

ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛ KI НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

Азриель В.М.¹, Акимов В.М.², Колесникова Л.И.³, Русин Л.Ю.⁴, Севрюк М.Б.⁵,
Хмельницкий Р.А.⁶ Email: Azriel1144@scientifictext.ru

¹Азриель Владимир Михайлович — доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

²Акимов Вячеслав Михайлович — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

³Колесникова Любовь Ивановна — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;

⁴Русин Лев Юрьевич — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник;

⁵Севрюк Михаил Борисович — доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник,
лаборатория динамики элементарных процессов,

Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук;

⁶Хмельницкий Роман Абрамович — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник,
Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
г. Москва

Аннотация: рассеяние ионов K^+ и I при поверхностно-индуцированной диссоциации на графите молекул KI исследовано с использованием техники молекулярных пучков. Угловые и энергетические распределения положительных и отрицательных ионов были измерены времяпролетным детектором с энергоанализатором с задерживающим полем. Энергия пучка KI изменялась от 4 эВ до 12 эВ, и температура поверхности была в условиях эксперимента от 300K до 650K. Наблюдаемые угловые распределения ионов K^+ имели максимум при углах рассеяния меньших зеркального отражения, в отличие от распределения ионов I , где максимум распределения смещен к большим углам. Энергетические распределения положительных и отрицательных ионов оказались примерно идентичными, что свидетельствует в пользу так называемого “shattering” механизма диссоциации.

Ключевые слова: диссоциация, ион, молекула, графит.

DISSOCIATIVE IONIZATION OF MOLECULES KI ON GRAPHITE SURFACE

Azriel V.M.¹, Akimov V.M.², Kolesnikova L.I.³, Rusin L.Yu.⁴, Sevryuk M.B.⁵,
Khmelnitsky R.A.⁶

¹Azriel Vladimir Mikhailovich — Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher;

²Akimov Vyacheslav Mikhailovich — Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher;

³Kolesnikova Lyubov' Ivanovna — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Leading Researcher;

⁴Rusin Lev Yur'evich — Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Principal Researcher;

⁵Sevryuk Mikhail Borisovich — Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Principal Researcher,
LABORATORY FOR DYNAMICS OF ELEMENTARY PROCESSES, V.L. TAL'ROZE INSTITUTE OF ENERGY PROBLEMS
OF CHEMICAL PHYSICS OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES;

⁶Khmelnitsky Roman Abramovich — Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher,
P.N. LEBEDEV PHYSICAL INSTITUTE OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES,
MOSCOW

Abstract: the scattering of the K^+ and I ions at surface-induced dissociation (SID) of molecules KI on graphite has been studied using a molecular beam technique. The angular and energy distributions of positive and negative ions were measured using “time of flight” detector with retarding field energy analyzer. The energy of KI beam has been changed from 4 eV to 12 eV and surface temperature at experimental conditions was from 300K to 650K. Observed angular distributions of K^+ ions has a peak at a smaller scattering angle in compare to reflecting one, unlike to the I ions angular distribution, where the maximum is shifted to larger angles. Energy distributions of positive and negative ions were almost identical, that can be a proof of validity so-called “shattering” dissociations mechanism.

Keywords: dissociation, ion, molecule, graphite.

УДК 533.59+533.72+533.73

Введение

Диссоциация молекулярных ионов на поверхности твердого тела (от англ. surface-induced dissociation, SID) впервые была исследована в 1975 г. [1], и с тех пор были выполнены многочисленные экспериментальные и теоретические работы, мотивацией к которым послужили потребности микроэлектроники, модификации поверхностей, масс-спектрометрии, а также более глубокого понимания физико-химических процессов, происходящих на поверхности твердого тела при взаимодействии его с различными частицами.

В SID часть кинетической энергии комплексного иона или молекулы, сталкивающейся с поверхностью, превращается в энергию колебательного возбуждения, которая может привести к диссоциации с образованием фрагментарных ионов. Полагают, что два механизма ответственны за детали процесса диссоциации – это так называемый “shattering” механизм и “non-shattering” механизм [2]. В первом случае, на основании RRKM (Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus) модели, комплексные ионы активируются при столкновении с поверхностью, а затем диссоциируют на исходящей траектории. Продукты при этом имеют одинаковые скорости. Во втором случае фрагментация происходит при столкновении с поверхностью на временной шкале 10^{-14} – 10^{-13} с., и продукты обладают одинаковой энергией. Выяснение этих механизмов, а также влияние природы снаряда, состояния поверхности, кинематических и динамических факторов при столкновении на процессы SID составляют основную задачу экспериментаторов и теоретиков в этой области.

Исследования SID нейтральных молекул на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) в диапазоне энергий от единиц до десятков электронвольт, важных с химической точки зрения, были не столь многочисленны, как для ионных комплексов, вследствие ограниченности такого рода тяжелых молекул, которые надо разогнать до энергии несколько электрон-вольт. Как правило, для этих целей используют примесные сопловые молекулярные пучки [3], где поступательная энергия определяется составом смеси и температурой сопла. Достижимая энергия разгоняемых тяжелых частиц тем больше, чем больше отношение их массы к массе легкого газа-носителя. Ориентировочно можно считать, что при приемлемой температуре сопла, например 1000°C , для получения энергии 10 эВ молекуле надо иметь молекулярный вес не меньше 100 а.е. при газе-носителе водороде. Нам известны только две публикации, где приведены результаты исследования SID для двухатомных молекул I_2 на поверхности MgO и сапфира [4, 5].

В настоящей работе мы сообщаем о результатах SID молекулы KI на поверхности пиролитического графита в диапазоне энергий 4–12 эВ. Представлены угловые и энергетические распределения ионов калия и йода, и зависимость эффективности диссоциации от температуры поверхности образца. Обсуждение динамических и кинематических особенностей этого процесса, включая вопросы перераспределения энергии при столкновении и влияние массы взаимодействующих партнеров на процесс, будет дано в отдельной публикации.

Эксперимент

Схема эксперимента представлена на рисунке 1. Базовая конструкция установки подробно описана в [6], и здесь мы приводим лишь краткое описание известных устройств, необходимое для понимания метода измерений, вместе с более подробным описанием модернизированных и вновь разработанных устройств и методик для решения новых задач.

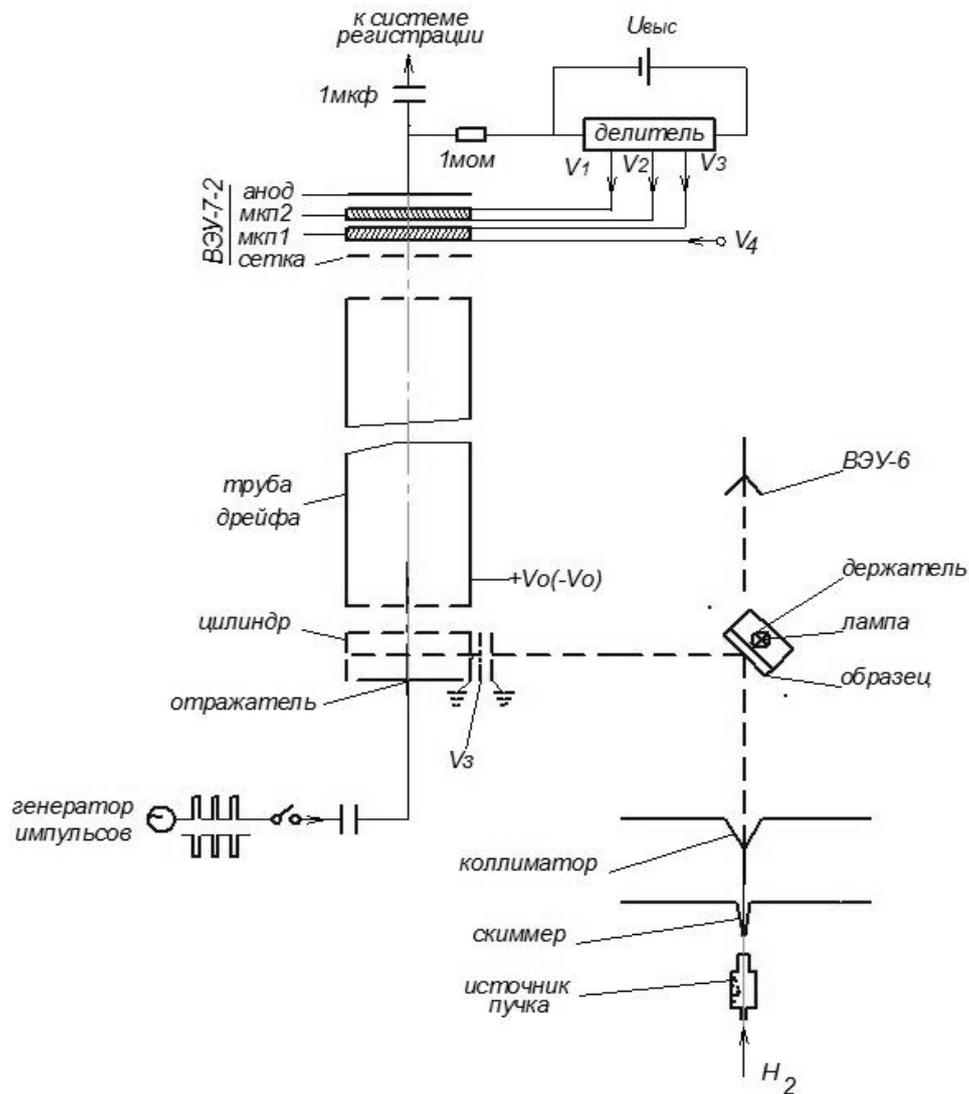


Рис. 1. Схема эксперимента

Установка состояла из трех вакуумных камер с дифференциальной откачкой. Первые две служили для формирования молекулярного пучка KI, а в третьей были смонтированы образец и измерительные и анализирующие устройства. Источник пучка представлял двухкамерную печь с соплом диаметром 60 мкм. Камеры печи нагревались независимо, нагрев первой обеспечивал давление пара соли $\sim 0,1$ мм рт. ст., температура второй камеры была всегда выше температуры первой для устранения конденсации молекул KI в сопле, и в условиях эксперимента составляла 1000К. Пучок формировался прогреваемым скиммером и коллиматором. Для достижения необходимой энергии пучка молекулы соли ускорялись при истечении из сопла в смеси с газом-носителем водородом при давлении от 1 до 5 атм. Это обеспечивало величину поступательной энергии молекул пучка от 5 до 12 эВ. Скорость пучка измерялась времяпролетным спектрометром, устройство, параметры и детали которого приведены в [6]. Пучок направлялся на образец из ВОПГ, в котором графитовые кристаллиты размерами десятки микрон ориентированы с угловым отклонением с-оси от нормали к плоскости образца меньше 1 градуса. Размеры образца составляли 10 x 16 x 3 мм, а рассеянные ионы K^+ и I^- регистрировались детектором, на входе которого был смонтирован электростатический энергоанализатор. Он состоял из трех диафрагм с потенциалом земли на крайних и с задерживающим ионы потенциалом на среднем электроде. Зависимость ионного тока, который регистрируется тем или иным способом после энергоанализатора от потенциала среднего электрода позволяет записать так называемые кривые задержки, дифференцирование которых приводит нас к распределению по энергии исследуемых ионов. После анализатора ионы попадают в заземленный цилиндр, откуда отражателем направляются в трубу дрейфа и на выходе регистрируются умножителем ВЭУ 7-2 с двумя шевронными микроканальными пластинами. Образец был установлен на держателе, который управлялся манипулятором и в процессе эксперимента мог поворачиваться относительно вертикальной оси, проходящей через точку пересечения

пучка с образцом. Углы падения пучка молекул и отражения ионов измерялись относительно нормали к поверхности, и при указанной на рисунке геометрии их сумма всегда была равна 90° . Помимо поворота образец можно было смещать с оси падающего пучка для измерения его параметров детектором (умножитель ВЭУ-6), расположенным за образцом на линии пучка. Образец нагревался до 700К за счет излучения кварцевой галогеновой лампы мощностью 35 ватт, лампа была помещена внутри держателя, к наружной поверхности которого прикреплялся образец с помощью никелевой фольги. Две термопары, одна на поверхности держателя, а другая на торце графита контролировали температуру образца и держателя. Нагрев образца с помощью кварцевой лампы имеет то преимущество, что устраняет полностью фоновые ионы и электроны, которые неизбежно возникают при работе открытых резистивных нагревателей.

Результаты и обсуждения

На рисунке 2 приведена зависимость интенсивности ионов калия при диссоциации молекул соли на поверхности графита от температуры поверхности образца при энергии пучка молекул KI, равной 11,4 эВ. Видно, что при комнатной температуре диссоциация отсутствует, затем наблюдается пороговый рост сигнала при температуре 130–170°C, и дальше в исследованном интервале температур сигнал меняется мало. Полученная зависимость дает практические рекомендации для установления нижней границы температуры образца для исследования данного процесса SID. Что же касается причин порогового поведения, возможно связанного с десорбцией молекул пучка, то это требует дополнительных исследований, так как на первый взгляд представляется маловероятным существование адсорбции при энергии пучка в несколько электрон-вольт.

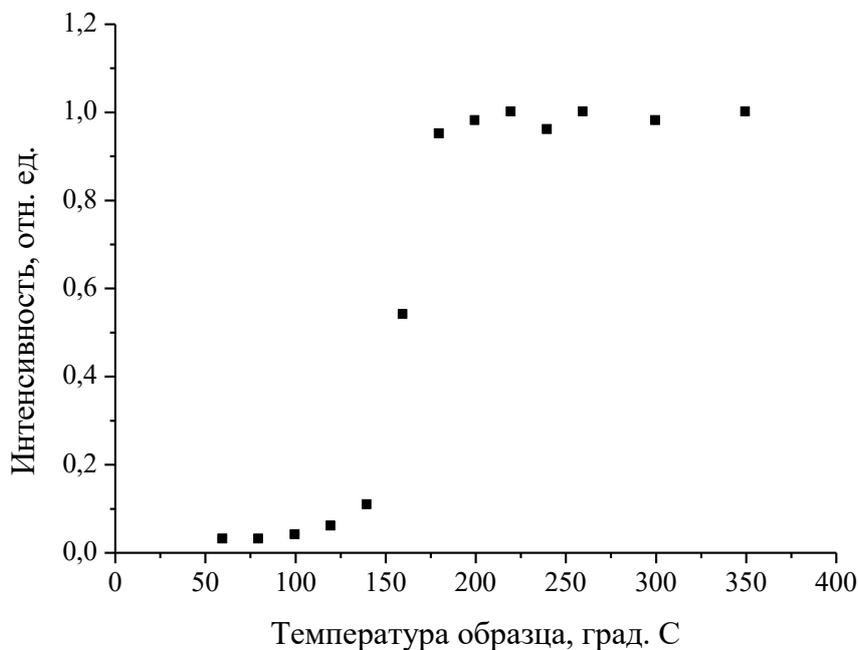


Рис. 2. Зависимость интенсивности ионов калия от температуры образца

На рисунке 3 приведены энергетические распределения положительных ионов K^+ и отрицательных ионов I^- , образующихся от молекул KI при рассеянии от графита при энергии пучка 11,4 эВ. Как видно, распределение для ионов I^- более широкое и более структурировано, чем для ионов калия, отражая, возможно, вклад различных каналов в диссоциацию. Однако энергия ионов K^+ и I^- является сопоставимой, что свидетельствует о диссоциации молекулы KI не в рамках статистического механизма, описываемого RRKM теорией (в этом случае ионы калия и йода имели бы равные скорости), а в рамках быстрого механизма диссоциации за время 10^{-14} – 10^{-13} с. Доля энергии, переданной при столкновении в поверхность, зависит только от отношения масс снаряда и эффективной массы поверхности, и в нашем случае с учетом энергии рассеянных ионов, энергии диссоциации иодида калия и энергии столкновения составляет около 40%.

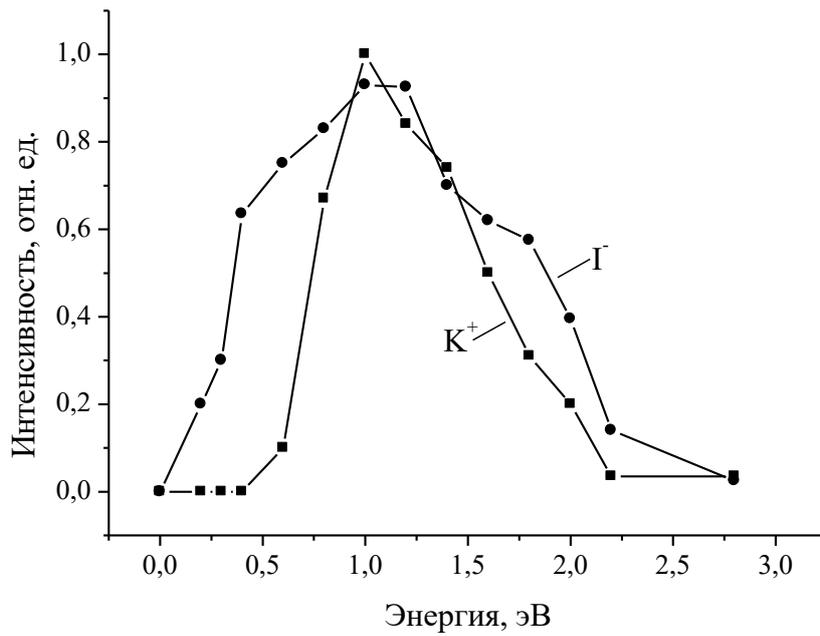


Рис. 3. Энергетические распределения ионов калия и йода при рассеянии на поверхности графита молекул KI при энергии 11,4 эВ

На рисунке 4 приведены угловые распределения ионов K⁺ и I⁻, образующихся от пучка молекул KI, рассеянных от поверхности графита при энергии пучка 11,4 эВ и температуре поверхности 350°С. Наблюдаемые угловые распределения ионов K⁺ имели максимум при углах рассеяния, меньших зеркального отражения, в отличие от распределения ионов I⁻, где максимум распределения смещен к большему углу.

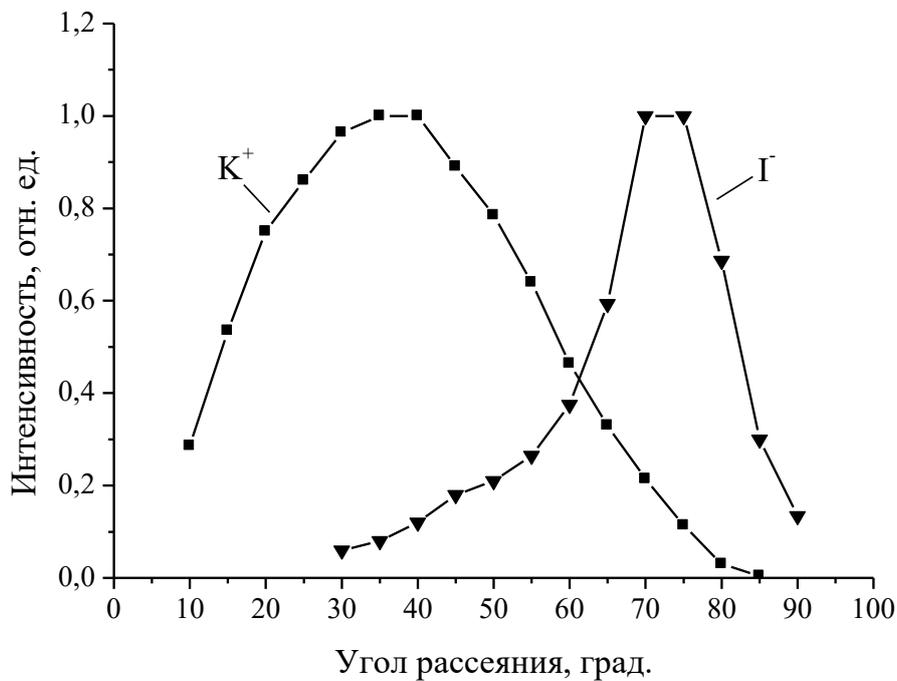


Рис. 4. Угловые распределения интенсивностей ионов K⁺ и I⁻, рассеянных от поверхности графита при энергии пучка KI, равной 11,4 эВ

Работа выполнена в рамках программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 г.

Список литературы / References

1. Cooks R.G., Terwilliger D.T., Ast T., Beynon J.H., Keough T. Surface modified mass spectrometry. // J. Am. Chem. Soc., 1975. V. 97. № 6. P.1583-1585.
2. Merouch S.O., Wang Y., Hase W.L. Direct dynamics simulations of collision- and surface-induced dissociation of N-protonated glycine. Shattering fragmentation. // J. Phys. Chem. A, 2002. V. 106.,P. 9983-9992.
3. Andersen J.B., Andres R.P., Fenn J.B. Supersonic nozzle beams. // Adv. Chem. Phys., 1966. V. 10. P. 275-317.
4. Kolodney E., Amirav A., Elber R., Gerber B. Energy transfer and dissociation in collisions of I₂ with MgO(100). // Chem. Phys. Lett., 1984. V. 111. P. 366-371.
5. Kolodney E., Amirav A. Collision induced dissociation of molecular iodine on sapphire. // J. Chem. Phys., 1983. V. 79. P. 4648-4650.
6. Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю. Функции возбуждения основных каналов ионной диссоциации при столкновении двухатомных молекул с ионной связью. CsCl + RbJ. // Хим. Физика, 1996. Т. 15. № 3. С. 3-19.