

РЕАКЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ

УДК 533.59+533.72+533.73+546.32'151+549.211

УГЛОВЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ K^+ И I^- ПРИ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ KI НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА

© 2019 г. В. М. Азриель¹, В. М. Акимов¹, Л. Ю. Русин^{1*}, М. Б. Севрюк¹

¹Институт энергетических проблем химической физики
им. В.Л. Тальрозе Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: rusin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 09.01.2019;
после доработки 13.02.2019;
принята в печать 20.02.2019

Рассеяние ионов K^+ и I^- при поверхностно-индуцированной диссоциации молекул KI на мишени из алмаза (110) исследовано с использованием техники молекулярных пучков. Угловые и энергетические распределения положительных и отрицательных ионов измерены времяпролетным детектором и энергоанализатором с задерживающим полем. Энергия пучка молекул KI составляла 12 эВ при температуре поверхности мишени 250°C. Наблюдаемые угловые распределения ионов K^+ достигали максимумов при углах рассеяния, меньших углов зеркального отражения, в отличие от распределений ионов I^- , где максимумы были смещены в сторону больших углов. Интенсивности рассеяния как тех, так и других ионов в максимуме распределений возрастали при увеличении углов падения исходного пучка. Энергетические распределения положительных и отрицательных ионов оказались идентичными, что может свидетельствовать в пользу механизма быстрой нестатистической диссоциации молекул при ударе о поверхность мишени.

Ключевые слова: диссоциация молекул, поверхность, алмаз, иодид калия, распределения ионов.

DOI: 10.1134/S0207401X19100029

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования диссоциации молекулярных ионов, индуцированной взаимодействием с поверхностью твердого тела, впервые были проведены в середине семидесятых годов [1] и с тех пор получили значительное экспериментальное и теоретическое развитие. Мотивацией для этого послужили потребности микроэлектроники, модификации поверхностей, масс-спектрометрии, а также других областей науки и техники, где поверхностно-индуцированная диссоциация (ПИД) успешно используется как метод для получения информации о внутренней структуре молекул и их взаимодействии с поверхностями. Особую роль изучение гетерогенных взаимодействий играет в кинетике химических процессов, протекающих на поверхности и отвечающих за зарождение и гибель активных центров в нейтральных и плазменных средах.

Исследования на различных поверхностях ПИД нейтральных двухатомных молекул при энергиях от единиц до десятков электрон-вольт, важных с химической точки зрения, были ограничены единичными публикациями [2–4], в отличие от изучения диссоциации ионных комплексов. В настоящей работе мы исследовали ПИД молекул KI газодина-

мического пучка на поверхности алмаза (110) при энергии пучка 12 эВ. Перераспределение поступательной энергии молекулы между энергией, переданной поверхности, и энергией, поступившей на внутренние степени свободы молекулы, может привести к разрыву связи в молекуле KI с образованием нейтральных атомов или ионов по аналогии с диссоциацией, индуцированной столкновениями в газовой фазе [5]. Эффективность процесса ПИД зависит от природы снаряда, состояния и эффективной массы поверхности и энергии взаимодействия. Измерение угловых и энергетических распределений частиц, образуемых или рассеянных на поверхности, предоставляет информацию о динамике этого взаимодействия и в первую очередь — об основном механизме превращения энергии частицы, рассеиваемой на поверхности.

Рассеяние атомов инертных газов на гладких поверхностях часто описывается с использованием концепции “плоского” потенциала взаимодействия, при этом скорость налетающей частицы после удара изменяется только в направлении, нормальном к поверхности, с неизменной тангенциальной составляющей [6]. Развитые на основе такой концепции модели, несмотря на ограничения в энергетическом диапазоне, нашли широкое при-

менение вследствие простоты аналитического описания процесса и адекватности экспериментальным данным (см., например, обзор [7]). Применимость указанного подхода для сопровождающегося диссоциативной ионизацией рассеяния молекул при энергии в несколько электрон-вольт на поверхности твердого тела в случае неоднородного потенциала не является однозначной, так как динамические особенности такого процесса должны быть иными. Это в полной мере относится к рассматриваемому взаимодействию молекул KI с поверхностью алмаза, что также послужило мотивацией данного исследования. Возможность достаточно точно измерить распределения рассеянных ионных продуктов по углу рассеяния и энергии позволяет, как уже отмечалось выше, определить тип механизма диссоциации молекулы на ионы – прямой или через промежуточный комплекс.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема эксперимента представлена на рис. 1а. В ходе исследований пучок молекул KI с известной энергией направлялся на поверхность мишени из алмаза размеров $10 \times 6 \times 0.4$ мм. Диаметр поперечного сечения пучка на мишени составлял около 2 мм. Рассеянные ионы K^+ и I^- регистрировались детектором с установленным на его входе энергоанализатором. Входная диафрагма анализатора диаметром 1.5 мм располагалась на расстоянии 20 мм от поверхности мишени. В состав детектора входили также входной цилиндр, отражатель, труба дрейфа, умножители ВЭУ-7-2 и ВЭУ-6. Для измерения угловых распределений ионов детектор мог поворачиваться на угол α_d вокруг оси, проходящей через центр области падения пучка на мишень и перпендикулярной плоскости рис. 1б. Для измерений рассеяния ионов при различных фиксированных углах падения пучка на мишень последняя поворачивалась относительно той же оси, что и детектор. Угол падения пучка α_i и угол рассеяния ионов α_s (от “incidence” и “scattering”) определялись как угол между направлением пучка и нормалью к поверхности и угол между направлением на детектор и нормалью к поверхности соответственно (см. рис. 1б). Ионы, рассеивающиеся в сторону от плоскости рис. 1б, не регистрировались.

Базовая конструкция установки подробно описана в статье [8], и здесь мы приводим лишь краткие сведения об известных устройствах, необходимые для понимания метода измерений. Установка состояла из трех вакуумных камер с дифференциальной откачкой. Первые две камеры служили для формирования молекулярного пучка KI. В третьей камере были смонтированы мишень и измерительные и анализирующие устройства. Источник пучка представлял собой

двухкамерную печь с соплом диаметром 60 мкм. Камеры печи нагревались независимо. Нагрев первой камеры, в которую загружалась соль, обеспечивал давление пара соли около 0.1 Торр, а нагрев второй камеры, вместе с соответствующим составом смеси паров соли с газом-носителем, обеспечивал необходимую энергию пучка. При этом ее температура всегда была выше температуры камеры с солью для устранения конденсации молекул KI в сопле и в условиях эксперимента составляла 700 °С.

Пучок формировался прогреваемым скиммером и коллиматором. Для достижения необходимой энергии пучка молекулы KI ускорялись при истечении из сопла в смеси с газом-носителем (водородом) при давлении 2280 Торр. При истечении такой смеси (0.5–1% KI в H_2) поток приобретает скорость, приблизительно равную $v = (7kT/m)^{1/2}$, где T – температура сопла в К, k – постоянная Больцмана, а m – средняя масса молекул смеси: $m = X_{KI}m_{KI} + X_{H_2}m_{H_2}$. Здесь X_{KI} и X_{H_2} – процентные содержания KI и H_2 в смеси, m_{KI} и m_{H_2} – массы молекул соли и водорода соответственно, а коэффициент 7 определяется показателем адиабаты 7/5 для H_2 ($2\gamma/(\gamma-1) = 7$ при $\gamma = 7/5$). При малых X_{KI} энергия молекул KI увеличивается примерно в m_{KI}/m_{H_2} раз по сравнению с той энергией, которую бы они имели при истечении из сопла без смеси с водородом. Наличие разности скоростей между молекулами соли и водорода (эффект “проскальзывания”), даже при большом давлении смеси, диктует необходимость экспериментального определения скоростного распределения и энергии молекул потока. Скорость молекул KI в пучке измерялась времяпролетным спектрометром – устройством, параметры и детали которого приведены в работе [8]. При давлении в сопле 2280 Торр и температуре 700 °С энергия пучка молекул KI составляла 12 эВ. Распределения молекул KI в пучке по колебательной и вращательной энергиям отвечают температурам, существенно более низким, чем температура сопла, при этом вращательная релаксация KI намного сильнее колебательной.

Мишень нагревалась за счет излучения кварцевой галогеновой лампы мощностью 35 Вт. Лампа была помещена внутри держателя из нержавеющей стали, к наружной поверхности которого прикреплялась мишень никелевой фольгой. Максимальная температура нагрева составляла 400 °С. Температура мишени измерялась термопарой, приваренной к поверхности держателя и предварительно прокаленной на соответствие ее показаний действительной температуре поверхности алмаза. Держатель с мишенью мог поворачи-

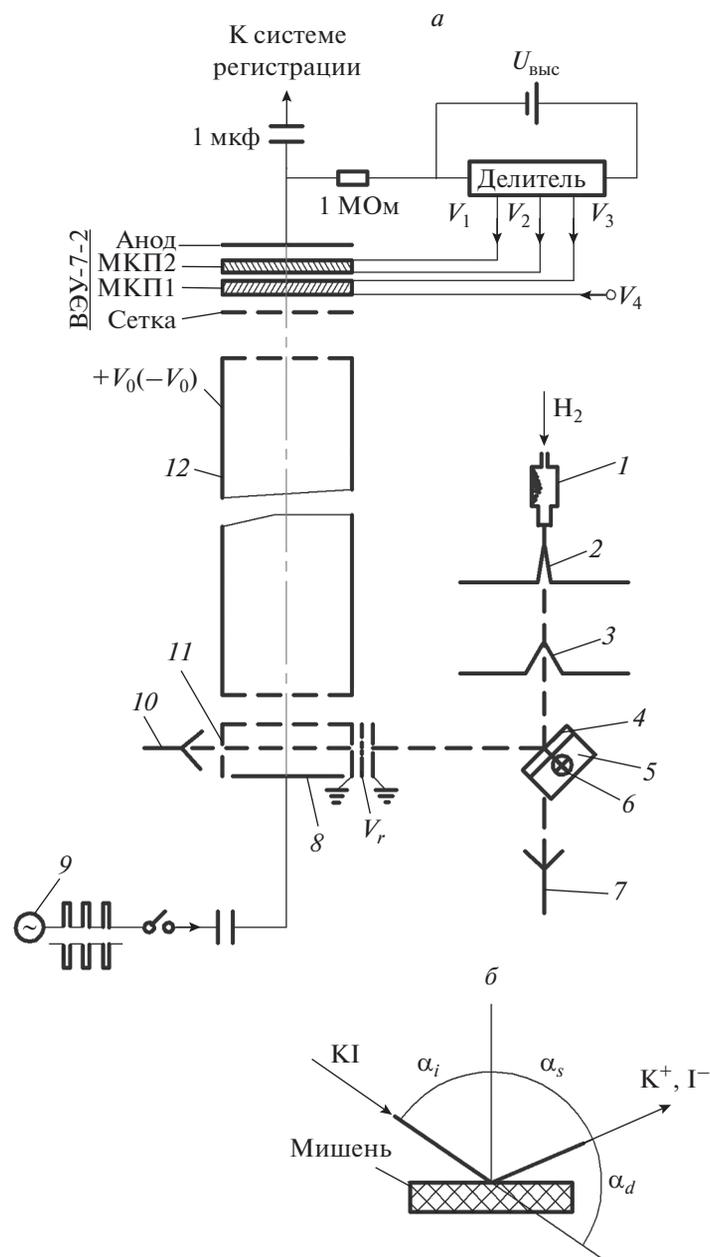


Рис. 1. *a* – Схема эксперимента: 1 – источник пучка, 2 – скиммер, 3 – коллиматор, 4 – мишень, 5 – держатель, 6 – лампа, 7 и 10 – умножитель ВЭУ-6, 8 – отражатель, 9 – генератор импульсов, 11 – цилиндр, 12 – труба дрейфа; *б* – обозначения углов.

ваться манипулятором на фиксированные углы для изменения углов падения пучка, а также смещаться с оси пучка для измерения его интенсивности и времяпролетных измерений скорости молекул с помощью канального умножителя ВЭУ-6.

Энергоанализатор на входе детектора состоял из трех диафрагм с потенциалом земли на крайних электродах и с задерживающим ионы потенциалом V_r (от “retarding”) на среднем электроде. Зависимость ионного тока, который регистриру-

ется тем или иным способом после энергоанализатора, от потенциала среднего электрода позволяет записать так называемые кривые задержки, дифференцирование которых дает распределение по энергии исследуемых ионов. После анализатора ионы попадают в заземленный цилиндр, откуда отражателем, напряжение на который подается генератором импульсов, направляются в трубу дрейфа, где разделяются по массам в соответствии со временем пролета и на выходе регистрируются

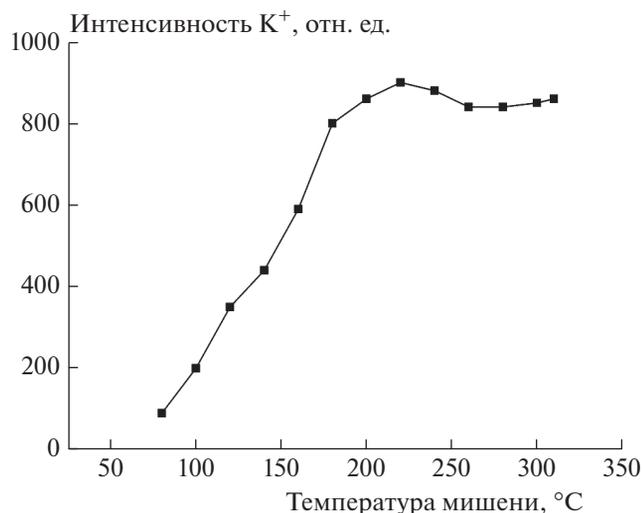


Рис. 2. Зависимость интенсивности ионов K^+ от температуры мишени.

умножителем ВЭУ-7-2 с двумя шевронными микроканальными пластинами (МКП). Питание умножителя осуществлялось от двух источников: один при помощи делителя из высокоомных резисторов обеспечивал питание МКП, с другого подавался потенциал на входную поверхность первой МКП. Создаваемое таким образом напряжение смещения на каждой МКП составляло 1100 В, а ускоряющее напряжение между пластинами и между выходом второй пластины и анодом было равно 100 В. Эти параметры обеспечивали работу умножителя в режиме насыщения, что необходимо для реализации правильного счета импульсов.

Для положительных ионов значения потенциалов (см. рис. 1а) были следующие: отражатель – +200 В, труба – (–1000) В, $V_1 = +1000$ В, $V_2 = 0$ В, $V_3 = -100$ В, $V_4 = -1100$ В. Для отрицательных ионов использовались следующие значения потенциалов: отражатель – (–200) В, труба – +1000 В, $V_1 = +3200$ В, $V_2 = +2200$ В, $V_3 = +2100$ В, $V_4 = +1100$ В. При наличии ионов одной массы труба дрейфа не использовалась и для увеличения сигнала регистрация осуществлялась умножителем ВЭУ-6, смонтированным непосредственно на входном цилиндре.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Температура мишени может сильно влиять на физико-химические процессы, происходящие на ее поверхности, изменяя степень покрытия ее нежелательными примесями, электрон-ионную эмиссию и перераспределение энергии между поступающими частицами и поверхностью, что может сказаться на выходе ионов при ПИД молекул KI. Иллюстра-

цией этого является температурная зависимость токов ионов калия, приведенная на рис. 2. При росте температуры от комнатной до 350°C наблюдалось увеличение ионного тока приблизительно в 9 раз. Подобная, только более резкая пороговая зависимость отмечалась нами и при диссоциации KI на пиролитическом графите [4]. И в том, и в другом случае температурная зависимость выходит на плато в районе 200°C. В работе [9] сообщается о почти десятикратном увеличении выхода ионов $C_3H_7^+$ и I^- при ПИД молекул 1-йодпропана C_3H_7I на поверхности алмаза (111) при повышении температуры мишени с 250 до 750°C.

Во всех измерениях в нашем эксперименте температура образца поддерживалась в районе 250–300°C в качестве оптимальной, обеспечивающей большой выход ионов при минимальных фоновых сигналах от тепловой эмиссии ионов и электронов и уменьшенной адсорбции молекул остаточного газа на мишени. На рис. 3 и 4 приведены угловые распределения ионов K^+ и I^- , образующихся от пучка молекул KI, рассеянных на поверхности алмаза при энергии пучка 12 эВ, при различных углах падения и температуре поверхности 250°C. Необходимо отметить следующие особенности рассеяния ионов:

1) наблюдаемые угловые распределения ионов K^+ достигают максимума при углах рассеяния α_s , меньших углов падения пучка α_i (см. рис. 1б), тогда как для ионов I^- эти распределения сдвинуты в сторону больших углов;

2) распределения ионов I^- значительно шире распределений ионов K^+ ;

3) при увеличении углов падения выход обоих ионов (рассеивающихся в плоскости или почти в плоскости рис. 1б) растет.

На рис. 5 представлены зависимости интенсивности ионов калия и йода от задерживающего потенциала на отражающем электроде энергоанализатора, образующихся при ПИД пучка KI на алмазе при температуре поверхности 250°C, энергии пучка 12 эВ, угле падения 55° и углах рассеяния, отвечающих максимальной величине сигнала ($\alpha_s = 45^\circ$ для K^+ и $\alpha_s = 65^\circ$ для I^-). Соответствующие энергетические распределения приведены на рис. 6. Необходимо подчеркнуть, что энергия ионов почти не менялась при переходе к другим углам падения пучка α_i (50°, 60°, 65°, 70°) и другим углам рассеяния α_s . Подобные результаты наблюдались в статье [10] при ПИД ионных комплексов $FeCr_2^+$ и $SiMe_3^+$ (где через Cr и Me обозначены соответственно циклопентадиен и метильная группа) на слоях C_3H_6 , C_3F_6 и C_2Cl_4 . В этой работе было обнаружено, что энергии ионов-фрагментов, на которые распадаются ис-

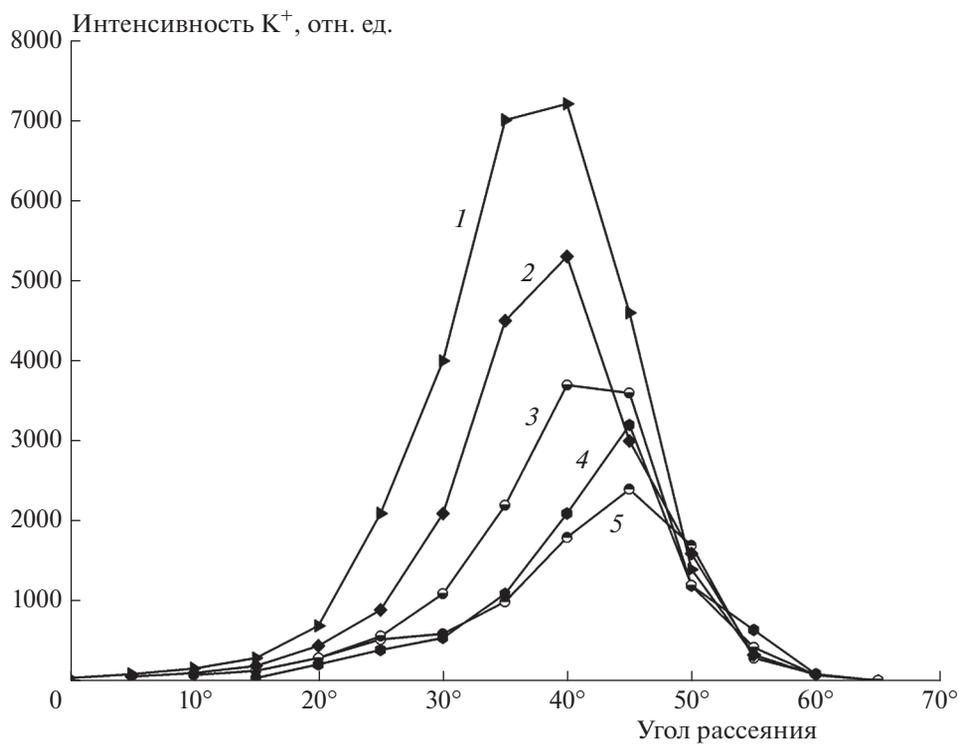


Рис. 3. Угловые распределения интенсивностей ионов K^+ , рассеянных на поверхности алмаза при энергии пучка 12 эВ, температуре мишени 250°C и следующих углах падения: 1 – 75°, 2 – 70°, 3 – 65°, 4 – 55°, 5 – 50°.

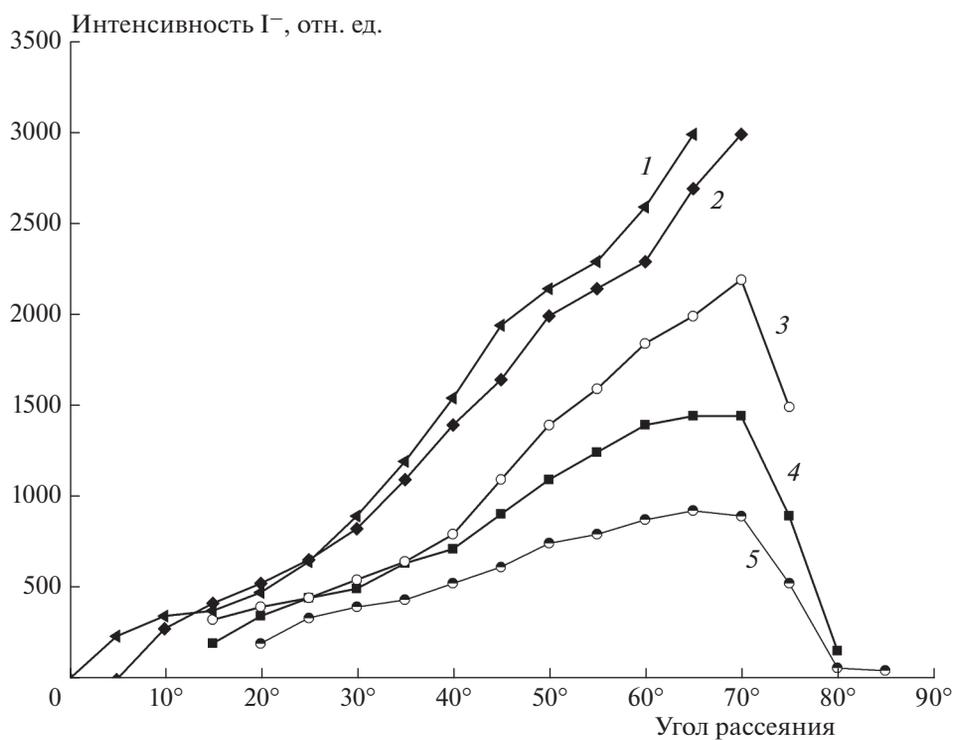


Рис. 4. Угловые распределения интенсивностей ионов I^- , рассеянных на поверхности алмаза при энергии пучка 12 эВ, температуре мишени 250°C и следующих углах падения: 1 – 70°, 2 – 65°, 3 – 60°, 4 – 55°, 5 – 50°.

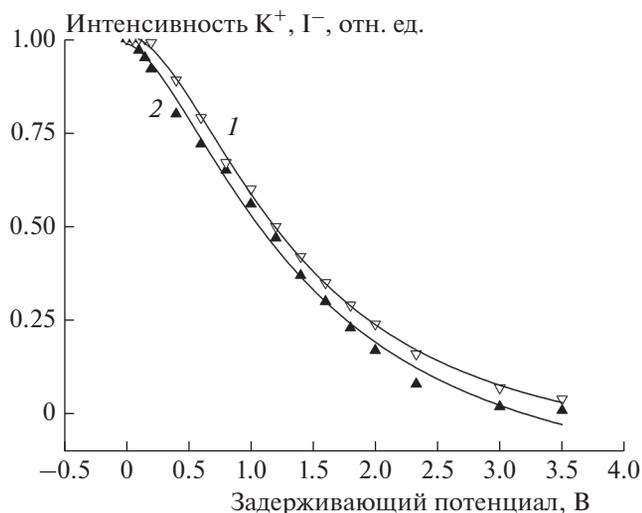


Рис. 5. Зависимости интенсивности ионов K^+ и I^- от задерживающего потенциала на отражающем электроде энергоанализатора: 1 – I^- , 2 – K^+ . Температура мишени – 250°C , энергия пучка – 12 эВ , угол падения – 55° .

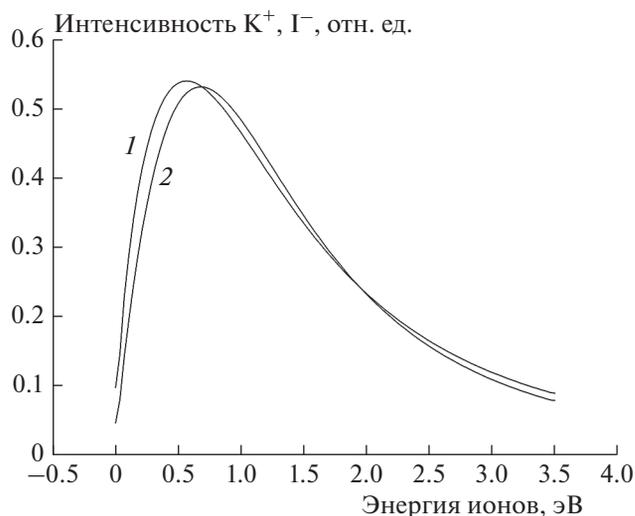


Рис. 6. Энергетические распределения ионов K^+ и I^- , рассеянных на поверхности алмаза при энергии пучка 12 эВ , температуре мишени 250°C и угле падения 55° : 1 – I^- , 2 – K^+ . Углы рассеяния соответствуют максимальной интенсивности.

ходные ионные комплексы, не зависят от углов падения в 25° , 45° и 65° , а зависят только от природы поверхности.

Как видно из рис. 6, энергии рассеянных ионов являются сопоставимыми, что свидетельствует в пользу механизма непосредственной диссоциации молекул при ударе о поверхность образца. Такой механизм получил название “разрушение, распад” (shattering) [11]. Другим возможным механизмом является неразрушающий, основанный на статистической модели Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus (RRKM)) [12], которая предполагает последовательное возбуждение при столкновении с поверхностью, отражение от нее и диссоциацию на исходящей траектории. Но в нашем случае эта модель не реализуется, так как из нее вытекает равенство скоростей образующихся продуктов и, следовательно, различная энергия ионов разной массы.

Анализ угловых распределений ионов, приведенных на рис. 3 и 4, приводит к заключению, что модель “жестких кубов” [6], широко используемая для описания рассеяния атомов и ионных комплексов на твердых поверхностях, а также другие модели, разработанные на ее основе [7], не в состоянии описать полученные результаты. Эти модели базируются на предположении равенства тангенциальных составляющих скорости снаряда до и после удара. В этом случае углы рассеяния α_s должны быть больше углов падения α_i за счет уменьшения при ударе нормальной составляющей скорости снаряда (часть энергии последнего передается мишени), что при ПИД молекул KI на

поверхности алмаза не наблюдается (см. рис. 3). Энергетические распределения ионов (рис. 6) также показывают резкое уменьшение тангенциальной составляющей импульса системы K^+I^- в процессе ПИД. Вполне резонно предположить, что потенциал взаимодействия обеспечивает доминирующее влияние тангенциальной составляющей скорости молекул.

Приведенных выше данных недостаточно, чтобы объяснить различия в угловых распределениях ионов калия и йода, а также рост интенсивности сигнала при увеличении углов падения пучка на мишень. Для определения детальной динамики процесса образования ионов при ПИД молекул при энергиях в несколько электронвольт необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

Авторы благодарны Д.Б. Кабанову и Л.И. Колесниковой за помощь в работе. Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по теме “Фундаментальные физико-химические процессы воздействия энергетических объектов на окружающую среду и живые системы”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cooks R.G., Terwilliger D.T., Ast T., Beynon J.H., Keough T. // J. Amer. Chem. Soc. 1975. V. 97. № 6. P. 1583.
2. Kolodney E., Amirav A. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. № 9. P. 4648.

3. *Kolodney E., Amirav A., Elber R., Gerber R.B.* // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 111. № 4–5. P. 366.
4. *Азриель В.М., Акимов В.М., Колесникова Л.И. и др.* // Наука, техника и образование. 2018. № 3(44). С. 13.
5. *Ewing J.J., Milstein R., Berry R.S.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. № 4. P. 1752.
6. *Logan R.M., Stickney R.E.* // Ibid. 1966. V. 44. № 1. P. 195.
7. *Kleyn A.W.* // Handbook of Surface Science. V. 3 / Eds. Hasselbrink E., Lundqvist B.I. Amsterdam: Elsevier Science, 2008. Ch. 2. P. 29.
8. *Азриель В.М., Акимов В.М., Русин Л.Ю.* // Хим. физика. 1996. Т. 15. № 3. С. 3.
9. *Danon A., Amirav A.* // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. № 14. P. 5549.
10. *Burroughs J.A., Wainhaus S.B., Hanley L.* // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 15. P. 6706.
11. *Meroueh S.O., Wang Y., Hase W.L.* // J. Phys. Chem. A. 2002. V. 106. № 42. P. 9983.
12. *Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е.* Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука, 1974.