

Г. Д. ТАНЦЫРЕВ, Е. Н. НИКОЛАЕВ

**О ДВУХ МЕХАНИЗМАХ ОБРАЗОВАНИЯ КЛАСТЕРОВ ВОДЫ
ПРИ ИОННОЙ БОМБАРДИРОВКЕ ПЛЕНКИ ЛЬДА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 21 II 1972)

Как уже сообщалось (¹), при ионной бомбардировке пленок сильно полярных веществ (воды, амиака, метилового и этилового спиртов), замороженных на металлическую подложку, с их поверхности эмитируются ионные кластеры типа $H^+(M)_n$, где M — молекула исследуемого вещества. С целью выяснения механизма образования и эмиссии таких частиц было проведено подробное масс-спектрометрическое исследование эмиссии кластеров $H^+(M)_n$ при бомбардировке пленок замороженной воды ионами Ag^+ с энергией 2 кэВ. Подвергаемые бомбардировке пленки готовились путем намораживания паров воды на никелевую мишень, охлажденную до температуры жидкого азота.

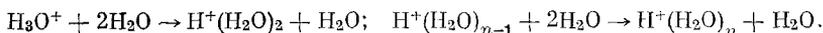
В таких условиях, как показано в работе (²), образуется поликристаллическая пленка льда. Толщинаготавливаемых пленок не измерялась, но предполагалось, что при фиксированном токе бомбардирующих ионов она тем больше, чем выше давление паров воды у поверхности мишени. Величина этого давления менялась в пределах от 10^{-7} до 10^{-5} тор. Типичный масс-спектр вторичных ионов, образующихся при бомбардировке пленок, состоит в основном из пиков, соответствующих ионам $H^+(H_2O)_n$ с n от 1 до 40, кроме того со значительными интенсивностями в спектре присутствуют пики OH^+ и H_2O^+ (¹).

Была снята зависимость интенсивности различных пиков этого масс-спектра от величины тока бомбардирующих ионов. Для всех пиков она оказалась линейной. Методом задерживающего потенциала были измерены начальные кинетические энергии образующихся ионов. Оказалось, что ионы OH^+ , H_2O^+ и H_3O^+ имеют довольно большую начальную кинетическую энергию, достигающую 20 эВ. Начальная энергия остальных ионов меньше 1 эВ.

Исходя из этих данных, образование наблюдаемых ионов можно объяснить следующим образом. При ударе бомбардирующего иона в месте удара образуется сильно разогретый участок поверхности, который существует некоторое время. В пользу этого предположения говорит то обстоятельство, что коэффициент распыления молекул воды с пленки, оцененный нами из данных о времени существования пленки при фиксированных давлениях воды над мишенью и величине тока первичных ионов, превышает 10^3 молекул на ион, что можно объяснить только механизмом термического распыления, т. е. возникновением «горячего пятна». Наряду с таким локальным разогревом в момент удара происходит ионизация молекул воды с образованием ионов H_2O^+ , OH^+ , H^+ . Часть образующихся ионов может покидать пятно, не испытав никаких превращений. Их кинетическая энергия при этом может быть значительной, так как они получают большие импульсы от бомбардирующих ионов в момент образования. Другая часть ионов, вступая в ионно-молекулярные реакции типа:



преобразуется в H_3O^+ (³, ⁴). Кроме того, ионы H_3O^+ могут образовываться в результате соударений «горячих» молекул воды по реакции $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Таким образом, основным продуктом первичных актов взаимодействия бомбардирующих ионов с молекулами воды являются ионы H_3O^+ . Эти ионы могут покидать «горячее пятно», имея большие кинетические энергии. Если же они остаются в пятне, то вследствие большой плотности окружающего газа они сольватируются, т. е. вступают в реакции



Размер образующихся таким образом кластеров будет зависеть от плотности и температуры воды в той точке пятна, где они в данный момент на-

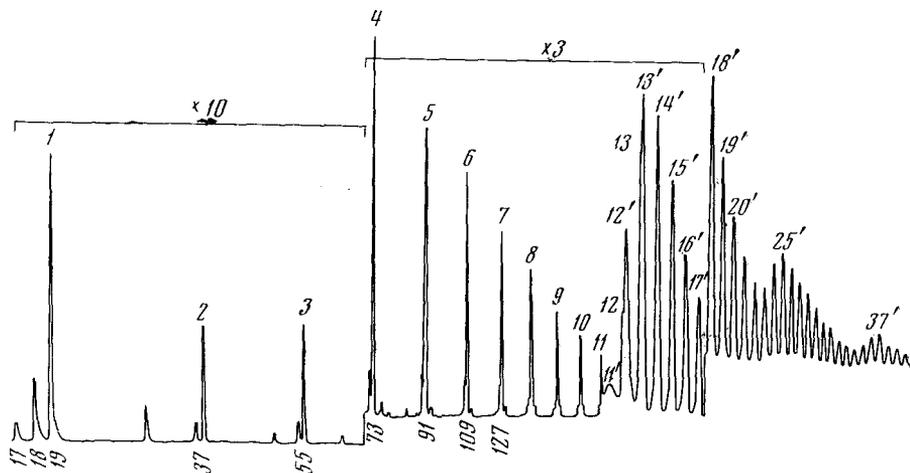


Рис. 1. Масс-спектр вторичных ионов, образующихся при бомбардировке пленок льда ионами Ag^+ с энергией 2 кэв. Здесь и на рис. 2 цифрами обозначено количество сольватированных молекул воды

ходятся. Эти плотности и температуры меняются со временем, т. е. происходит остывание пятна и, следовательно, размер покидающего пятна кластера будет определяться временем его пребывания в пятне. Если же ион проникает достаточно глубоко в кристалл, то он, не успев испариться за время жизни пятна, «замораживается». Такие «замороженные» ионы и образуют на пленке поверхностный заряд.

При увеличении тока бомбардирующих ионов масс-спектр вторичных ионов меняется. В области больших масс появляются широкие пики. Масс-спектр такого типа показан на рис. 1. Максимум первого широкого пика 11 лежит между пиками с номерами 11 и 12, максимум 12' пика лежит уже ближе к левому соседнему пику с номером 12. Положение максимумов 13' и 13 пиков почти совпадают. Далее вообще невозможно отделить узкие пики от широких. При дальнейшем увеличении первичного тока льда наблюдаются следующие изменения в этой области масс-спектра: доля ионов, соответствующих широким пикам, возрастает и их ширина увеличивается. Зависимость интенсивности широких пиков от величины тока бомбардирующих ионов оказалась квадратичной.

Такое поведение спектров позволяет сделать предположение, что ионы, дающие широкие пики в спектре, являются результатом взаимодействия бомбардирующих ионов с поверхностными зарядами. Для доказательства этого предположения были выполнены эксперименты по нейтрализации положительного поверхностного заряда электронами. С этой целью над поверхностью мишени помещали катод, который находился при потен-

циале на несколько вольт более отрицательном, чем мишень. Часть электронов, эмитируемая катодом, попала на мишень и нейтрализовала поверхностный заряд. Оказалось, что при включении катода широкие пики в масс-спектре полностью исчезали. Получаемый в этих условиях масс-спектр приведен на рис. 2. Так как потенциалы заряженных участков более положительны, чем потенциалы металлической подложки, то ионы, эмитируемые с этих участков, должны обладать большей кинетической энергией. Измерение кинетической энергии ионов, образующих

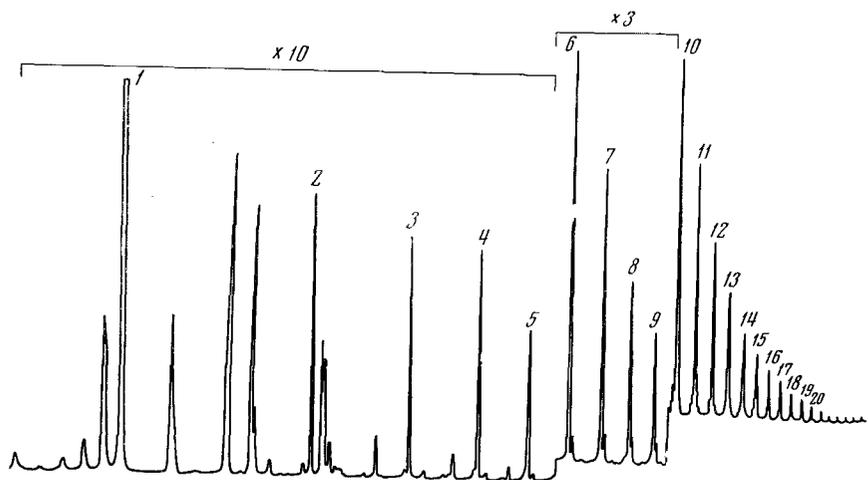


Рис. 2. Масс-спектр вторичных ионов с толстых пленок замороженной воды при нейтрализации поверхностного заряда электронным пучком

широкие пики, методом задерживающего потенциала показали, что они действительно имеют большую избыточную энергию, причем величина ее тем больше, чем меньше номер пика. По положению максимумов широких пиков в спектре и энергии ионов, соответствующих этим максимумам, были определены их массы. Оказалось, что массы ионов, дающих широкие пики, совпадают с массами ионов, образующих ближайшие слева узкие пики, т. е. за широкие пики ответственны кластеры того же типа $H^+(H_2O)_n$, что и за узкие, только с большими кинетическими энергиями.

Исходя из приведенных экспериментальных данных, эмиссия кластеров, соответствующих широким пикам, может быть объяснена следующим образом. При ионной бомбардировке некоторые участки пленки заряжаются и в этих местах возникают сильные локальные электрические поля. Эти поля, действуя на создающие их заряды (носителями которых, как известно, являются в основном ионы H_3O^+), могут вырывать эти заряды. Такая полевая эмиссия облегчается разогревом окружения выдираемого иона за счет энергии, выделяющейся при ударе бомбардирующих частиц. Ясно, что выдираемый таким образом ион будет тащить за собой сольватную оболочку некоторой величины, так как энергия связи с ионом ближайших к нему молекул воды в сольватной оболочке значительно выше энергии связи между молекулами воды в кристалле.

Посмотрим, какие закономерности такой эмиссии можно ожидать, исходя из следующей физической модели. Предположим, что с поверхности кристаллика льда при некоторой температуре T происходит вырывание кластера радиуса R , причем отрыв осуществляется по полусфере того же радиуса. Работа по вырыванию кластера складывается из двух частей. Первая часть идет на образование двух новых поверхностей при разрыве, а вторая — на преодоление силы электростатического притяжения заряда к остающемуся полупространству с лункой. В связи с тем, что с увеличе-

нием радиуса первая часть увеличивается, а вторая убывает, то существует экстремальный радиус, при котором полная работа минимальна. Требуется найти этот экстремальный радиус. Для его определения предположим, во-первых, что мы имеем дело со столь малыми радиусами, что молекулы воды, окружающие ион, ориентированы его полем, так как их дипольные моменты направлены к иону; во-вторых, предположим, что энергия, требующаяся для образования двух новых поверхностей, не зависит от радиуса, т. е. характеризующий ее коэффициент поверхностного натяжения является функцией только температуры (зависимость от кривизны здесь не играет роли, так как образуются поверхности одна с отрицательной, другая — с положительной кривизной). При этих предположениях разность работ отрыва кластеров с радиусами R и $R + dR$ равна

$$[4\pi(R + dR)^3 - 4\pi R^3] \eta(T) - n \left[\frac{2}{3} \pi (R + dR)^3 - \frac{2}{3} \pi R^3 \right] \frac{\mu e}{R^2}, \quad (1)$$

где n — число молекул воды в единице объема льда; $\eta(T)$ — коэффициент поверхностного натяжения сильно поляризованного льда при температуре T ; μ — дипольный момент воды; $\mu e / R^2$ — энергия электростатического взаимодействия молекулы воды с ионом.

Для экстремального радиуса эта разность равна нулю. Из этого условия находим, что

$$R_{\text{экт}} = n\mu e / 4\eta(T). \quad (2)$$

Рассмотрим разницу в работах по отрыву кластера по экстремальным радиусам при разных температурах поверхности. Пусть $T_1 > T_2$, тогда из (2) следует, что $R_1 > R_2$, так как входящая в эту формулу $\eta(T)$ убывает с ростом T .

Величина разницы определяется выражением $4\pi R_1^2 \eta_1 - 4\pi R_2^2 \eta_2 - n2\pi \bar{R}^2 (R_1 - R_2) \mu e / \bar{R}^2$, где индекс 1 соответствует величинам при температуре T_1 , а 2 — при температуре T_2 ; $\bar{R} = (R_1 + R_2) / 2$. Подставляя η_1 и η_2 , выраженные по формуле (2) через R_1 и R_2 соответственно, получаем $-\pi(R_1 - R_2)n\mu e$. Эта величина меньше нуля, т. е. с увеличением температуры поверхности уменьшается минимальная работа, требуемая для вырывания кластера, а в связи с тем, что в нашем случае вырывание осуществляется полем, то при большей температуре требуется меньшее поле.

Спящие в различных местах «замороженные» ионы будут эмитироваться при разогреве их окружения бомбардирующими ионами, как только будет достигаться температура, соответствующая электрическому полю. Из выражения (2) следует, что чем больше действующее на ион поле, тем при более низкой температуре происходит эмиссия и с тем меньшим радиусом сольватной оболочки будет выдран ион. Из формулы (2), кроме того, следует, что радиус не может быть меньше $R_{\text{min}} = n\mu e / 4\eta(T_0)$, где T_0 — температура жидкого азота, до которой охлаждена мишень. Тот факт, что размер кластера определяется величиной выдирающего электрического поля, объясняет установленные нами закономерности в избыточных кинетических энергиях тяжелых кластеров.

Таким образом, предложенный механизм качественно объясняет все обнаруженные закономерности в спектре широких пиков.

Интересно отметить, что интенсивность эмитируемых по такому механизму кластеров является периодической функцией их массы. Можно видеть (рис. 1), что имеются максимумы в интенсивностях пиков, соответствующих ионам $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{12}$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{24}$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_{36}$. Наблюдаемая периодичность отражает, по-видимому, структуру таких образований.

Институт химической физики

Академии наук СССР

Москва

Поступило

3 II 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Д. Танцыврев, Е. Н. Николаев, Письма ЖЭТФ, 13, 473 (1971).
² D. Lisgarten, *Phil. Mag.*, 3, 1306 (1958). ³ В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, *ЖФХ*, 34, 2709 (1960). ⁴ A. G. Harrison, J. J. Muher, J. C. Thynne, In: *Ion — Molecule Reactions in the Gas Phase*, Washington, 1966.