

- [1] De Wames R. E., Wolfram T. Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, N 10, p. 1445—1448.  
 [2] Гуревич А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973, 591 с.  
 [3] Брезовский Л. М. Волны в слоистых средах. М.: Наука, 1957, 507 с.  
 [4] Гуляев Ю. В., Никитов С. А., Плесский В. П. ФТТ, 1982, т. 26, № 6, с. 1669—1672.  
 [5] Беспятых Ю. И., Харитонов В. Д. ФТТ, 1985, т. 29, № 11, с. 3494—3496.

Институт радиотехники и электроники  
 АН СССР  
 Москва

Поступило в Редакцию  
 27 июня 1987 г.

Журнал технической физики, т. 58, в. 8, 1988

## ЭНЕРГОАНАЛИЗ ПОЛЕВЫХ ИОНОВ. АДИАБАТИЧЕСКИЕ ЭНЕРГИИ ИОНИЗАЦИИ ДИМЕРОВ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

С. А. Шишенин, В. В. Соколов, Н. Н. Гришин

При исследовании молекулярных комплексов (МК) со слабыми связями наибольшую ценность имеют результаты, полученные в газовой фазе, — свободные от влияния растворителя и напрямую сопоставимые с теорией [1]. Применяя методику формирования молекулярного пучка с помощью сверхзвукового сопла, методами фотоионизации и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) удалось измерить адиабатические  $E_a$  и вертикальные  $E_v$  энергии ионизации изолированных от внешних воздействий ван-дер-ваальсовских молекул и МК с водородной связью [2-7]. Однако для систем со слабыми связями из-за малых значений франк-кондоновских факторов упомянутые методы могут давать завышенные значения  $E_a$  [8]. В этом случае может оказаться полезным метод энергоанализа полевых ионов, который позволяет измерять реальные  $E_a$  [9]. Как детально описано в [10], в случае полной аккомодации ионизирующейся частицы с поверхностью полевого эмиттера экспериментально измеряемый с помощью энергоанализатора задерживающего типа критический дефицит энергии полевого иона связан с  $E_a$  частицы следующим образом:

$$\Delta E_{кр} = E_a - \Phi + E_{пн} - 3/2kT_g, \quad (1)$$

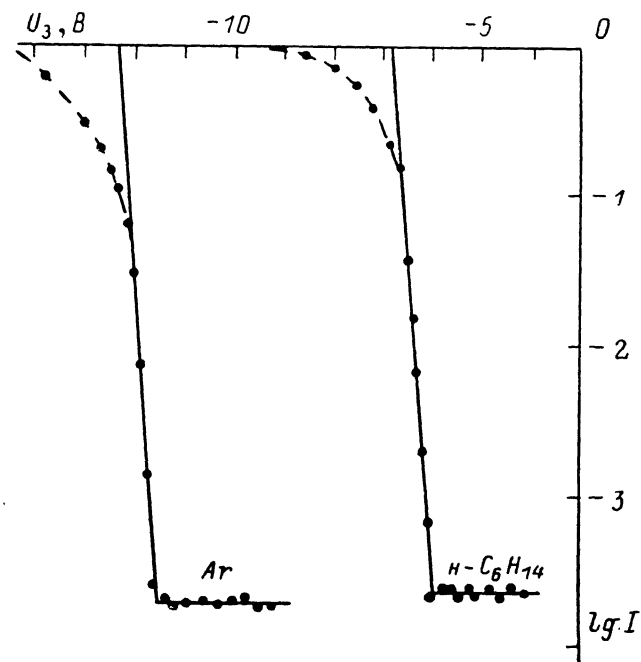
где  $\Phi$  — работа выхода задерживающей сетки энергоанализатора,  $E_{пн}$  — поляризационная энергия нейтральной частицы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T_g$  — температура эмиттера. Если ионизация произошла при упругом отражении частицы от поверхности эмиттера, эта связь выражается так:

$$\Delta E_{кр} = E_a - \Phi - 3/2kT_g, \quad (2)$$

$T_g$  — температура газа. При неполной аккомодации  $\Delta E_{кр}$  будет иметь промежуточное между (1) и (2) значение.

Для отработки методики измерения  $E_a$  сложных органических соединений нами был проведен энергоанализ полевых ионов веществ, имеющих надежные спектроскопические значения  $E_a$  [11]: Ag, Kг, Хе, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, n-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>, n-C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N, и получены их кривые энергораспределения («кривые задержки»), представляющие собой график полулогарифмической зависимости нормированного значения ионного тока  $J_{и}$  от задерживающей разности потенциалов  $U_s$ , равной разности потенциалов эмиттера и центрального электрода энергоанализатора. На рисунке представлены полученные нами «кривые задержки» полевых ионов аргона и n-гексана. Измерения проводились на переоборудованном для работы в режиме полевой ионизации масс-спектрометре МИ-1201. Энергоанализатор задерживающего потенциала типа Симпсона [12] был смонтирован между выходной щелью масс-спектрометра и детектором ионов — каналовым умножителем ВЭУ-6, работавшем в режиме счета ионов. Центральный электрод анализатора с двух сторон был покрыт золочеными микросетками. Правильность работы системы масс-спектрометр—энергоанализатор проверялась при помощи источника ионов с поверх-

поступной ионизацией из комплекта МИ-1201 по методике определения температуры термоионов по наклону прямолинейного участка «кривой задержки» для случая плоских электродов [13]. Для увеличения точности и воспроизводимости измерений  $\Delta E_{кр}$  полевых ионов поверхность полевого эмиттера подвергалась термической и химической обработке и дополнительно перед каждой съемкой «кривой задержки» в течение получаса «продувалась» за счет перепада давления в источнике ионов избытком бутанола. Значения  $\Delta E_{кр}$  определялись по потенциалам отсечки на «кривой задержки» [10]. Работа выхода задерживающей сетки анализатора Ф была найдена с помощью измеренных значений  $\Delta E_{кр}$  полевых ионов благородных газов и ее значение составило  $4.16 \pm 0.02$  эВ. Измеренные нами  $E_a$  вышеприведенных веществ совпали со спектроскопическими значениями с точностью  $\pm 0.03$  эВ без учета  $E_{па}$ , так что полевая ионизация органических соединений в наших условиях происходит при упругом отражении частиц без их аккомодации с поверхностью эмиттера или при кинетическом выбивании адсорбированных на поверхности эмиттера частиц.



«Кривые задержки» полевых ионов Ar ( $\Delta E_{кр} = 11.60$  эВ,  $E_a = 15.76$  эВ [11]) и  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  ( $\Delta E_{кр} = 6.03$  эВ,  $E_a = 10.17$  эВ [11]).

Отработанная методика была применена для измерения значений  $E_a$  МК с водородной связью: димеров воды, метанола и муравьиной кислоты, образование которых происходило в результате межмолекулярных взаимодействий неионного характера на поверхности эмиттера. Результаты наших измерений  $E_a^{пмс}$  в сравнении с литературными приведены в таблице, из которой видно, что только в случае димера воды значение  $E_a^{пмс}$  в пределах погрешности совпадает с литературными, а в остальных случаях наблюдается существенное расхождение. Это может быть вызвано тем, что из-за неадиабатичности процесса ионизации значения  $E_a$ , полученные методами ФЭС и фотоионизации по пороговым значениям, могут превышать реальные  $E_a$ , как отмечалось выше. При этом большая разница между значениями  $E_a$  и  $E_n$  указывает на существенное различие в геометрическом строении равновесных состояний ионизованного и нейтрального димера [4]. Расчетами поверхностей потенциальных энергий методами ab initio было показано, что для ионизованного димера воды характерно равновесное состояние с переносом протона, которому можно приписать строение комплекса оксониевого «катиона с гидроксильным радикалом  $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{OH}^\cdot$  [15]. Тогда из условия адиабатичности процесса полевой ионизации можно заключить, что действие внешнего электрического поля вызывает перенос протона в МК с водородной связью еще до акта ионизации и даже способно вызвать гетеролитический разрыв димера. Например, из квантовомеханических расчетов следует, что для гетеролиза  $(\text{H}_2\text{O})_2$  вблизи металлической поверхности требуется напряженность электрического поля  $\geq 0.4 \cdot 10^{10}$  В/м [16], т. е. меньше необходимой для полевой ион-

Энергии ионизации молекулярных комплексов с водородной связью, измеренные разными методами

Димер	$E_b$ , эВ	$E_a$ , эВ	$E_a^{пмс}$ , эВ	$(E_b - E_a^{пмс})$ , эВ	$(E_a - E_a^{пмс})$ , эВ
$(H_2O)_2$	$12.1 \pm 0.1$ [4]	$11.1 \pm 0.2$ [4] $11.21 \pm 0.09$ [3] $11.5 \pm 0.3$ [14]	$11.19 \pm 0.03$	0.91	-0.09 0.02 0.31
$(CH_3OH)_2$	$10.4 \pm 0.1$ [6]	$9.8 \pm 0.2$ [6]	$8.44 \pm 0.03$	1.98	1.36
$(HCOOH)_2$	$11.3 \pm 0.1$ [5]	$11.0 \pm 0.1$ [5]	$10.61 \pm 0.03$	0.69	0.39

низации воды, чем можно объяснить раннее появление в полевом масс-спектре линий протонированных ионов. Аналогичные процессы можно найти в изменении геометрической и электронной структуры МК из-за неспецифического воздействия растворителя в химических реакциях. Известно, например, что под действием полярного растворителя «внешний» МК способен превращаться во «внутренний» вплоть до образования сольватно разделенных пар п сольватированных ионов [17]. Подобным образом оказывает влияние растворитель и на эксиплексы — комплексы с переносом заряда, устойчивые в возбужденном состоянии, и на комплексы столкновений [18, 19].

Эффект разделения зарядов под действием полярной среды является, по всей видимости, общим свойством всех «мягких» методов ионизации: полевой, лазерного иницирования, быстрыми атомами, вторичными ионами. В этих случаях за счет излучения или взаимодействия с быстрыми частицами появляются возбужденные состояния, легко образующие сольвополярные комплексы (эксиплексы), а полярная матрица способствует разделению зарядов, чему в случае лазерного иницирования получены прямые экспериментальные подтверждения [20].

### Литература

- [1] *Molecular Interactions*. Ed. by H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas. N. Y.: Wiley, 1980, v. 1, ch. 1.
- [2] *Смирнов Б. М.* Комплексные ионы. М.: Наука, 1983. 152 с.; *Ng C. Y.* *Adv. Chem. Phys.*, 1983, v. 52, N 1, p. 263—362.
- [3] *Ng C. Y., Trevor D. J., Tiedeman P. W.* et al. *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 67, N 9, p. 4235—4237.
- [4] *Tomoda S., Achiba Y., Kimura K.* *Chem. Phys. Lett.*, 1982, v. 87, N 2, p. 197—200.
- [5] *Tomoda S., Achiba Y., Nomoto K.* et al. *Chem. Phys.*, 1983, v. 74, N 1, p. 113—120.
- [6] *Tomoda S., Achiba Y., Kimura K.* *Chem. Phys.*, 1983, v. 74, N 1, p. 121—126.
- [7] *Tomoda S., Kimura K.* *Chem. Phys. Lett.*, 1985, v. 121, N 1, p. 159—162.
- [8] *Tomoda S., Kimura K.* *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 111, N 4—5, p. 434—438.
- [9] *Гольденфельд И. В., Коростышевский И. З., Мисчанчук Б. Г., Покровский В. А.* ДАН СССР, 1973, т. 213, № 3, с. 626—629.
- [10] *Tsong T. T., Schmidt W. A., Frank O.* *Surf. Sci.*, 1977, v. 65, N 1, p. 109—123.
- [11] Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону / Под ред. В. Н. Кондратьева. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [12] *Simpson J. A.* *Rev. Sci. Instr.*, 1961, v. 32, N 12, p. 1283—1287.
- [13] *Зандберг Э. Я., Ионов Н. И.* Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [14] *Heinen H. J., Roellgen F. W., Beckey H. D.* *Z. Naturforsch.*, 1974, v. 29a, N 5, p. 773—781.
- [15] *Tomoda S., Kimura K.* *Chem. Phys.*, 1983, v. 82, N 1—2, p. 215—227.
- [16] *Пиччук В. М., Пиччук А. М., Шевардина Л. Б.* ЖТФ, 1984, т. 58, № 10, с. 2616—2618.
- [17] *Bhat S. N., Rav S. N.* *R. J. Am. Chem. Soc.*, 1966, v. 88, N 14, p. 3216—3219.
- [18] *Molecular Interactions*. Ed. by H. Ratajczak, W. J. Orville-Thomas. N. Y.: Wiley, 1981, v. 2, p. 509—570.
- [19] *Evans D. F.* *Chem. Phys.*, 1955, v. 23, N 8, p. 1424—1426.
- [20] *Migita M., Kawai M., Mataga N.* et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1978, v. 53, N 1, p. 67—70.

Ленинградский технологический институт им. Ленского

Поступило в Редакцию  
30 июня 1987 г.