

02;07;11;12

Неравновесная поверхностная ионизация молекул воды в сильном электрическом поле при резонансном поглощении ближнего инфракрасного излучения

© Н.М. Блащенко, Г.Я. Лаврентьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 27 июня 1997 г.

Описаны результаты экспериментов, имевших целью установление связи между током десорбирующихся с поверхности при наличии электрического поля ионов и частотой инфракрасного излучения, падающего на эту поверхность. Показано, что резонансное поглощение инфракрасного излучения адсорбированными молекулами увеличивает эффективность процесса поверхностной ионизации.

Явление неравновесной поверхностной ионизации было обнаружено при исследовании ионизации продуктов гетерогенной экзотермической реакции распада перекиси ацетона [1]. Измеренные величины ионных токов радикалов, образовавшихся в этой реакции, превышали равновесные значения токов, вычисленные для них по теории поверхностной ионизации, на 6–7 порядков. Как было показано в [2], столь сильное увеличение ионного тока может быть объяснено колебательным возбуждением десорбирующихся ионов, вызванным энергией, выделяющейся в ходе экзотермической химической реакции.

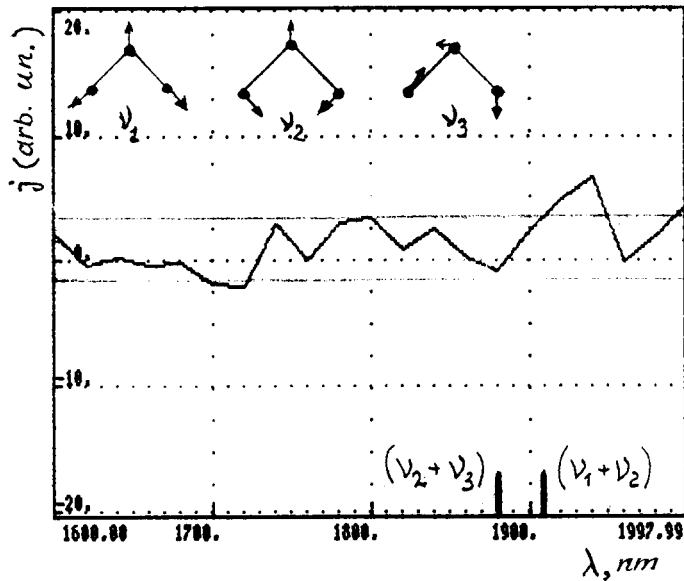
Следовательно, и при возбуждении колебательных состояний адсорбированных молекул инфракрасным излучением эффективность неравновесной поверхностной ионизации возбужденных частиц должна увеличиться. Однако при небольших температурах эмиттера, что необходимо для образования заметных покрытий, время жизни адсорбата (τ^0 для нейтралей и τ^+ для ионов) может значительно превышать время релаксации колебательного возбуждения на поверхности $-\tau^*$. Для того чтобы частицы успевали десорбироваться в возбужденных состояниях, необходимо уменьшить их время жизни на поверхности. Время жизни нейтральных частиц при заданных условиях изменить

нельзя. В отличие от нейтралей, время жизни ионов, образовавшихся из возбужденных молекул по механизму неравновесной поверхностной ионизации, можно уменьшить, понизив барьер Шоттки приложенным к поверхности электрическим полем так, чтобы $\tau^+ < \tau^*$ [3].

Таким образом, в работе ставилась задача установления связи между током десорбирующихся с поверхности при наличии сильного электрического поля ионов и изменяющейся частотой падающего на эту поверхность излучения инфракрасного диапазона, соответствующего собственным колебаниям адсорбированных молекул.

Адсорбатом служили молекулы воды, которые напускались в левой поверхностно-ионизационный источник ионов статического магнитного масс-спектрометра до уровня $\sim 10^{-6}$ mm Hg., при давлении остаточных газов $\sim 10^{-9}$ mm Hg. Эмиттером ионов служила окисленная вольфрамовая нить $\phi 5-10 \mu\text{m}$. На коаксиальный с ней электрод подавалось напряжение $U = -(0.5-20)$ kV, обеспечивающее напряженность электрического поля у эмиттера от 10^5 до $8 \cdot 10^6$ V/cm в режиме гладкой нити и до 10^8 V/cm при росте чешуек из окислов вольфрама [4]. Эмиттер освещался монохроматическим светом с длинами волн от 1.6 до $2 \mu\text{m}$ при помощи монохроматора МДР-23, входящего в установку КСВУ-23. Температура эмиттера в опытах была 350–400 К. Ионы регистрировались в режиме счета импульсов. Запись спектра осуществлялась при развертке длин волн по оси абсцисс с шагом 20 nm. На ось ординат через ЭВМ КСВУ-23 подавался сигнал с вторичного электронного умножителя масс-спектрометра. В опытах сначала записывался фоновый скан (без освещения эмиттера), затем скан с освещением эмиттера. Рабочим сканом была разность второго и первого сканов. Статистика результирующего спектра составляет 66 рабочих сканов.

На рисунке приведен спектр ионного тока для H_2O^+ ($m/e = 18$ u) при развертке излучения по длинам волн от 1.6 до $2 \mu\text{m}$. Превышение тока над среднеквадратичным отклонением значений тока наблюдалось при $\lambda = 1.91-1.95 \mu\text{m}$. Ближайшими к этим длинам волн собственными частотами молекул воды являются составные частоты $(\nu_1 + \nu_2)^{-1} = 1.91 \mu\text{m}$ и $(\nu_3 + \nu_2)^{-1} = 1.88 \mu\text{m}$ (кроме этих частот в этот диапазон попадает еще четвертый обертоном $(4\nu_2)^{-1} = 1.63 \mu\text{m}$ но вероятность возбуждения его очень мала). Здесь использованы обозначения для нормальных параллельных колебаний: скелетного $(\nu_1)^{-1} = 2.73 \mu\text{m}$, деформационного $(\nu_2)^{-1} = 6.27 \mu\text{m}$ и перпендикулярного скелетного колебания $(\nu_3)^{-1} = 2.66 \mu\text{m}$ [5].



Зависимость тока (j) десорбирующихся ионов H_2O^+ от длины волны (λ) падающего на поверхность излучения. Горизонтальные линии — средняя квадратическая погрешность. Наверху — смещения атомов при нормальных колебаниях молекулы H_2O . Внизу — положение составных частот на оси абсцисс.

Колебания составной частоты ($\nu_3 + \nu_2$), так же как и основной ν_3 , на поверхности не возбуждаются в случае, если ось симметрии адсорбированной молекулы воды расположена перпендикулярно поверхности (такое положение молекул, особенно в электрическом поле, наиболее вероятно). Диполи, изменяющиеся параллельно поверхности, не возбуждаются, поскольку соответствующий компонент в падающем на металлическую поверхность излучения равен нулю [6]. А именно так и должны меняться диполи при перпендикулярных колебаниях ν_3 и при описанной ориентации молекулы.

Из сказанного следует, что наблюдающуюся полосу можно отнести к колебаниям составной частоты ($\nu_1 + \nu_2$). Ширина полосы в нашем спектре равна $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$, что соответствует ширине полосы отдельной молекулы. Это означает, что адсорбированные молекулы в нашем случае

не связаны водородными связями, т.е. не образуют на поверхности пленку воды [7]. Смещение полосы поглощения в область больших длин волн на $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о наличии химического сдвига, перекрывающего дипольное взаимодействие адсорбированных молекул [6].

Таким образом, проведенные эксперименты подтверждают предположение о том, что резонансное поглощение инфракрасного излучения адсорбированными молекулами увеличивает эффективность процесса поверхностной ионизации по механизму неравновесной поверхностной ионизации. Это, на наш взгляд, открывает перспективы создания новой методики фотодесорбционной инфракрасной спектроскопии для адсорбционных систем.

В заключение приносим искреннюю благодарность М.В. Кнатько, В.И. Палееву и Н.Д. Потехиной за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Бакулина И.Н., Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я., Палеев В.И., Шустров Б.Н. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. В. 4. С. 170–173.
- [2] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. В. 15. С. 1359–1363.
- [3] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. В. 24. С. 15–19.
- [4] Vekey H.D. Principles of Field Ionizations and Field Desorption Mass-Spectrometry. Pergamon Press. 1977. V. V. 61. P. 335.
- [5] Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 399 с.
- [6] Колебательная спектроскопия адсорбатов: Сб. М.: Мир, 1984. 246 с.
- [7] Бобович Я.С. // УФН. Т. 162. № 6. С. 81–127.