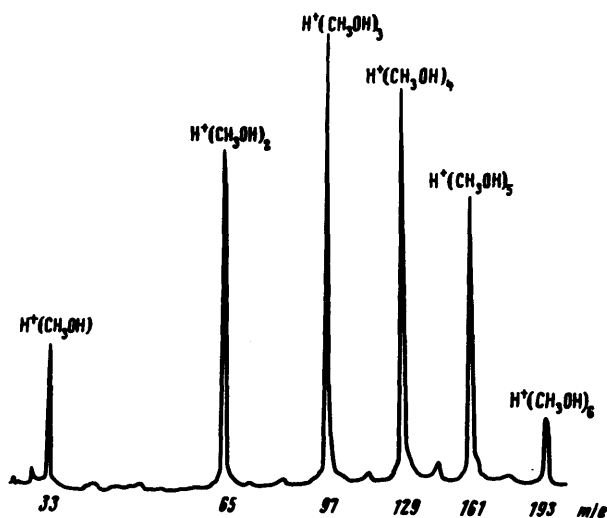


Рис. 3. Масс-спектр кластеров метилового спирта

ионов даже для кластеров с большим  $n$ . Образовавшиеся таким образом кластеры испаряются затем с разогретого участка подложки. В пользу этого механизма говорит, возможно, и отсутствие кластеров при бомбардировке легкими ионами, имеющими большой пробег в веществе и, следовательно, дающими меньший локальный разогрев.

Описанный метод позволяет исследовать кластеры различных веществ, в том числе, по-видимому, и неполярных соединений как это было показано в работе [3]. В отличие от метода получения кластеров в газовой фазе, разработанного Кеберле [4], который ограничен сравнительно узким диапазоном рабочих давлений, данный способ дает возможность получать существенно более тяжелые кластеры.

Описанное в статье обнаружение вторичной эмиссии преимущественно ионных кластеров в "холодном" состоянии с поверхности молекулярных кристаллов полярных веществ открывает, в соответствии со сказанным вначале, новые возможности исследования термодинамики сольватации, определения координационных чисел в сольватах.

По сравнению с работами, в которых "кластеризация" изучалась в газовой фазе, ионно-ионная эмиссия обладает очевидными преимуществами, хотя бы потому, что столь тяжелых кластеров, как в настоящей работе, в газах вообще не удавалось получить.

Авторы выражают свою благодарность В.Л.Тадьрозе за ценные замечания, сделанные при обсуждении полученных результатов.

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
16 марта 1971 г.

### Литература

- [ 1 ] Castany, Slodzian, in "Advances in Mass Spectrometry" 3, 91, London, 1966.
  - [ 2 ] В.Ф.Рыбалко, В.Я.Колот, Я.М.Фогель. ЖТФ, 39, 1717, 1969.
  - [ 3 ] R.Clampitt, D.K. Jefferies. Nature, 226, 141, 1970.
  - [ 3 ] P.Kaberle, S.K.Searles, A.Zolla, J.Searborouch, M.Arschadi. J. Am. Chem. Soc., 89, 6393, 1967.
-