

10; 12

## МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ЭЖЕКЦИИ ИОНОВ ИЗ КЛАСТЕРОВ

А. А. Востриков, Д. Ю. Дубов, В. П. Гилева

Представлены результаты масс-спектрометрических измерений в кластеризованных молекулярных пучках воды и закиси азота. Кластеры образовывались при свободном расширении  $N_2O$  и перегретого водяного пара через звуковое сопло. Из центральной трубки тока формировался молекулярный пучок, который без рассеяния проходил через ионный источник масс-спектрометра. Обнаружено, что при среднем размере кластеров  $\bar{N} < 100$  истинная концентрация кластеров в пучке искажается испарением молекул с ионизованных кластеров. Интенсивность испарения существенно зависит от энергии ионизирующих электронов. В области  $\bar{N} \geq 100$  регистрируемая плотность микрокластерных ионов связана с эжекцией микрокластерных ионов из кластеров. При ионизации кластеров воды образуются протонированные кластеры типа  $H^+(H_2O)_i$ , размер эжектированных ионов  $i=1-3$ . Из кластеров закиси азота зарегистрирована эжекция димеров  $(N_2O)_2^+$ .

Наблюдалась также эжекция молекулярных ионов  $H_2O^+$  и  $N_2O^+$  и их фрагментов  $H^+$ ,  $O^+$ ,  $OH^+$ ,  $H_2^+$ ,  $NO^+$ ,  $N^+$ ,  $N_2^+$ .

Вопросы ионизации кластеров электронным ударом являются предметом интенсивных исследований [1-3]. В значительной степени это связано с широким использованием масс-спектрометрического метода диагностики, который успешно применяется для идентификации атомов и молекул в газовой фазе. Оказалось, что ионизация кластеров носит значительно более сложный характер, чем ионизация отдельных молекул.

Кластеры получались при свободном расширении закиси азота [4] или перегретого водяного пара [5] через звуковое сопло диаметром  $d_* = 1$  мм. Из центральной трубки тока струи с помощью диафрагм формировался молекулярный пучок [6]. Регистрация компонентов пучка проводилась монополярными масс-спектрометрами МХ-7301 и АПДМ-1, установленными вдоль молекулярного пучка [7].

На рис. 1 приведены результаты измерения тока  $I^+$  отдельных ионных компонентов, образовавшихся после ионизации молекул и кластеров  $N_2O$  в ионном источнике масс-спектрометра. Здесь же показаны зависимости интенсивности молекулярного пучка  $J$  [4] и плотности молекулярной компоненты  $N_2O$  (расчет [8]) от давления в сопловом источнике  $P_0$  и среднего размера кластеров  $\bar{N}$ . Зависимость  $\bar{N}(P_0) > 10$  была получена в [2] методом задерживающего потенциала  $\bar{N}(N_2O) = [P_0, \text{Па}/2.12 \cdot 10^4 \times (300/T_0, \text{К})^{4.85} \cdot d_*^{0.7}, \text{мм}]^{2.5}$ . Условия эксперимента: температура в сопловом источнике  $T_0 = 285$  К, энергия ионизирующих электронов  $E_e = 100$  эВ. Стрелкой А указано давление  $P_0 = P_0^*$  перехода к развитой конденсации в струе.

На рис. 2 приведены аналогичные зависимости для воды. Здесь  $I_2^+$  — полный ток ионов, образовавшихся в ионном источнике масс-спектрометра. Так же как и на рис. 1, все кривые совмещены в области значений  $P_0$  до перехода к развитой конденсации в струе. Зависимость  $\bar{N}(P_0) > 10$  получена в [2]  $\bar{N}(H_2O) = [P_0, \text{Па}/1.18 \cdot 10^3 \times (300/T_0, \text{К})^{4.1} \cdot d_*^{0.67}, \text{мм}]^2$ . Условия эксперимента:  $T_0 = 454$  К,  $E_e = 90$  эВ, для кривой 2' 20 эВ.

На рис. 1, 2 видно, что в области расширения с конденсацией плотность ионных компонентов превышает плотность нейтральной молекулярной компоненты пучка. Заметим, что плотность молекул в пучке при  $T_0 = \text{const}$  не может увеличиваться быстрее, чем растет давление  $P_0$  [8]. Более быстрое увеличение регистрируемой плотности  $N_2O^+$  и  $H_2O^+$  в кластированном пучке, очевидно, является следствием эжекции молекулярных ионов из кластеров. Наличие ионных фрагментов в этой области говорит о высокой эффективности диссоциации молекул, ионизованных в связанном в кластерах состоянии. Высокая вероятность эжекции иона  $H^+$  является неожиданной, так как молекула  $H_2O$  имеет большую энергию сродства к протону ( $\approx 7$  эВ). Поэтому, например, при ионизации кластеров воды электронным ударом в основном наблюдаются протонированные кластеры  $(H_2O)_N + e \rightarrow (H_2O)_N^+ \rightarrow H^+ (H_2O)_i$  [9].

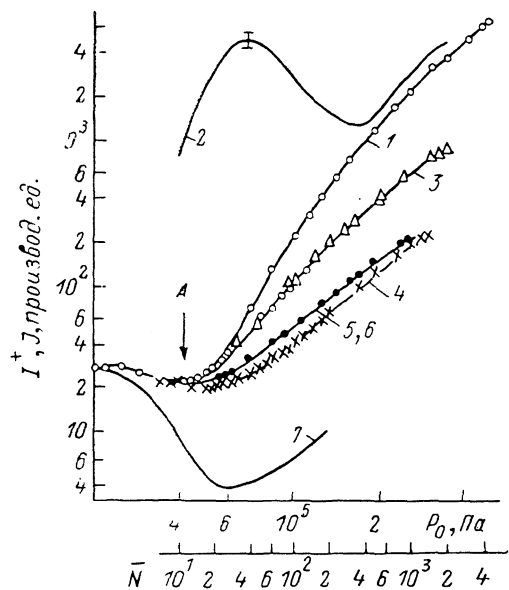


Рис. 1. Зависимости интенсивности  $J$  молекулярного пучка  $N_2O$  (1), токи димеров  $(N_2O)_2^+$  (2) и ионов  $N_2O^+$  (3),  $NO^+$  (4),  $N^+$  (5),  $O^+$  (6), а также расчетной плотности  $N_2O$  (7) в пучке от давления  $P_0$  и размера кластеров  $\bar{N}$ .

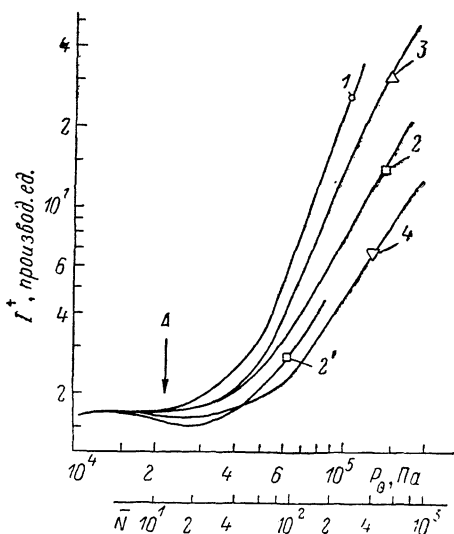


Рис. 2. Зависимости полного тока ионов  $I^+$  (1) и токов отдельных компонент  $H_2O^+$  (2, 2'),  $H^+$  (3),  $OH^+$  (4) от давления  $P_0$  и размера кластеров  $\bar{N}$ .

На рис. 3 приведен масс-спектр компонентов кластированного молекулярного пучка  $H_2O$ , снятый в области перехода к развитой конденсации ( $\bar{N} = 20$ ). Спектр получен при  $E_e = 90$  (сплошные линии) и приблизительно 20 эВ (штриховые линии); интенсивности линий даны относительно линий  $H_2O^+$ , интенсивность которых для  $E_e = 90$  и 20 эВ приведена к единице. На рис. 3 видно наличие всех компонентов диссоциативной ионизации молекул. Спектр микрокластерных ионов лишь качественно отражает истинную концентрацию нейтральных кластеров в пучке, что хорошо видно из рис. 4, где приведены зависимости тока кластерных ионов  $H^+ (H_2O)_i$  ( $i=1-4$ ) от давления  $P_0$  и размера  $\bar{N}$ .

Кривые  $I^+$  для димеров и тримеров приведены к одному значению в максимуме  $I^+$ , то же сделано для четырех- и пентамеров.

Зависимости токов  $H^+ (H_2O)$  (1, 1') и  $H^+ (H_2O)_2$  (2, 2') от  $P_0$  были измерены для двух значений энергии  $E_e = 90$  (1, 2) и 20 эВ (1', 2'). Видно, что увеличение энергии  $E$  привело к сильному сдвигу кривых  $I^+$  в сторону больших  $\bar{N}$  ( $P_0$ ).

При этом характер зависимостей  $I^+ (\bar{N})$  не изменился: в области  $\bar{N} < 100$  наблюдается куполообразная форма зависимостей  $I^+ (\bar{N})$ , а при  $\bar{N} \geq 100$  имеет место рост плотности микрокластерных ионов.

Расчетные исследования поведения концентрации микрокластеров при изменении  $P_0$  в области перехода к развитой конденсации показывают, что с увеличением  $P_0$  их концентрация должна увеличиваться вследствие роста пересыщения в струе, а затем с началом роста кластеров и резким уменьшением пересыщения падать [8].

Смещение куполообразной части кривых  $I^+$  ( $\bar{N}$ ) на рис. 4 в сторону больших значений  $\bar{N}$  при изменении энергии  $E_e$  с 20 до 90 эВ, по-видимому, связано с процессом испарения молекул с ионизованных кластеров. При этом измеряемая плотность микрокластерных ионов определяется выражением

$$I_i^+ \sim \sigma_i(i, E_e) I_i (1 - \beta_i(i, E_e, \tau)) + \sum_{N>i} \alpha_i(N, E_e, \tau) \sigma_N(N, E_e) I_N. \quad (1)$$

Здесь  $I_i$  — истинная концентрация кластеров  $i$ -того размера в пучке;  $I_N$  — концентрация кластеров размером  $N$ ;  $\beta_i$  — вероятность испарения молекул с кластера размером  $i$ ;  $\alpha_i$  — вероятность испарения молекул с кластеров раз-

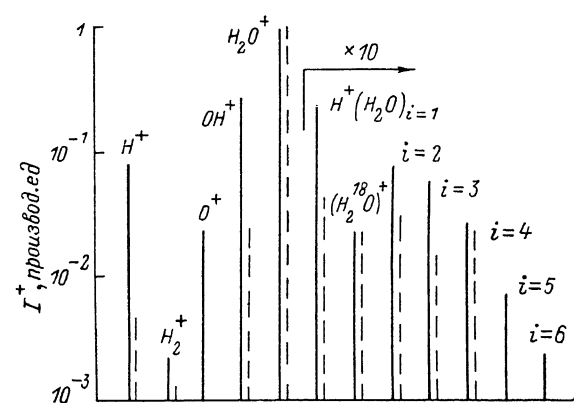
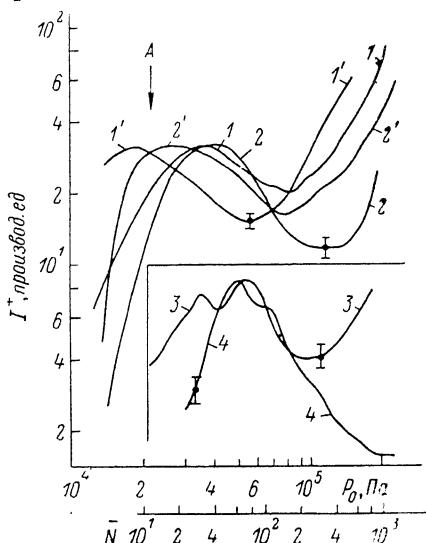


Рис. 3. Масс-спектр микрокластеров воды в пучке.

Рис. 4. Ток микрокластерных ионов  $H^+(H_2O)_i$  в зависимости от давления  $P_0$  и размера кластеров  $\bar{N}$ .

$i=1$  (1, 1');  $2$  (2, 2');  $3$  (3);  $4$  (4); 1—4 —  $E_e=90$  эВ.



мером  $N > i$ , переводящая их в размер  $i$ ;  $\tau$  — время регистрации, т. е. время с момента неупругого столкновения электрона с кластером, вследствие которого образуется ион, до момента регистрации иона;  $\sigma_N$  — сечение ионизации кластера размером  $N$ . В работе [2] были проведены оценки влияния испарения молекул с кластеров после ионизации за счет энергии электрона, переданной молекулам в кластере при столкновении. Оказалось, что процесс испарения может существенно исказить измеряемые концентрации небольших кластеров.

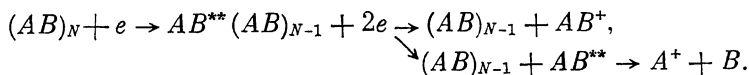
Поскольку вероятности испарения  $\alpha$  и  $\beta$  есть, очевидно, растущие функции от энергии  $E_e$ , то, изменяя энергию электронов, можно выявить наличие вклада в ионный ток  $i$ -той компоненты от более крупных кластеров  $N > i$ . При этом необходимо, конечно, учитывать поправку на величину сечения ионизации  $\sigma^+(N, E_e)$ . Для кластеров небольших размеров  $\sigma^+(N, E_e) = N \sigma^+(1, E_e)$  [2], поэтому достаточно нормировать ионные токи, например, на ток мономерной компоненты, как это сделано на рис. 3.

Тогда уменьшение нормированного сигнала  $i$ -той компоненты при уменьшении  $E_e$  (как для димеров, тримеров, четырехмеров ( $i=3$ ) на рис. 3) говорит о преобладающем вкладе в полный сигнал  $I_i^+$  третьего слагаемого в правой части (1), т. е. кластеров больших размеров, частично испарившихся при ионизации. Следовательно, при данной степени конденсации наблюдаемая линия в спектре

кластерных ионов слабо отражает истинную концентрацию  $i$ -той компоненты в пучке. Предложенный метод контроля может быть полезен в исследованиях процессов с участием микрокластеров, когда необходимую информацию о концентрациях нейтральных кластеров получают исключительно масс-спектрометрическими измерениями [10].

Рост ионных токов микрокластеров при  $\bar{N} \geq 100$  (рис. 1, 4) уже никак не связан с процессом генерации кластеров в струе [8]. Регистрируемые токи, по-видимому, полностью вызваны эжекцией микрокластеров. Заметим, что испарение микрокластеров  $H^+$  ( $H_2O$ ), ( $i=3-8$ ) наблюдалось также с поверхности льда, охлажденного до температуры 193 К в вакууме, при облучении электронами с энергией 80 эВ [11].

Возникает вопрос о механизме эжекции ионов из кластеров. Известно, что кинетическая энергия продуктов диссоциативной ионизации ( $AB+e \rightarrow A^++B++2e$ ) быстро увеличивается с увеличением энергии ионизирующих электронов и, например, уже при  $E_e \simeq 30$  эВ эта энергия для значительной части заряженных фрагментов молекул  $H_2O$  [12] и  $N_2O$  [13] составляет несколько электрон-вольт. Однако, как показали измерения настоящей работы, с уменьшением  $E_e$  вероятность эжекции не уменьшалась. Эжекцию молекулярных  $H_2O^+$ ,  $N_2O^+$  (рис. 1, 2) этим также не объяснишь. Известен эффект отрицательной гидратации ионов в воде [14, 15]. Однако в нашем случае появление молекулярных ионов  $H_2O$ ,  $N_2O$  и их фрагментов, по-видимому, является следствием эжекции этих молекул после возбуждения их электронным ударом выше порога ионизации. Молекула в сверхвозбужденном состоянии из-за «мгновенного» увеличения своих размеров уже не «вписывается» в структуру кластера. При этом действующей силой, приводящей к выбросу молекулы из кластера, может быть «электронно-обменное отталкивание» [16], возникающее между сверхвозбужденной молекулой и молекулами в основном состоянии. В пользу такого механизма говорят результаты работы [17], где наблюдался вылет молекул  $H_2O$  и  $NH_3$  из чистого льда и в смеси с аммиаком ( $T=90-130$  К) при электронном возбуждении этих молекул лазерным излучением даже ниже порога ионизации, а также то, что значительная часть молекулярных и фрагментарных ионов образуется в результате распада сверхвозбужденного состояния [18, 19]. В нашем случае молекулярные ионы и их фрагменты могут появляться в ходе реакций возбуждения



Эжекция микрокластеров, вероятно, связана с особенностями структурной релаксации кластеров после образования в них ионов. Из-за более сильного взаимодействия иона с ближайшими соседями (3-5 молекул [20]) первая сольватная оболочка формируется быстро ( $10^{-10}-10^{-12}$  с), тогда как время полной релаксации, связанной с переориентацией, например, молекул воды, при характерной для кластеров воды температуре  $T \leq 200$  К [16] превышает  $10^{-1}$  с [21]. Это может приводить к ослаблению связей на границе первой сольватной оболочки и эжекции ионов вместе с этой оболочкой. При этом возможен вылет и более крупных кластеров. Так, в [22] наблюдали эжекцию заряженных фрагментов ( $N \approx 70$ ) из кластеров  $(H_e)_N$  ( $N \approx 10^6$ ), которую авторы объяснили эффектом электрострикции.

Применительно к использованию масс-спектрометрической техники для диагностики кластеров полученные здесь результаты проявили еще один механизм искажающего воздействия ионизации кластеров на функцию распределения кластеров по размерам  $f(N)$ . Из формулы (1) следует, что вид функции  $f(N)$  после ионизации кластеров электронным ударом будет зависеть не только от величины энергии  $E_e$ , но также от характерного времени регистрации  $\tau$ . При этом немонотонность зависимости энергии связи молекул в ионном кластере от количества сольватированных молекул может проявиться в конечном спектре масс [23].

- [1] *Востриков А. А., Предтеченский М. Р.* // ЖТФ. 1985. Т. 55. Вып. 5. С. 887—896.
- [2] *Востриков А. А., Дубов Д. Ю., Предтеченский М. Р.* Препринт ИТФ. № 150-86. Новосибирск, 1986. 49 с.
- [3] *Märk T. D.* // Int. J. Mass Spectr. and Ion Processes. 1987. Vol. 79. P. 1—59.
- [4] *Востриков А. А.* // ЖТФ. 1984. Т. 54. Вып. 2. С. 327—335.
- [5] *Востриков А. А., Дубов Д. Ю., Предтеченский М. Р.* // ЖТФ. 1987. Т. 57. Вып. 4. С. 760—770.
- [6] *Востриков А. А., Куснер Ю. С., Ребров А. К., Семячкин Б. Е.* // ПМТФ. 1975. № 2. С. 34—41.
- [7] *Востриков А. А., Куснер Ю. С., Ребров А. К., Семячкин Б. Е.* // ПТЭ. 1975. № 1. С. 187—190.
- [8] *Востриков А. А., Дубов Д. Ю.* Препринт ИТФ. № 112-84. Новосибирск, 1984. 53 с.
- [9] *Kuttel A. C., Haring R. A., Haring A., De Vries A. E.* // Int. J. Mass Spectr. and Ion Processes. 1984. Vol. 61. P. 97—112.
- [10] *Смирнов Б. М.* // УФН. 1984. Т. 142. № 1. С. 31—60.
- [11] *Prince R. H.* // Chem. Phys. Lett. 1976. Vol. 43. N 2. P. 326—331.
- [12] *Ehrhardt H., Kresling A.* // Z. Naturforsch. 1967. Bd 22A. N 12. S. 2036—2043.
- [13] *Olivier J. L., Loch R., Momigny J.* // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 84. P. 295—309.
- [14] *Карякин А. В., Петров А. В., Гермит Ю. Б., Зусилин М. Е.* // Теорет. и эксперим. химия. 1966. Т. 2. Вып. 6. С. 918—927.
- [15] *Гончаров В. В., Романова И. И., Самойлов О. Я., Яшкичев В. И.* // ЖСХ. 1967. Т. 8. № 5. С. 613—617.
- [16] *Watson W. D., Salpeter E. E.* // Astrophys. J. 1972. Vol. 174. P. 321.
- [17] *Ниси Н., Синогара Х., Окуяма Т.* // Тез. докл. II симпозиума «Кинетическая масс-спектрометрия». М., 1984. С. 10—11.
- [18] *Макаров В. И., Полак Л. С.* Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 1. С. 3—23.
- [19] *Shutten J., De Heer F. J., Moustafa H. K., Voerboom A. J. H.* // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. N 10. P. 3924—3928.
- [20] *Good A., Durden D. A., Kebarle P.* // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. N 1. P. 212—221.
- [21] *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 340 с.
- [22] *Gspann J.* // Surface Sci. 1981. Vol. 106. N 1. P. 219—224.
- [23] *Kreisle D., Echt O., Knapp M., Recknagel E.* // Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 108. N 4. P. 401—407.