

02;07;11;12

Первые опыты по полевой фотодесорбционной ИК спектроскопии

© Н.М. Блащенко, Г.Я. Лаврентьев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 16 июля 1998 г.)

В опытах исследовалась зависимость тока ионов адсорбированных молекул воды от частоты падающего на поверхность ближнего ИК излучения в диапазоне собственных колебаний молекул воды. Ионы образуются путем полевой неравновесной поверхностной ионизации. Наблюдаемая полоса (вблизи одной из составных частот) имела ширину 100 cm^{-1} и была смещена относительно полосы свободной молекулы на 130 cm^{-1} . По приведенным оценкам, величина сечения поглощения излучения адсорбированными молекулами оказалась на 3–4 порядка больше, чем для свободных молекул, что характерно для поверхностных процессов.

Введение

Все известные методы спектроскопии поверхности с целью классификации были разделены Р. Уиллисом по физической природе возбуждающего излучения (зонда): электроны, фотоны, нейтральные частицы [1]. Дополнительно к этому можно ввести классификацию по физической природе отклика системы: фотоны, электроны, нейтралы, ионы. Предлагаемая в данной работе методика колебательной спектроскопии поверхности использует в качестве зонда ИК фотоны, а в качестве отклика — десорбируемые ионы.

К этому же классу (фотоны, ионы) в спектроскопии поверхности (но не колебательной) относятся методики фотоионизационной микроскопии [2] и фотодиссоциативной поверхностной ионизации [3]. Отметим, что мы рассматриваем здесь только методики с резонансным поглощением света. В первой из перечисленных методик лазерное излучение возбуждает в адсорбированных молекулах электронные переходы, приводящие (как правило, при многофотонном поглощении) к ионизации молекул или их фрагментов. Во второй методике свет видимого диапазона увеличивает гетерогенную диссоциацию щелочно-галоидных солей с выходом щелочных металлов, ионизирующихся на поверхности.

Особенности и экспериментальное исполнение методики

В обсуждаемой методике адсорбированные молекулы возбуждаются монохроматическим ИК излучением в диапазоне их собственных колебаний. Возбужденные молекулы ионизируются путем неравновесной поверхностной ионизации (НПИ), т.е. ионизации из колебательно-возбужденных состояний адсорбата [4]. Для того чтобы эти состояния не релаксировали до момента десорбции ионов, одновременно уменьшается время жизни адсорбированных ионов за счет уменьшения барьера Шоттки приложенным к поверхности электрическим полем [5]. Явление НПИ было обнаружено [6] и описано [4,7] при исследовании ионизации продуктов

гетерогенной экзотермической реакции распада молекул перекиси ацетона. Измеренные величины ионных токов радикалов, образующихся в реакции, превышали равновесные значения токов, вычисленные для них по теории поверхностной ионизации (ПИ), на 6–7 порядков. При исследовании распределения по энергии этих ионов было обнаружено, что эффективная температура этого распределения T_N превышает температуру поверхности T на $\Delta T = T_N - T \approx 500\text{--}800$. Как было показано в [4,7], 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 ИК излучением эффективность ПИ 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 τ^* . Для того чтобы частицы успевали десорбироваться в возбужденных состояниях, необходимо уменьшить время их 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 НПИ, можно уменьшить, понизив барьер Шоттки приложенным к поверхности электрическим полем так, чтобы $\tau^+ \leq \tau^*$ [7].

Таким образом, новизна предлагаемой методики заключается в установлении связи между током десорбирующихся с поверхности (при наличии сильного электрического поля) ионов и изменяющейся частотой падающего на эту поверхность излучения ИК диапазона, соответствующего собственным колебаниям адсорбированных молекул. Поскольку методика является масс-спектрометрической, то наблюдение ведется за ионным током определенной массы, который увеличивается только в том случае, когда падающее излучение возбудит в адсорбированных молекулах или их фрагментах именно те колебания, которые приведут к десорбции ионов

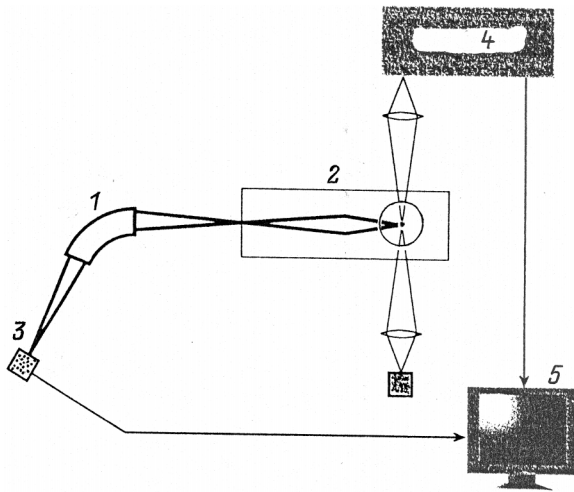


Рис. 1. Блок-схема установки: 1 — масс-спектрометр, 2 — полевой поверхностноионизационный источник ионов, 3 — вторичный электронный умножитель, 4 — монохроматор, 5 — комплекс спектральный вычислительный универсальный.

этих частиц. При этом процесс возбуждения должен быть однофотонным, чтобы моды колебаний были разделены. Таким образом, записанный спектр (т.е. зависимость ионного тока от частоты излучения) является десорбционным колебательным спектром адсорбированных молекул и их фрагментов.

На рис. 1 приведена схема установки, состоящей из спектрального вычислительного комплекса (КСВУ-23) и статического секторного масс-спектрометра с полевым поверхностно-ионизационным источником ионов. Эмиттером ионов является окисленная вольфрамовая нить диаметром 5 (или 10) μm . На коаксиальной с ней электрод подается напряжение $U = -(0.5-20)$ кВ, обеспечивающее напряженность электрического поля у эмиттера от 10^5 до $8 \cdot 10^6$ В/см в режиме гладкой нити и до 10^8 В/см при росте чешуек из окислов вольфрама [8]. Десорбируемые ионы проходят через систему электронных линз, обеспечивающих постоянную геометрию ионного пучка во всем диапазоне изменения электрических полей, а также возможность энергоанализа ионов методом задерживающего потенциала [5]. Далее ионы фокусируются на входную щель масс-спектрометра с разрешением $m/\Delta m = 200$. Перпендикулярно оси эмиттера и электронно-оптической оси эмиттер освещается монохроматическим светом с длинами волн от 1.6 до 3 μm (с помощью монохроматора МДР-23). Угол сбора ионного пучка $\pm 3^\circ$. Угол наибольшей эффективности поглощения поверхностью ИК излучения $\sim 88^\circ$ [1], что при падении излучения на цилиндрическую поверхность соответствует центральному углу в $\sim 2^\circ$.

Давление в камере по остаточным газам определялось с помощью дополнительного источника ионов с ионизацией электродами и составляло 10^{-9} мм рт.ст. Давление воды, десорбционный спектр которой исследовался, устанавливалось на уровне $1-2 \cdot 10^{-6}$ мм рт.ст.

Температура эмиттера в опытах была $\sim 350-400$ К. Ионы воды ($m/e = 18$ u) регистрировались в режиме счета импульсов. В качестве источника света использовалась лампа СИРШ-200. Запись спектра осуществлялась при развертке по оси абсцисс длин волн в диапазоне 1600–2000 нм и 2000–3000 нм с шагом 20 нм (решетка 300 штрихов/мм). На ось ординат через ЭВМ КСВУ-23 подавался сигнал с вторичного электронного умножителя масс-спектрометра.

В каждом из указанных диапазонов спектра записывался фоновый скан (без освещения эмиттера), затем скан с освещением эмиттера. Рабочим сканом была разность второго и первого сканов. Статистика в каждом диапазоне составляла 110 и 80 рабочих сканов соответственно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 2 приведен спектр ионного тока для H_2O^+ ($m/e = 18$ u) при развертке излучения по длинам волн в диапазоне от 1.6 до 2 μm . Превышение тока над среднеквадратичным отклонением значений фонового тока наблюдалось при $\lambda = 1.91-1.95$ μm . Ближайшими к этим длинам волн собственными частотами молекул воды является составные частоты $(\nu_1 + \nu_2)^{-1} = 1.91$ μm и $(\nu_2 + \nu_3)^{-1} = 1.88$ μm (кроме этих частот сюда попадает еще четвертый обертоном $(4\nu_2)^{-1} = 1.63$ μm , но вероятность возбуждения его очень мала). Здесь использованы обозначения для нормальных параллельных колебаний: скелетного $(\nu_1)^{-1} = 2.73$ μm , деформационного $(\nu_2)^{-1} = 6.27$ μm и перпендикулярного скелетного колебания $(\nu_3)^{-1} = 2.66$ μm [9].

Колебания составной частоты $(\nu_2 + \nu_3)$, так же как и основной ν_3 , на поверхности не возбуждаются в

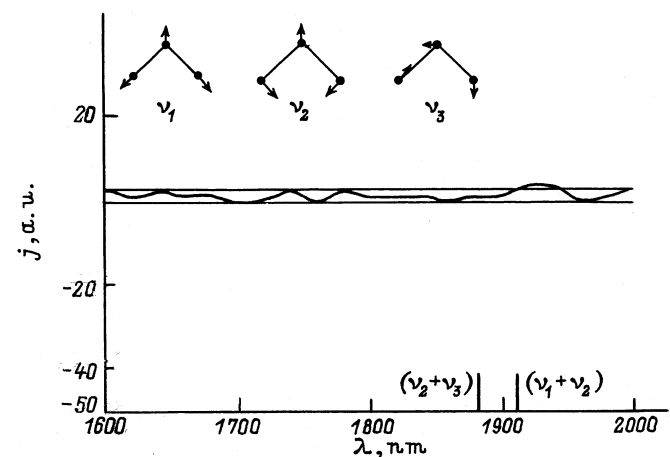


Рис. 2. Зависимость тока j десорбирующихся ионов H_2O^+ от длины волны λ падающего на поверхность излучения: горизонтальные линии — средняя квадратическая погрешность; ν_1, ν_2, ν_3 — смещения атомов при нормальных колебаниях молекулы воды; $(\nu_2 + \nu_3), (\nu_1 + \nu_2)$ — положение составных частот на оси абсцисс.

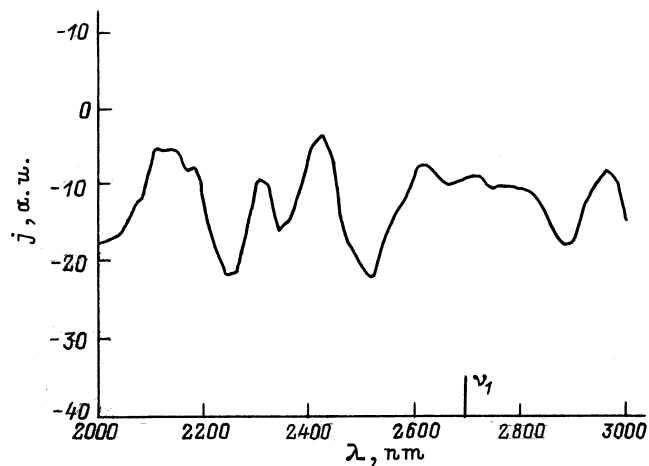


Рис. 3. Зависимость тока j десорбирующихся ионов H_2O^+ от длины волны λ : горизонталь — средняя линия шумовой дорожки, ν_1 — положение частоты скелетного колебания на оси абсцисс.

случае, если ось симметрии адсорбированной молекулы воды расположена перпендикулярно поверхности (такое положение молекул, особенно в электрическом поле, наиболее вероятно). Диполи, расположенные параллельно поверхности, не возбуждаются, поскольку соответствующий компонент в падающем на металлическую поверхность излучении равен нулю [1]. Таким образом, наблюдающуюся полосу можно отнести к колебаниям составной частоты $(\nu_1 + \nu_2)$. Ширина полосы в десорбционном 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 [10]. Смещение полосы поглощения в область больших длин волн на $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$ свидетельствует о наличии химического сдвига, перекрывающего дипольное взаимодействие адсорбированных молекул [1].

Несколько слов о возможном проявлении полосы скелетных колебаний ν_1 . При анализе спектров в диапазоне $2\text{--}3 \mu\text{m}$ не было обнаружено статистически достоверных всплесков ионного тока. Тем не менее наблюдалось изменение формы шумовой дорожки, в частности уменьшение числа переходов шумовой линии через нуль в $2\text{--}3$ раза в районе $\lambda = 2.7 \mu\text{m}$ (рис. 3). Учитывая, что полоса, соответствующая частоте ν_1 , менее интенсивна, чем полоса для ν_2 [11], можно надеяться, что при увеличении интенсивности облучения полоса ν_1 проявится в статистически значимом виде.

Выведем теперь выражение для изменения ионного тока НПИ при поглощении ИК-излучения адсорбированными молекулами с целью оценки сечения поглощения излучения адсорбированными молекулами $-\sigma$.

Рассмотрим случай трудноионизируемых частиц, для которых степень поверхностной ионизации α равна

$$\alpha = \frac{g_+}{g_0} \ll 1.$$

Тогда равновесный ток j ПИ (ток сканов без освещения эмиттера) определится выражением [12]

$$j \approx eg\alpha = egA \exp \frac{e(\varphi + \sqrt{eF} - V)}{kT},$$

где k — постоянная Больцмана; g — поток частиц на поверхность, который при $\alpha \ll 1$ практически равен g_0 ; g_+ и g_0 — потоки ионов и нейтралей с поверхности (в стационарном режиме $g = g_0 + g_+$); e — заряд электрона; A — отношение статсумм ионного и нейтрального состояний частиц; $e\varphi$ — работа выхода поверхности; F — напряженность электрического поля у поверхности; V — потенциал ионизации частиц.

Поток g определяет концентрацию N частиц на поверхности и связан с N через времена жизни нейтрального и ионного компонентов [12]

$$g = N \left(\frac{1}{\tau_+} + \frac{1}{\tau_0} \right).$$

При наличии сильного электрического поля $\tau_+ \ll \tau_0$, поэтому

$$g = \frac{N}{\tau_+}. \quad (1)$$

При освещении поверхности некоторая часть адсорбированных частиц перейдет в колебательно-возбужденное состояние и десорбируется в виде ионов, ток которых будет определяться степенью НПИ (α_N) [7]

$$\Delta j \approx e\Delta g\alpha_N = e\Delta gA_N \exp \frac{e(\varphi + \sqrt{eF} - V)}{kT_N},$$

где A_N — отношение статсумм ионного и нейтрального состояний возбужденной частицы, заселенность которых определяется неравновесной температурой T_N .

Еще раз отметим, что T_N является эффективной температурой, характеризующей квазимаквелловское распределение ионов по начальным скоростям поступательного движения, и при колебательном возбуждении адсорбированных частиц превышает температуру поверхности T на величину ΔT .

Величина потока возбужденных частиц Δg пропорциональна концентрации частиц N , интенсивности излучения I и величине сечения процесса σ

$$\Delta g = NI\sigma,$$

где $I = P/Sh\nu$; $h\nu$ — энергия квантов света; P — мощность излучения; S — площадь поверхности, освещаемая светом и попадающая в апертуру масс-спектрометра.

Тогда отношение Δj к j с учетом (1) запишется в виде

$$\frac{\Delta j}{j} = \frac{\Delta g}{g} \times \frac{\alpha_N}{\alpha} = I\sigma\tau_+ \times \exp \left[\frac{e(\varphi + \sqrt{eF} - V)}{kT_N} \left(-\frac{\Delta T}{T} \right) \right]. \quad (2)$$

Отношение A_N/A , которое должно было бы войти в (2), опускаем из-за близости его к единице. Действительно, поскольку возбуждаются колебательные уровни молекул, рассмотрим только множители колебательных статсумм

$$\frac{A_N}{A} \approx \frac{\theta_N^+}{\theta_N^0} \times \frac{\theta^0}{\theta^+},$$

где θ^0 , θ_N^0 и θ^+ , θ_N^+ — колебательные статсуммы в основном и в возбужденном состояниях для нейтралей и ионов соответственно.

При низких температурах отношение θ^0/θ_N^0 можно представить в виде

$$\frac{\theta^0}{\theta_N^0} = \frac{\prod_{i=1}^{3n-6} (1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT_N}})}{\prod_{i=1}^{3n-6} (1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}})} \approx \frac{\prod_{i=1}^{3n-6} \frac{h\nu_i}{kT_N}}{\prod_{i=1}^{3n-6} \frac{h\nu_i}{kT}} = \left(\frac{T}{T_N}\right)^{3n-6},$$

где n — число атомов в молекуле, h — постоянная Планка.

Для θ_N^+/θ^+ получим обратное выражение, поэтому $A_N/A \approx 1$. Отметим еще, что в (2) входит τ^+ по той причине, что, как уже отмечалось, выполняется условие $\tau^+ \leq \tau^*$. К сожалению, не все из экспериментально измеряемых величин, входящих в (2), были определены в наших опытах. Так, мы не смогли измерить величину ΔT методом задержки из-за малых значений тока Δj . Потенциал ионизации молекул воды определялся из таблиц [13] $eV = 12.6$ eV.

По значению равновесного тока j была оценена величина F ($\sim 10^8$ V/cm). Величина φ определялась по температурным зависимостям тока ионов висмута [14] и равна $e\varphi = 6.7 \pm 0.05$ eV. Интенсивность излучения ($I \approx 10^{18}$ ph/cm² · s) оценивалась исходя из электрической мощности излучателя, его температуры с поправкой на спектр излучения черного тела и с учетом относительного отверстия монохроматора. Величину τ^+ можно оценить, учитывая следующее обстоятельство: экспериментальный факт максвеллизации распределения возбужденных ионов по скоростям поступательного движения [6] говорит о том, что при ионизации возбужденных молекул мы имеем дело не с вертикальными переходами, а с адиабатическими. Другими словами, после поглощения кванта ИК излучения и последующей ионизации успевает произойти стохатизация поглощенной частицей энергии по степеням ее свободы, в том числе поступательной. Для реализации последнего ионы должны совершить хотя бы несколько колебаний. Тогда τ^+ не может быть меньше 10^{-12} – 10^{-13} с.

За значение Δj была взята величина превышения тока над среднеквадратичным отклонением от среднего значения тока в рабочем скане. Таким образом, считалось, что разброс значений тока j в целом соответствует нормальному распределению, а отклонение величин тока от этого распределения на уровне доверительной вероятности 0.67 определяется систематическим фактором, в нашем

случае проявлением колебательного возбуждения ионов. Величина экспоненты в (2) была оценена в пределах изменения $\Delta T \approx 10$ –50. При этих допущениях и экспериментальном значении $\Delta j/j \approx 10^{-3}$ величина сечения процесса, вычисленная по (2), меняется в диапазоне 10^{-11} – 10^{-12} см². Столь высокие значения сечений σ при различных процессах для адсорбированных молекул по сравнению с соответствующими сечениями для газовой фазы уже отмечались в нескольких экспериментальных работах [3,15], но пока не имеют теоретического объяснения.

Выводы

Итак, результаты, полученные с помощью новой методики полевой фотодесорбционной ИК спектроскопии, позволяют сделать следующие выводы: 1) молекулы воды при возбуждении параллельных колебаний с наибольшей вероятностью десорбируются с поверхности твердого тела, совершая деформационные колебания; 2) молекулы воды адсорбированы на поверхности атомами кислорода; это следует из близости частот деформационных колебаний адсорбированной и свободной молекулы: эти частоты определяются движением атомов водорода навстречу друг другу, которое остается свободным при адсорбции молекулы атомом кислорода; 3) ось симметрии молекулы расположена перпендикулярно поверхности, что следует из отсутствия полос поглощения с перпендикулярными колебаниями ν_3 .

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

Список литературы

- [1] Колебательная спектроскопия адсорбатов. М. Мир, 1984. 246 с.
- [2] Летохов В.С. Лазерная фотоионизационная спектроскопия. М.: Наука, 1987. 318 с.
- [3] Зандберг Э.Я., Кнатько М.В., Палеев В.И. и др. // Изв. РАН. Сер. Физ. 1992. Т. 56. № 8. С. 21–27.
- [4] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1988. Т. 14. Вып. 15. С. 1359–1363.
- [5] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // ЖТФ. 1990. Т. 60. Вып. 2. С. 154–158.
- [6] Бакулина И.Н., Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. и др. // Письма в ЖТФ. 1975. Т. 1. Вып. 4. С. 170–173.
- [7] Блашенко Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 24. С. 15–19.
- [8] Beskey H.D. Principles of Field Ionizations and Field Desorption Mass-spectrometry. Pergamon Press, 1977. Vol. 61. 335 p.
- [9] Грибов Л.А. Введение в молекулярную спектроскопию. М.: Наука, 1976. 399 с.
- [10] Бобович Я.С. // УФН. 1992. Т. 162. № 6. С. 81–127.
- [11] Герцберг Г. Колебательные и вращательные спектры многоатомных молекул. М.: ИЛ, 1949. 647 с.

- [12] Зандберг Э.Я., Ионов Н.И. Поверхностная ионизация. М.: Наука, 1969. 432 с.
- [13] Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. 351 с.
- [14] Блаженков Н.М., Лаврентьев Г.Я. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 4. С. 72–76.
- [15] Dixon-Warren St.Y., Harrison I., Reggett K. et al. // Y. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. N 6. P. 4092–4093.