

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Процессы десорбции при измерении слабых токов

В.Г. Лукин, О.Г. Хвостенко

Ранее было показано, что экспериментальное измерение времени жизни газофазных отрицательных ионов, образующихся в автоионизационных состояниях при резонансном захвате электронов молекулами, осуществляется с погрешностью из-за адсорбции части ионов на стенках ионизационной камеры, когда некоторые из адсорбированных ионов выжигаются на стенке, стабилизируются там до "вечно-живущих" и, десорбируясь затем обратно в вакуум, вливаются в общий ионный поток, искажая измеряемое время жизни в сторону его увеличения. Представлена методика удаления десорбированных ионов из общего потока на основе ионного фильтра, который пропускает к системе регистрации только газофазные ионы и задерживает десорбированные благодаря разнице их кинетических энергий.

Ключевые слова: резонансный захват электронов, время жизни отрицательных ионов, температурная зависимость, адсорбция ионов, отрицательные ионы, масс-спектрометрия

PACS numbers: 34.35. + a, 37.20. + j

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038615>

Содержание

1. Введение (525).
 2. Масс-спектрометр отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов молекулами (528).
 3. Классический способ измерения времени жизни отрицательных ионов, находящихся в автораспадных состояниях (529).
 4. Уточнённая методика измерения времени жизни отрицательных ионов (529).
 5. Измерения по уточнённой методике времени жизни отрицательных ионов гексафторида серы и нитробензола. Температурная зависимость (531).
 6. Влияние адсорбции на динамику чисто газофазных ионов, регистрируемых по уточнённой методике (534).
 7. Заключение (536).
- Список литературы (537).

1. Введение

Автораспадные состояния отрицательных ионов (ОИ), образующихся в высоком вакууме в процессах резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами, в течение многих десятилетий являются предметом широких, проводимых с применением самых разнообразных экспериментальных и теоретических методов исследований [1–15], результаты которых важны для понимания физических процессов взаимодействия электронов с

веществом, с учётом того факта, что РЗЭ представляет собой элементарный акт такого взаимодействия, не замаскированный наложением каких-либо других явлений. Исследования РЗЭ востребованы также в прикладных областях, поскольку ОИ играют важную роль во многих природных и искусственных физико-химических процессах [16, 17]. Например, хорошо известно, что образование ОИ кислорода существенно влияет на ионосферу, определяя концентрацию свободных электронов, спектр полярных сияний и свечение ночного неба, а в атмосфере Земли ОИ участвуют в формировании проводящей плазмы, которая может стать зачатком молнии при электрическом пробое воздуха. Поглощение ОИ водорода в атмосфере Солнца определяет распределение интенсивностей излучения солнечного спектра. Образование, разрушение и рекомбинация ОИ вносят вклад в радиационно-химические реакции, оказывают влияние на работу счётчиков Гейгера–Мюллера, электронно-лучевых трубок. Отрицательные ионы являются также непосредственными участниками переноса электрона в фотосистемах и разделения заряда в фотоэлектрических ячейках [18–20], а в газах и плазме снижают проводимость среды из-за дополнительного канала гибели электронов в результате присоединения к находящимся там электроотрицательным молекулам, где проводимость снижается вследствие меньшей тепловой скорости ионов по сравнению с таковой электронов. Примером последнего может служить гексафторид серы (SF_6), одно из соединений, наиболее широко изученное методами РЗЭ.

Благодаря высоким электроотрицательным свойствам SF_6 , проявляющимся в большом сечении захвата свободных электронов и высокой энергии ионизации, элегаз широко применяется в аппаратах высоковольтной энергетики и газоразрядных приборах. В "чисто научных" целях SF_6 используется как репер для кали-

В.Г. Лукин^(*), О.Г. Хвостенко
Институт физики молекул и кристаллов,
Уфимский федеральный исследовательский центр РАН,
просп. Октября 151, 450075 Уфа, Российская Федерация
E-mail: ^(*) Lukin@anrb.ru

Статья поступила 11 апреля 2019 г.,
после доработки 19 июня 2019 г.

бровки шкалы энергии электронов и контроля за распределением электронов по энергии (E_{el}) в экспериментах РЗЭ, поскольку молекула SF_6 образует ОИ при захвате электронов со строго нулевой энергией [9].

Другое, не менее известное, также неоднократно исследованное методами РЗЭ, соединение — это нитробензол ($C_6H_5NO_2$). Нитробензол широко используется в химических технологиях при получении анилина и других ароматических азотсодержащих соединений, в производстве лаков и красок, взрывчатых веществ, ракетных топлив, а также в сугубо мирных отраслях — в парфюмерии и медицине — благодаря тем же электронно-акцепторным свойствам, аналогичным свойствам SF_6 . Большая востребованность $C_6H_5NO_2$ и SF_6 в разных областях сыграла свою роль в выборе этих соединений в качестве объектов исследований, нацеленных на решение проблем измерения времени жизни отрицательных ионов, как описано ниже в настоящей статье.

Время жизни относительно автоотщепления добавочного электрона τ_a автораспадного отрицательного молекулярного иона $^aM^-$, образующегося в процессе РЗЭ, является одной из его важнейших характеристик. Величины τ_a охватывают огромный диапазон, в 11 порядков и более, который простирается от пикосекундных до более чем микросекундных значений, что обусловлено разнообразием механизмов образования и распада ионов $^aM^-$. Существенная роль в этом разнообразии принадлежит взаимному расположению потенциальных поверхностей материнской молекулы и отрицательного иона, их электронных термов [11, 12]. Механизм захвата добавочного электрона молекулой, время пребывания на ней и механизм автоотщепления тесно связаны с тем, находится ли терм иона по энергии выше терма молекулы или ниже него, а также от пересечения термов в области равновесной геометрии молекулы. Когда терм иона расположен выше терма молекулы, ион может образоваться при захвате электрона с кинетической энергией, большей нуля ($E_{el} > 0$), равной энергетическому расстоянию от терма молекулы до терма иона в области вертикального перехода. При этом может реализоваться любая из трёх возможных механизмов РЗЭ: резонанс формы (РФ) [8, 14], электронно-возбуждённый фешбаховский резонанс (ЭВФР) [1, 10] и межоболочечный (inter-shell) резонанс (МОР) [21, 22]. Во всех трёх случаях ионы имеют мультиплетность дублета ($^2M^-$) и обладают малыми временами жизни, 10^{-15} – 10^{-10} с. Такие времена жизни ОИ недоступны измерению и оцениваются только теоретически.

В то же время существуют редкие случаи, когда терм иона расположен выше молекулярного и ионы также образуются при $E_{el} > 0$, но с большими временами жизни — несколько микросекунд. Причиной этого является дублет-квартетная интеркомбинационная конверсия $^2M^- \rightarrow ^4M^-$ (inter-system crossing), в результате которой формируются ионы с мультиплетностью квартета ($^4M^-$), имеющие три неспаренных электрона с одинаково направленными спинами. Один из них — добавочный, а два других, электроны материнской молекулы, образуют конфигурацию триплета. Автоотщепление добавочного электрона от такого иона задерживается по причине спинового запрета. Суть запрета состоит в том, что после выброса добавочного электрона из иона-"квартета" молекула должна остаться в основном электронном состоянии, но не в триплетном, поскольку по энергии

триплет лежит выше иона. А для этого возбуждённый (триплетный) электрон в момент выброса добавочного должен заполнить электронную вакансию, находящуюся на более низколежащем уровне молекулы ("упасть вниз"), т.е. переместиться на уровень, содержащий третий неспаренный электрон того же спина, что, очевидно, должно сопровождаться инверсией спина "падающего" электрона. Необходимость этой инверсии и создаёт задержку всего процесса, задержку выброса добавочного электрона из иона, обеспечивая тем самым его большое время жизни, достигающее нескольких микросекунд [23–25]. Микросекундный диапазон τ_a доступен измерениям, поэтому время жизни ионов типа $^4M^-$, как и других долгоживущих ОИ (описанных ниже), для которых $\tau_a \geq 10^{-6}$ с, определяется с помощью приборной техники.

Когда терм иона расположен ниже терма молекулы (сродство молекулы к электрону положительно) и пересекается с ним в области равновесной геометрии молекулы, возможно формирование ещё одного, гораздо более обширного, класса долгоживущих ОИ, механизм образования которых носит название колебательно-возбуждённого фешбаховского резонанса (КВФР). Ионы, образующиеся по механизму КВФР, являются "обычными" дублетами $^2M^-$ и характеризуются другими причинами задержки автоотщепления добавочного электрона, отличными от причин задержки для ионов типа $^4M^-$. В последнем случае большое время жизни иона является следствием перехода электронной энергии сродства и кинетической энергии налетающего электрона в кинетическую энергию ядер, что обусловлено нарушением принципа Борна – Оппенгеймера. При этом ядерная подсистема получает сильное колебательное возбуждение, её конфигурация изменяется и для выброса добавочного электрона из иона необходимо возвращение ядер в исходное состояние, в котором произошёл захват электрона [1, 10, 12]. Однако на это возвращение требуется время, причём тем большее, чем больше колебательных степеней свободы имеет молекула. Последнее означает, что в КВФР τ_a критично зависит от числа колебательных степеней свободы системы, как показано в обзоре [12] на основе статистической теории Райса – Рамспергера – Касселя – Маркуса. Эта же зависимость отражается в экспериментальных данных, полученных для молекулярных ионов разных соединений, сведённых в табл. 3 обзора [12], из которой видно, что τ_a отрицательного иона тем больше, чем сложнее молекула. Например, $\tau_a = 7$ мкс для SF_4 и $\tau_a = 790$ мкс для C_7F_{14} .

Следует отметить, что приведённый в табл. 3 обзора [12] перечень соединений, образующих долгоживущие отрицательные молекулярные ионы, довольно мал по сравнению с общим числом соединений, изученных методами РЗЭ, поскольку далеко не все молекулы обладают способностью продуцировать долгоживущие ионы. Это означает, что соединения, приведённые в табл. 3 обзора [12], являются в некотором смысле экзотическими. Среди них находятся SF_6 и $C_6H_5NO_2$, представляющие собой, как упоминалось выше, объекты исследования настоящей работы. Эти соединения занимают, можно сказать, особое место даже в упомянутом ограниченном списке, поскольку ввиду значительного интереса к ним со стороны научного сообщества им посвящено, пожалуй, наибольшее число работ, выполненных методами РЗЭ.

Измерения времён жизни отрицательных ионов $^a\text{M}^-$, долгоживущих с точки зрения процессов РЗЭ, т.е. ионов, для которых $\tau_a \geq 10^{-6}$ с, осуществлялись в течение всего периода изучения процессов РЗЭ многими исследовательскими группами на примере различных соединений. Однако в экспериментах по измерению τ_a возникли проблемы, связанные с интерпретацией большого разброса измеренных величин τ_a . Причём разброс наблюдался при измерениях τ_a , выполненных как разными авторами, так и одними и теми же авторами на одном и том же приборе, но в разное время. Разброс был иногда настолько велик, что значения τ_a могли различаться на несколько порядков, что характерно, например, для SF_6 . В частности, Одомом и др. при использовании масс-спектрометра ионно-циклотронного резонанса такой большой разброс обнаружен для SF_6 , когда в зависимости от условий наблюдения ширины резонанса величина $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ изменялась от 50 до 10^4 мкс [26]. Аналогичный результат получен для ионов SF_6^- и C_6F_6^- в исследованиях реакций переноса ридберговских электронов в экспериментах с ионной ловушкой Пеннинга [27] и для $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ на электростатическом круговом накопителе ионов ELISA (ELectrostatic Ion-Storage ring, Aarhus) [28]. В экспериментах с криогенной ионно-пучковой ловушкой измеренные величины $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ находились в миллисекундном диапазоне [29]. Аналогичная ситуация наблюдалась и для других соединений.

Для объяснения разницы в экспериментальных величинах τ_a , которая неоднократно широко обсуждалась в мировой литературе, выдвигались разные предположения. Высказывалось мнение, что причиной разброса могли быть неодинаковая фокусировка заряженных и нейтральных частиц [30], разные условия в источнике ионов: энергия электронов [31], давление [32], температура [33], недостаточная светосила источника ионов [34] и др. Однако ни одна из вышеперечисленных версий при дальнейшем изучении не подтвердилась. В итоге для объяснения разброса величин τ_a была выдвинута гипотеза так называемой многоэкспоненциальности [35], которая впоследствии была поддержана в других работах [36, 37] и в настоящее время является наиболее общепринятой.

Концепция многоэкспоненциальности состоит в том, что исследуемые молекулы, находящиеся в камере ионизации (КИ) и имеющие её температуру T_{IC} , обладают некоторым распределением по колебательным уровням. Чем выше колебательное возбуждение исходной молекулы, тем меньше время жизни образовавшегося из неё иона. Таким образом, в общем пучке ионов, поступающих в систему регистрации, имеются ионы с разными временами жизни. Отсюда возник термин "многоэкспоненциальность" в том смысле, что ионы с одним значением τ_a распадаются (выбрасывают электрон) согласно одному экспоненциальному закону, а ионы с другим τ_a — согласно другому. При этом различные приборы имеют разную длину пути ионов от КИ до системы регистрации. В результате в различных приборах ионы затрачивают разное время на преодоление этого пути (т.е. приборы имеют неодинаковые временные окна — Δt). В итоге до системы регистрации в разных установках долетают ионы с разными временами жизни, что и приводит к разбросу измеряемых величин τ_a .

Таким образом, согласно концепции многоэкспоненциальности, измеряемое время жизни ионов должно зависеть от двух параметров, один из которых — времен-

ное окно прибора Δt , а другой — температура КИ T_{IC} . Особенно важен параметр T_{IC} , поскольку из практики хорошо известен факт, что часто на одном и том же приборе для одного и того же соединения значения τ_a могут различаться, когда временное окно Δt не изменяется. В этом случае разброс теоретически можно было объяснять тем, что в процессе эксперимента слабо контролируется T_{IC} . Кроме того, прямым подтверждением концепции многоэкспоненциальности всегда считалась действительно регистрируемая, хорошо известная температурная зависимость величины τ_a : чем выше T_{IC} , тем меньше τ_a .

Однако в недавних работах [38–41] получены данные, которые ставят под сомнение интерпретацию температурной зависимости τ_a с точки зрения концепции многоэкспоненциальности. В этих работах получено, в частности, что точно такое же уменьшение τ_a наблюдается и при постоянной температуре T_{IC} , но при напуске в камеру ионизации гелия. Этот результат и ряд других привели к выводу о том, что наблюдаемый разброс регистрируемых величин τ_a обусловлен адсорбцией части образующихся газофазных $^a\text{M}^-$ ионов на поверхности КИ. Показано, что часть ионов $^a\text{M}^-$, образующихся в процессах РЗЭ в газовой фазе, адсорбируются на стенках КИ. При этом часть адсорбированных ионов на стенке нейтрализуется, как обычно и предполагалось. Однако часть адсорбированных ионов, избежав нейтрализации, выживает и стабилизируется на поверхности вплоть до состояния "вечноживущих". Эти ионы десорбируются обратно в вакуум, вливаясь в общий ионный поток, направляемый к системе регистрации, однако они уже не способны отщепить добавочный электрон, т.е. приобретают "бесконечно большое" время жизни относительно автоотщепления электрона ($\tau_a = \infty$). Поэтому, достигая системы регистрации вместе с автораспадными газофазными ионами $^a\text{M}^-$ (не побывавшими на поверхности и непосредственно вылетевшими из КИ), они своим вкладом искажают измеряемое время жизни τ_a автораспадающихся ионов $^a\text{M}^-$ в сторону его увеличения. Однако когда в КИ напускается гелий, он очищает её поверхность. В результате вероятность нейтрализации ионов на поверхности увеличивается, благодаря чему уменьшается доля десорбированных "вечноживущих" ионов, попадающих в общий поток, что приводит, соответственно, к уменьшению измеряемой величины τ_a .

Таким образом, из вышесказанного следует, что для корректного экспериментального измерения τ_a необходимо по возможности избежать попадания в общий ионный поток тех ионов, которые побывали на поверхности и десорбировались затем в вакуум. С целью решения этой задачи в конструкцию ионного источника используемого масс-спектрометра нами был встроены специальный фильтр, разделяющий ионы двух типов: "чисто" газофазные и "вечноживущие", десорбированные с поверхности, по принципу разницы их кинетических энергий. Разработана соответствующая методика, которая кратко описана в работе [42], а более детально представлена в разделе 4.

Нами также ставилась цель проверить справедливость концепции многоэкспоненциальности, главным аргументом которой является вид температурной зависимости τ_a . Очевидно, что в случае справедливости этой концепции температурная зависимость τ_a должна сохраниться и после удаления ионов, десорбированных с по-

верхности. Однако если главным фактором, влияющим на разброс измеряемых величин τ_a , является адсорбция–десорбция ионов, то тогда температурная зависимость τ_a должна исчезнуть после удаления десорбированных ионов. Поэтому нами были измерены также величины τ_a при разных температурах, но с применением ионного фильтра. Процедура была выполнена как для SF_6 , так и для $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Исследование адсорбции и десорбции и ОИ сложных молекул поверхностью, проведённое в настоящей работе, может иметь значение в более широком аспекте взаимодействий веществ с поверхностью, таких как перенос заряда через поверхность, обмен энергией между падающей частицей и поверхностью, ионный обмен и др. [43–45], особенно применительно к огромной области практических приложений — от хранения и разделения газов, создания химических датчиков, катализа, доставки лекарств, иммобилизации ферментов, регенерации воды, химической защиты до исследований космического пространства [46–49]. Важное место в этой сфере взаимодействия вещества с поверхностью занимают

адсорбция и десорбция нейтральных атомов, молекул, радикалов. Результаты настоящей работы могут быть использованы при анализе таких нейтральных десорбирующихся частиц, поскольку их регистрация может стать доступнее благодаря их ионизации, как показано в работах, проведённых в лабораторных условиях, по моделированию процессов десорбции газов, наблюдаемых в межзвёздных пылевых облаках [50].

2. Масс-спектрометр отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов молекулами

В настоящей работе использовался статический секторный масс-спектрометр МИ-1201В, модифицированный для регистрации ОИ в режиме РЗЭ. Функциональная схема этого масс-спектрометра приведена на рис. 1а. На рисунке 1б показан входящий в конструкцию прибора источник ионов (ИИ) типа Нира, который характеризуется повышенной светосилой и возможностью изменять его технические характеристики [34]. Формирование

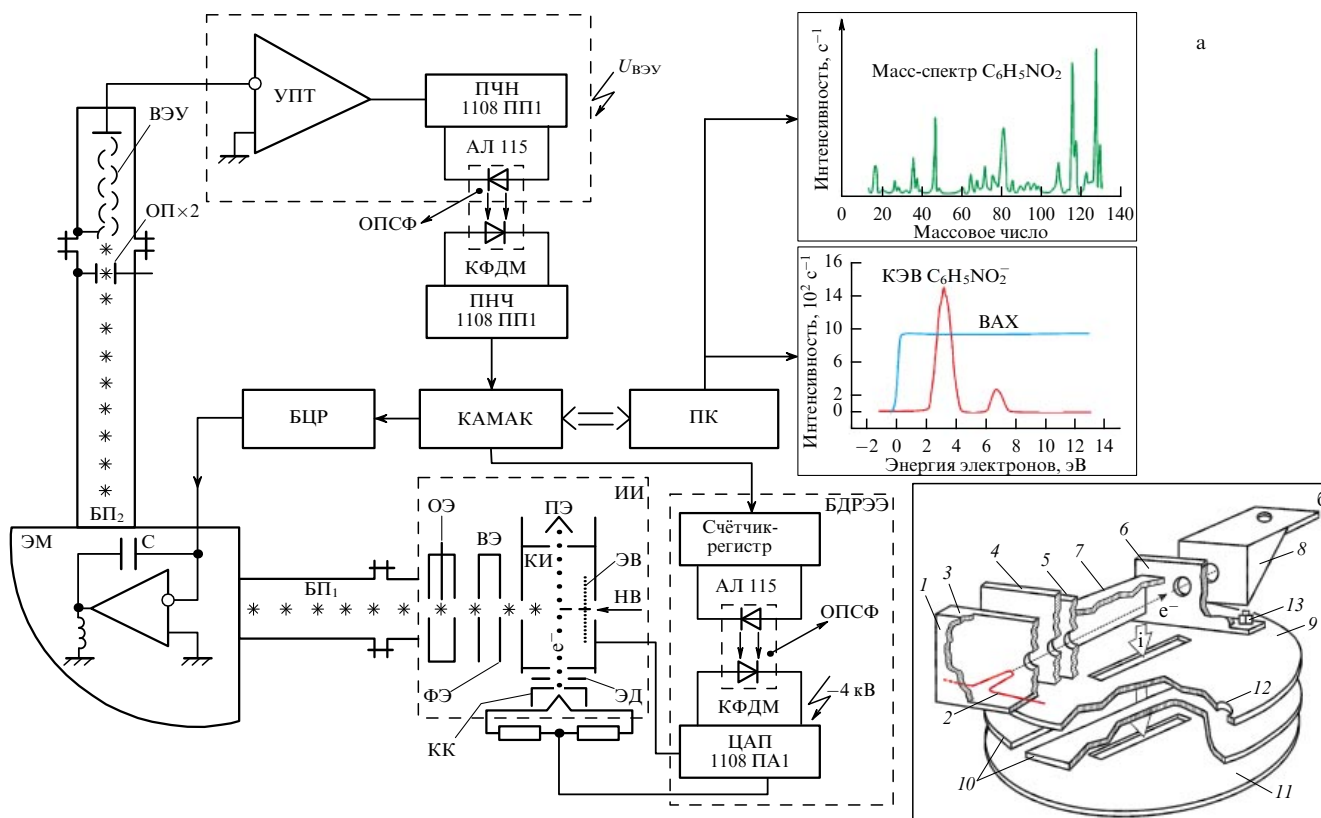


Рис. 1. (а) Функциональная схема масс-спектрометра отрицательных ионов на основе МИ-1201В: БП₁, БП₂ — беспольные области; ЭМ — электромагнит; ОП — отклоняющие пластины; ВЭУ — вторичный электронный умножитель МС-17/А; УПТ — усилитель постоянного тока; ПНЧ/ПЧН — преобразователь напряжение–частота/преобразователь частота–напряжение; 1108ПП1 — марка интегральной схемы; АЛ115 — светодиод; ОПСФ — оптопара светодиод–фотоприёмник высоковольтной развязки; БЦР — блок цифровой развёртки магнитного поля масс-анализатора; КАМАК (англ. SAMAC — Computer Automated Measurement and Control) — система для связи измерительных устройств с цифровой аппаратурой обработки данных; ПК — персональный компьютер; БДРЭЭ — блок дискретной развёртки ионизирующих электронов по энергии на базе ЦАП — цифрового аналогового преобразователя 1108ПА1; ИИ — источник ионов; НВ — напуск вещества; ОЭ — корректирующий/отклоняющий ионы электрод; КК — катодная коробочка (3 на рис. 6); ЭД — экранирующая диафрагма (4 на рис. 6); КИ — камера ионизации (5, 6 на рис. 6); ЭВ — электрод выталкивающий (repelling electrode) (7 на рис. 6); ПЭ — приёмник электронов (8 на рис. 6); ФЭ — фокусирующий электрод, 1/2 расщеплённого электрода (10 на рис. 6); ВЭ — вытягивающий электрод, 1/2 расщеплённого электрода (10 на рис. 6). (б) Конструкция ионного источника типа Нира: 1 — экран (отражатель), 2 — вольфрамовый катод прямого накала, 9 — крышка КИ, 10 — расщеплённый электрод (1/2 ФЭ — фокусирующий электрод, 1/2 ВЭ), 11 — вторая часть вытягивающего электрода ВЭ, 12 — проходное отверстие под траверсу, 13 — четыре сборочных винта.

спектра РЗЭ на этом и других аналогичных приборах обеспечивается тем, что коллимированный с помощью электромагнита пучок электронов с энергией E_{el} , варьируемой в пределах 1–15 эВ, входит в камеру ионизации (КИ на рис. 1а), содержащую пары исследуемого вещества, молекулы которого захватывают электроны при определённых значениях E_{el} . Образовавшиеся в КИ отрицательные ионы под воздействием электрического поля электрода выталкивающего (ЭВ на рис. 1а и 7 на рис. 1б) выходят из неё и попадают в поле вытягивающего электрода (ВЭ), расположенного над выходной щелью крышки КИ. Ионы вытягиваются из источника, ускоряются, заходят в первую бесполовую область (БП₁), проходя область масс-анализатора (ЭМ на рис. 1а), разделяются по массовым числам m/z и, пройдя вторую бесполовую область (БП₂), регистрируются с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ); БП₁, БП₂ — области, свободные от электрических и магнитных полей (рис. 1а).

Запись спектра РЗЭ проводится в два этапа: сначала регистрируется масс-спектр в виде набора значений m/z , а затем для ионов каждого m/z записывается кривая эффективного выхода (КЭВ) ионов как функция интенсивности от E_{el} . В настоящей работе ширина распределения электронов по энергии на полувысоте КЭВ ионов SF_6 составляла $E_{el} \approx (0,3–0,4)$ эВ, ток электронов ~ 1 мкА, ускоряющее напряжение 4 кВ. Линейность шкалы E_{el} калибровалась по максимумам КЭВ ионов SF_6^- ($E_{el} = 0$ эВ) из SF_6 и $C_6H_5^-$ ($E_{el} = 0,8$ эВ) из C_6H_6 . В процессе напуска поддерживалось стабильное давление благодаря постоянной откачке; давление, измеряемое ионизационным манометром в основной вакуумной камере, не превышало 10^{-6} Па, что необходимо для соблюдения условий однократных столкновений в КИ. Для исключения нежелательных явлений, обусловленных образованием диэлектрических плёнок [51] и отражёнными от металлических поверхностей электронами вторичной эмиссии, внутренние поверхности электронной оптики ИИ (неражавеющая сталь 12Х18Н10Т: 18 % Cr, 10 % Ni, 1–1,5 % Ti) покрывались тонким слоем сажи [52]. Сажа играет также роль экрана, препятствующего адсорбции газов металлами [53], поскольку адсорбция влияет на электропроводность металла, увеличивая или уменьшая её, в зависимости от состава и количества газа.

3. Классический способ измерения времени жизни отрицательных ионов, находящихся в автораспадных состояниях

В процессах РЗЭ отрицательные ионы образуются в квазистационарных состояниях с конечным временем жизни относительно автоотщепления электрона. Если время жизни достаточно велико, то ионы при $\tau_a \geq 10^{-6}$ с регистрируются времяпролётными масс-спектрометрами, а при $\tau_a \geq 10^{-5}$ с — статическими. Впервые метод экспериментальной оценки τ_a был описан в фундаментальной работе Эдельсона с сотрудниками [54] для времяпролётных масс-спектрометров и впоследствии развит многими авторами [55]. Адаптация этой методики применительно к статическим масс-спектрометрам описана в работах В.И. Хвостенко и коллег [56, 57]. Позднее подробное изложение методики В.И. Хвостенко приведено в [58]. Кратко суть метода заключается в том, что автораспадные ионы в количестве N (полный ток

ионов) в момент $t = 0$ входят в бесполовую область (БП₂ на рис. 1а — вторая бесполовая область, свободная от электрических и магнитных полей), расположенную после масс-анализатора и простирающуюся до системы регистрации. В течение времени t пролёта этой области некоторые из ионов испытывают автоотщепление добавочного электрона и превращаются в нейтральные молекулы. Число N^0 образовавшихся таким образом молекул обозначает здесь и далее ток нейтрального компонента. Методика измерения τ_a основана на выделении нейтрального компонента N^0 из полного тока, содержащего как нераспавшиеся ионы, так и нейтральный компонент. Выделение нейтрального компонента N^0 осуществляется в электростатическом поле плоского конденсатора, установленного перед ВЭУ, при подаче на его пластины (ОП на рис. 1) отрицательного потенциала 1–1,5 кВ. Вначале проводится запись кривой эффективного выхода (КЭВ) полного тока ионов как функция энергии ионизирующих электронов с шагом по энергии ≤ 16 мэВ, а затем после подачи потенциала на конденсатор записывается КЭВ нейтрального компонента. После записи КЭВ в режиме онлайн вычисляется τ_a при предположении экспоненциального распада:

$$N^-(t) = N \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right), \quad (1)$$

где $N^-(t) = N - N^0$ — число ионов, не распавшихся (выживших) по прошествии времени t , $N^-(t)$ — ток отрицательных ионов.

Пример вышеописанной процедуры измерения τ_a в обычном, классическом, режиме приведён на рис. 2а для случая SF_6 и на рис. 2б для случая $C_6H_5NO_2$, где показаны обе кривые эффективного выхода: полного тока N (ионы плюс нейтральные частицы, КЭВ на рис. 2а, б) и нейтрального компонента N^0 (КЭВН на рис. 2а, б). Там же приводится "автораспадная кривая", представляющая собой функцию времени жизни ионов SF_6^- , $C_6H_5NO_2^-$ от E_{el} , вычисленную по формуле (1). Из рисунка 2 видно, что автораспадная кривая испытывает резкие скачки на краях КЭВ, что обусловлено большой погрешностью в определении соотношения N/N^0 на этих краях. Фактически в области максимума интенсивности имеет место равенство $\tau_a(SF_6^-) = \text{const}$, отражая тот факт, что в данном случае ширина КЭВ представляет собой лишь распределение электронов по энергии, а сам истинный резонанс является δ -функцией в том смысле, что молекулы SF_6 захватывают, как хорошо известно, только строго нулевые электроны.

4. Уточнённая методика измерения времени жизни отрицательных ионов

Методика измерения τ_a , позволяющая удалить из общего ионного потока десорбированные ионы, т.е. те ионы, которые после своего образования в процессе РЗЭ в газовой фазе КИ побывали на поверхности КИ, стабилизировались там до "вечноживущих" и затем снова вышли в газовую фазу, основана на том, что чисто газофазные ионы $^aM^-$ (не побывавшие на поверхности), находящиеся в автоионизационных состояниях, существенно отличаются от десорбированных по кинетической энергии. Кинетическая энергия ионов, которую они получают от электрода выталкивающего (ЭВ на

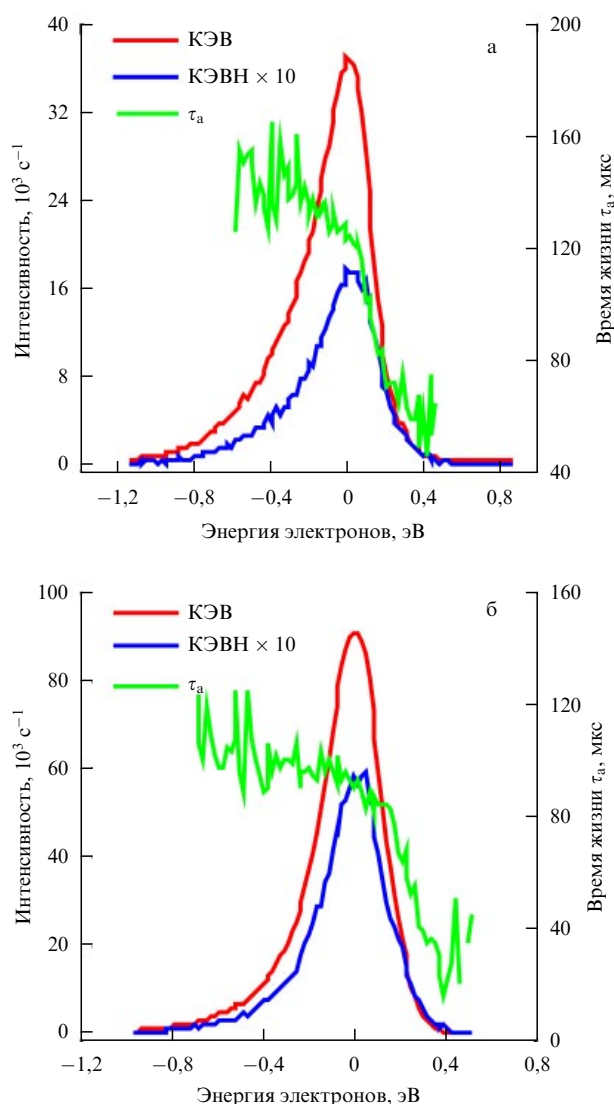


Рис. 2. (В цвете онлайн.) Кривые эффективного выхода ионов плюс нейтральный компонент (КЭВ) и нейтрального компонента N^0 (КЭВН), а также автораспадная кривая зависимости времени жизни τ_a от энергии ионизирующих электронов ионов SF_6^- (а) и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ (б).

рис. 1а) $^a\text{M}^- \sim 1,5-2,5$ эВ. Кинетическая энергия ионов, десорбированных с поверхности, порядка $k_B T$, поэтому даже при $T_{\text{ТС}} = 300$ °С (чего в КИ практически уже не бывает) не превышает 0,03 эВ [59, 60]. Именно эта разница кинетических энергий позволила разделить ионы двух типов, что было сделано нами с помощью ионного фильтра, сконструированного при модернизации ионного источника.

Ионный фильтр был создан посредством замены расщеплённого электрода ионно-оптической системы в ИИ (ФЭ, ВЭ на рис. 1а; 10 на рис. 1б) новым электродом с конструкцией и материалом, такими же, как у крышки КИ. В новом электроде щель размером 2×8 мм была затянута мелкоструктурной металлической сеткой от вторичного электронного умножителя ВЭУ-2А с учётом отсутствия у неё магнитных свойств и достаточной прозрачности ($\sim 80\%$), как это указано в работе А.М. Тютикова [61] при описании ВЭУ-2А. Таким образом, расположенный на пути ионов, вышедших из КИ,

ионный фильтр при наличии на нём отрицательного потенциала ~ 1 В создаёт препятствие для ионов, десорбированных с поверхности, из-за их малой кинетической энергии (в несколько сотых электронвольта) и пропускает только высокоэнергетичные газофазные $^a\text{M}^-$.

Аналогичный способ применяется для измерения среднего эффективного сечения Q_a процесса захвата электрона (метод электронных фильтров Леба, Ласка и Краваса [62, 63]) [64]. Фильтр представляет собой решётку, между проволоками которой может быть приложено переменное высокочастотное электрическое поле. При соответствующем выборе величины этого поля все электроны пучка, достигшие фильтра, могут быть отклонены той или другой проволокой решётки. Причём на сравнительно тяжёлые отрицательные ионы это поле не оказывает влияния. Тогда измерение электронного компонента тока пучка перед фильтром сводится к определению степени уменьшения тока пучка после прохождения его через фильтр. Приём удаления нежелательного компонента из общего потока частиц использовался В.Н. Агеевым и Э.Н. Куценко, которые с помощью медной мелкоструктурной сетки осуществили разделение заряженных и нейтральных продуктов десорбции, эмитируемых с поверхности катода импульсного время-пролётного масс-спектрометра при бомбардировке поверхности катода медленными электронами, когда ионы задерживались разностью между потенциалами адсорбента и одной из сеток, входивших в конструкцию ИИ [65]. Следует отметить, что удаление из ИИ расщеплённого электрода в настоящей работе, основным назначением которого является фокусировка ионного пучка, выходящего из КИ, и замена его новым электродом не повлекли за собой существенного падения интенсивности, поскольку в изменённой конструкции фокусировка ионного пучка обеспечивалась, с одной стороны, самими ионами, адсорбированными на крышке КИ (как наиболее подверженной адсорбции среди всех поверхностей КИ), а с другой — потенциалом на корректирующем/отклоняющем электроде [66]. Есть основания полагать, что присутствие сетки в данном случае способствует усилению фокусировки ионами, адсорбированными на крышке КИ, благодаря тому что запирающий потенциал сетки увеличивает на ней количество ОИ.

Как сказано выше, для разделения ионов двух типов на ионный фильтр подавался отрицательный относительно крышки КИ потенциал — напряжение отсечки (cutoff voltage) U_{cut} . Для того чтобы определить, какой должна быть точная величина U_{cut} , при проведении конкретного эксперимента сначала осуществлялась настройка на максимум интенсивности сигнала, приходящего на ВЭУ, с последующей подачей напряжения на отклоняющие пластины (ОП на рис. 1), расположенные перед ВЭУ, в результате умножителем регистрировались только нейтральные частицы, N^0 (т.е. нейтральный компонент полного тока из N ионов, что является обычной процедурой при измерениях τ_a , описанной выше). При этом интенсивность сигнала нейтрального компонента $I(N^0)$ фиксировалась и далее использовалась как ориентир для оценки вклада чисто газофазных ионов $^a\text{M}^-$ в общий ионный поток с учётом того факта, что нейтральный компонент возникает (область БП₂) только от этих ионов $^a\text{M}^-$. Затем напряжение с отклоняющих пластин снималось, поэтому на ВЭУ снова приходил полный сигнал (ионы плюс нейтральные частицы). После чего

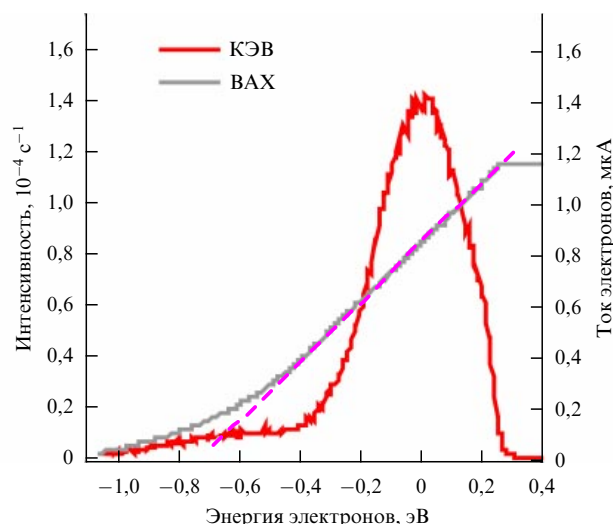


Рис. 3. (В цвете онлайн.) Кривая эффективного выхода (КЭВ) ионов SF_6 . Реальная ВАХ и линейная область восходящего участка (штриховая прямая) ВАХ источника ионов.

подавалось напряжение U_{cut} на сетку, такое, чтобы полный сигнал был уменьшен до величины $I(N^0)$. Таким образом, ионы, испытавшие адсорбцию, из пучка заведомо удалялись. Напряжение U_{cut} определяется каждый раз индивидуально, хотя оно имеет характерную величину: $U_{\text{cut}} \approx -1 \pm 0,25$ В. После выполнения этой предварительной процедуры прибор готов для проведения измерений τ_a по новой методике.

В связи с изменением конструкции ИИ было проверено соответствие его настройки требуемым стандартам. В частности, запись КЭВ, как и требовалось, осуществлялась на линейной области восходящего участка вольтамперной характеристики (ВАХ) (штриховая прямая на рис. 3). Кроме того, усилитель постоянного тока (УПТ на рис. 1а) заменялся широкополосным импульсным усилителем с линейной характеристикой счёта вплоть до 10^6 с^{-1} , в связи с чем измерения величин N и N^0 , необходимых для вычислений τ_a , в рамках уточнённой методики проводились в режиме прямого счёта импульсов.

Важной составляющей выполненной нами работы являлось исследование температурной зависимости τ_a с использованием ионного фильтра. Эта зависимость была получена для $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ и $\tau_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-)$ в диапазоне от $T_{\text{IC}} = 60$ до $T_{\text{IC}} = 200^\circ\text{C}$ при $E_{\text{el}} \sim 0$ эВ, где ионы образуются по механизму колебательно-возбуждённого фешбаховского резонанса [67]. Для этого были записаны КЭВ полного тока (ионы плюс нейтральные частицы) и кривая эффективного выхода нейтрального компонента N^0 (КЭВН). Запись КЭВ в указанном диапазоне проводилась с выборкой $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$ при развёртке энергии ионизирующих электронов с квантованием 4 мэВ. Очередная запись КЭВ ионов SF_6^- и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ выполнялась по истечении 5 мин после установки температуры очередной выборки. Зависимости $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ и $\tau_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-)$ от температуры ИИ интерпретировались по величине τ_a , соответствующей максимуму КЭВ. Условия однократных столкновений в ИИ оценивались по соотношению линейных размеров камеры ионизации ($l \approx 1$ см) со средней длиной свободного пробега молекулами газа λ ,

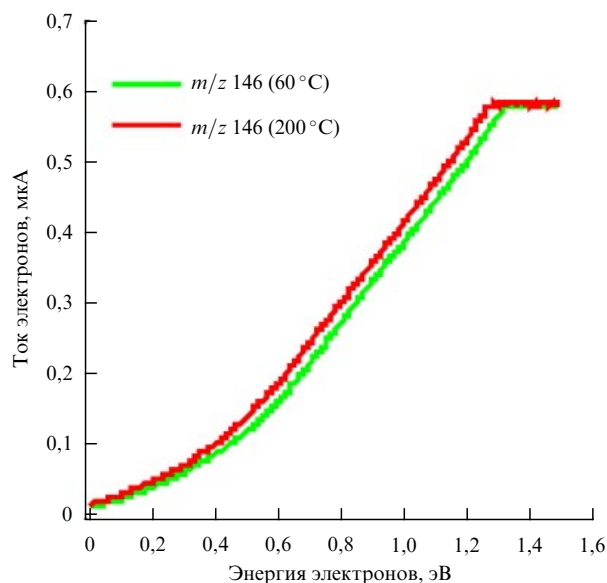


Рис. 4. (В цвете онлайн.) Вольтамперная характеристика энергии ионизирующих электронов при записи КЭВ ионов SF_6 при температуре $T_{\text{IC}} = 60$ (зелёная кривая) и $T_{\text{IC}} = 200^\circ\text{C}$ (красная кривая).

которая вычислялась по формуле [68]

$$\lambda = 10^{-5} \left(\frac{t}{273} \right) \left(\frac{760}{p} \right) [\text{см}], \quad (2)$$

где t — температура в градусах Цельсия, p — давление в мм рт. ст. (Торр).

При температуре ИИ $T_{\text{IC}} = 200^\circ\text{C}$ давление в камере составляло $p \leq 10^{-5}$ мм рт. ст., при котором $\lambda \sim 0,6 \times 10^3$ см. Таким образом, из отношения линейных размеров, вероятность столкновения ионов с остаточным газом в ИИ находилась в пределах $< 0,2\%$ от вероятности столкновений всех ионов. Величина $0,2\%$ находится в качественном соответствии с экспериментальным подтверждением В.Л. Тальрозе и Е.Л. Франкевич [59] того, что при давлениях $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. лишь небольшая часть первичных ионов вступает в реакции с молекулами остаточного газа и пренебрежение этой величиной не вносит существенной ошибки.

Также следует отметить, что реконструкция ИИ (удаление расщеплённого электрода) не повлияла на его ВАХ. Варианты ВАХ, записанные при разных температурах, приведены на рис. 4. Незначительное увеличение тока ВАХ связано с повышением температуры ИИ, которое при проведении измерений τ_a на линейной области восходящего участка ВАХ не приводит к искажению измерений.

Исследуемые объекты напускались в ИИ через дозирующий вентиль "гребёнки" напуска промышленного прибора.

5. Измерения по уточнённой методике времени жизни отрицательных ионов гексафторида серы и нитробензола. Температурная зависимость

Новые данные по временам жизни отрицательных молекулярных ионов $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ и $\tau_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-)$, полученные по

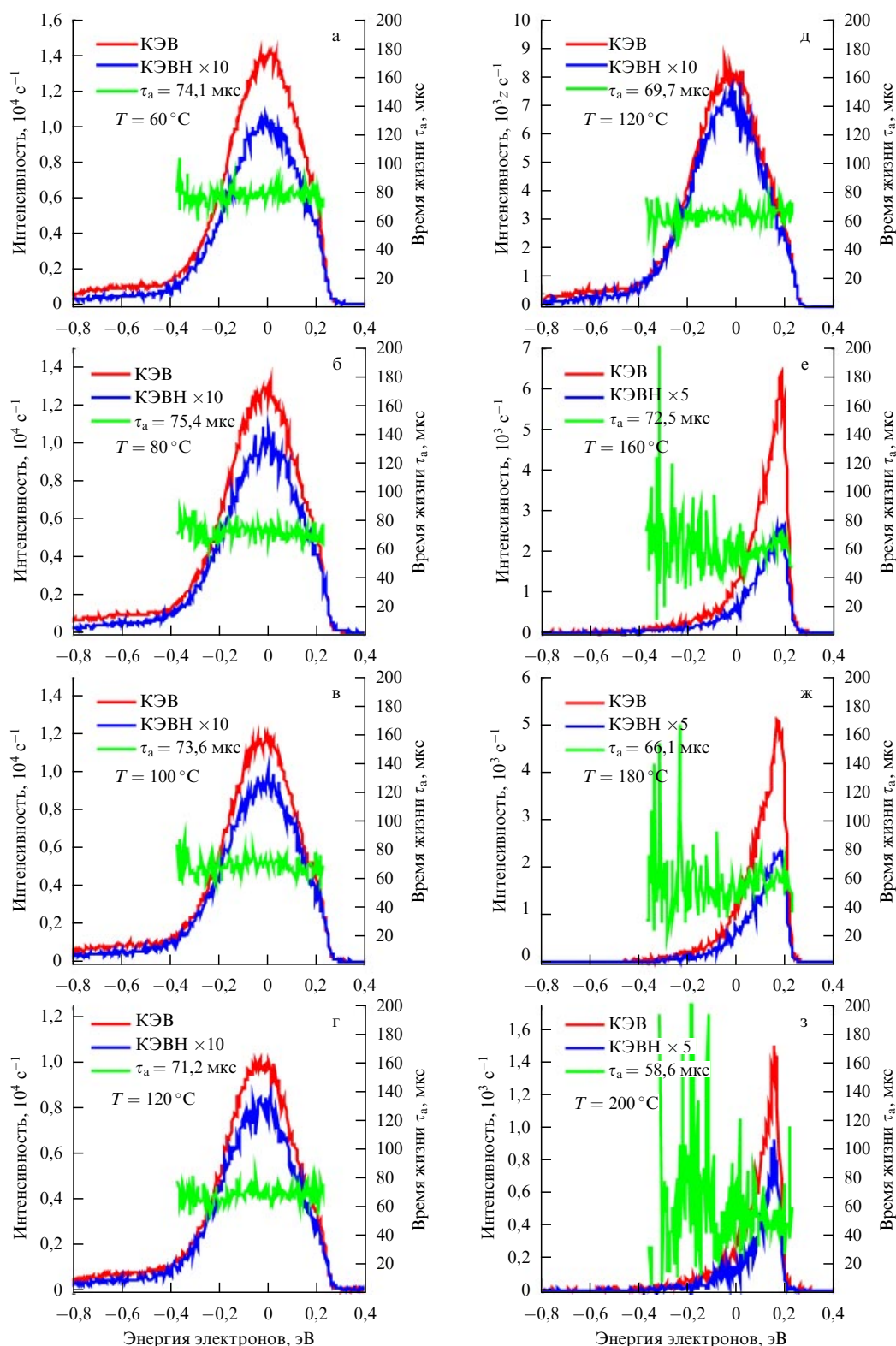


Рис. 5. (В цвете онлайн.) Кривые эффективного выхода полного тока N (ионы SF_6 плюс нейтральный компонент, КЭВ) и нейтрального компонента SF_6^0 (КЭВН); автораспадная кривая времени жизни τ_a , записанные при разных температурах камеры ионизации с использованием ионного фильтра.

новой методике с использованием ионного фильтра, приведены на рис. 5 и 6.

Из данных исследования SF_6 и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ следует, что вновь измеренные τ_a меньше, чем обычно получаемые величины, и при этом они сохраняются в пределах

статистического разброса в интервале температур от $T_{\text{IC}} = 60$ до $T_{\text{IC}} = 160^\circ\text{C}$. Например, $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ указывает на тот факт, что разброс в измерениях времени жизни связан не с многоэкспоненциальностью, а с процессом адсорбции ионов на поверхности КИ.

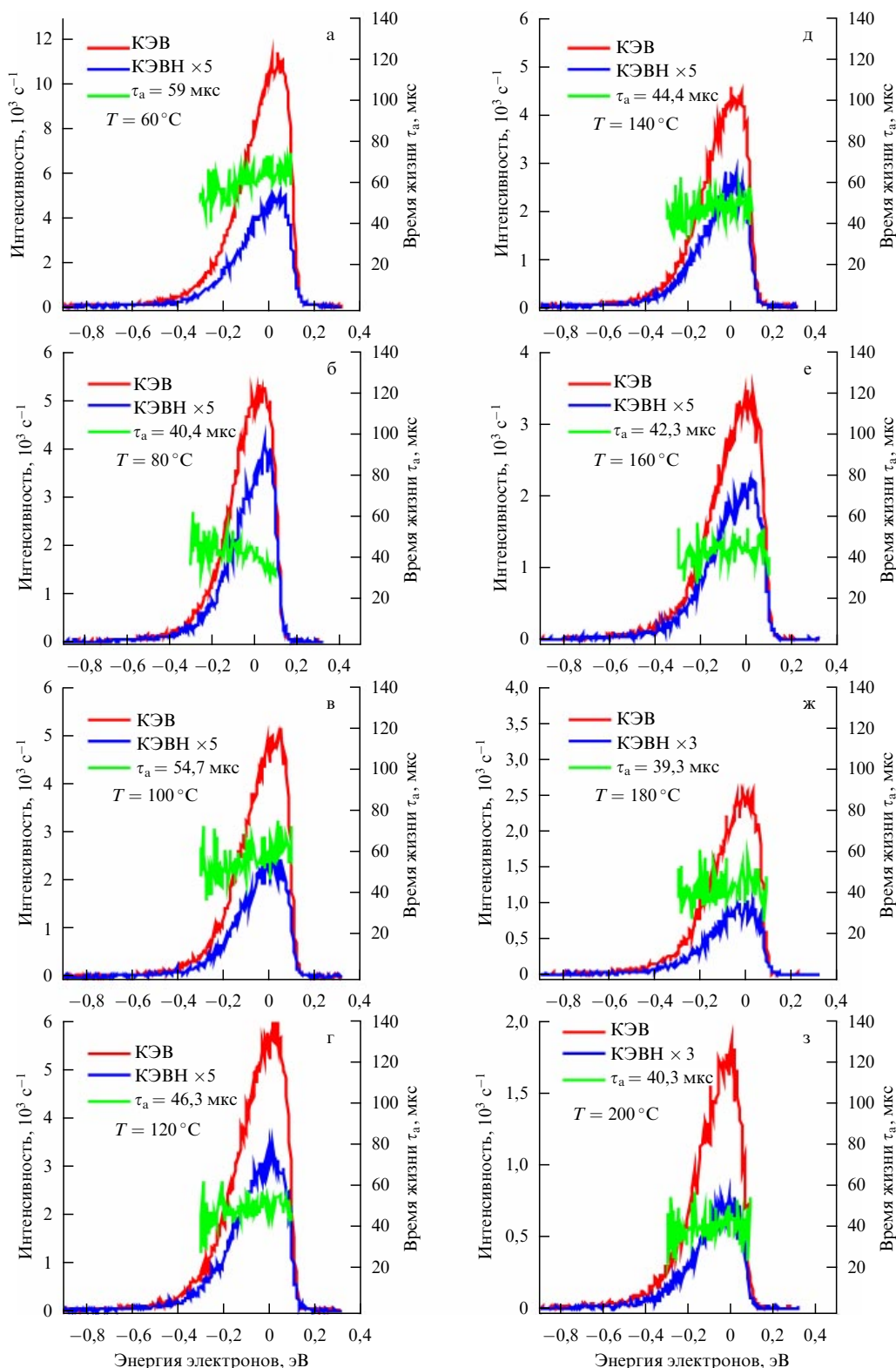


Рис. 6. (В цвете онлайн.) Кривые эффективного выхода ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (КЭВ), нейтрального компонента $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^0$ (КЭВН) и автораспадная кривая зависимости среднего времени жизни τ_a , записанные при разных температурах камеры ионизации с использованием ионного фильтра.

В то же время имеются некоторые особенности экспериментальных результатов, которые наблюдаются в основном при $T_{\text{IC}} > 160^\circ\text{C}$ и заключаются, в частности, в изменении формы КЭВ, в некотором уменьшении величины $\tau_a(\text{SF}_6^-)$, от 72,5 до 58,7 мкс, и $\tau_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-)$ от 54 до 43 мкс, и др. Эти особенности связаны со способностью

ОИ (SF_6^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$) адсорбироваться на стенках КИ, когда количество адсорбированных ионов оказывает влияние на количество достигающих системы регистрации газопазных ионов, измеряемых непосредственно по новой методике, предложенной нами. При наличии большой адсорбции интенсивность тока истинно газопазных

ионов убывает, приводя к уменьшению регистрируемых интенсивностей и тем самым к возрастанию ошибки измерений. Некоторые характерные черты этой адсорбции обсуждаются в разделе 6.

6. Влияние адсорбции на динамику чисто газофазных ионов, регистрируемых по уточнённой методике

По достижении температуры $T_{IC} = 160^\circ\text{C}$ для ионов SF_6^- наблюдается явно выраженное смещение максимумов КЭВ по энергии ионизирующих электронов. Ранее (1959 г.) У.М. Хиккам и Д. Берг [69] показали, что изменения температуры ионного источника могут вызывать большие изменения КЭВ ОИ в некоторых газах. Однако, как указывают авторы работы [69], наблюдаемое уменьшение амплитуды КЭВ ионов SF_6^- значительно больше, чем то, которое можно было бы объяснить изменением плотности газа. Изменений формы кривых авторами [69] практически не отмечалось, кроме заметного сдвига КЭВ вдоль оси энергии электронов. Аналогичные результаты (рис. 5а–д) получались всегда и в наших исследованиях, за исключением сдвига максимума кривых вдоль оси энергии ионизирующих электронов в настоящей работе. Это указывает на то, что заметного искажения распределения по энергии ионизирующих электронов с изменением температуры не происходит (см. рис. 4). Однако любое изменение температуры адсорбента влечёт за собой изменение давления, а следовательно, изменяется и отношение количеств ОИ, находящихся в свободном и адсорбированном состояниях. Это означает, что следствием смещения может быть либо уменьшение толщины экранирования, либо увеличение площади, свободной от адсорбированных молекул. Обоснованием первой причины, как показано в работе Ф.Ф. Волькенштейна [70], является толщина чехла (адсорбированных молекул), варьируя которую, до известной степени можно управлять адсорбционной способностью, каталитической активностью и селективностью образца. Здесь существенно, однако, чтобы L — толщина чехла (молекулярный слой) — была меньше длины экранирования ($L < 10^{-4} - 10^{-5}$ см) и в то же время чехол был не слишком тонок, так чтобы его можно было рассматривать как самостоятельную фазу ($L \gg 10^{-6}$ см). Например, "чтобы экранировать молекулы аргона от поля поверхности графитированной сажи, достаточно всего лишь двух монослоёв этилена ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$); при дальнейшем росте предварительной адсорбции $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ изостерическая теплота адсорбции аргона практически не меняется" [71]. На вторую причину указывают измерения Беккера [72] для атомов, из которых следует, что "теплота испарения атомов уменьшается с возрастанием θ , в то время как теплота испарения ионов с возрастанием θ увеличивается, θ — часть поверхности, покрытая атомами" [73]. Любому из предполагаемых случаев способствует быстрый процесс нейтрализации ионов на поверхности КИ, поэтому процесс термодинамического равновесия адсорбция — нейтрализация — десорбция наступает при большем количестве адсорбированных ионов на поверхности, что проявляется на интенсивности КЭВ ионов, в особенности при $T_{IC} \geq 160^\circ\text{C}$.

На более быстрый процесс нейтрализации ионов на поверхности КИ в диапазоне температур от $T_{IC} = 160$ до

$T_{IC} = 200^\circ\text{C}$ указывают и изменения вида как КЭВ ионов, так и КЭВ нейтрального компонента — эффект, не встречающийся ранее в нашей практике. Наблюдаемую картину (рис. 5е–з), согласно классификации С. Брунауэра, Л. Деминга, У. Деминга и Э. Тейлора [74], можно отнести к изотерме адсорбции типа III [75]. Изотермы этого типа, имеющие характерную выпуклую по отношению к оси абсцисс форму, описывают процессы, происходящие на поверхности с относительно слабой адсорбционной способностью, и проявляются при адсорбции на непористых и макропористых твёрдых телах (в нашем случае — нержавеющей стали, покрытая сажей — частицами практически шарообразной формы, продуктом сгорания плексигласа — органического стекла). Только сажа, не окисленная специально нагреванием на воздухе или в кислороде либо обработкой в жидких окислителях, не является пористой, хотя её поверхность шероховата [76]. Частицы сажи, связанные в цепочки, образуют рыхлый пространственный каркас [77], который, по всей видимости, и адсорбирует компоненты воздуха в процессе открытого копчения ИИ. Следовательно, исключение инъекции десорбированных вечноживущих ионов из регистрируемого пучка ионов подтверждает слабую адсорбционную способность молекул SF_6 в указанном температурном диапазоне, следствием которой является увеличение вероятности нейтрализации ионов на поверхности КИ.

Сопоставляя КЭВ ионов SF_6^- и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ (см. рис. 5, 6), наблюдаемый экспериментальный факт отсутствия изменения формы этих КЭВ при температуре $T_{IC} \geq 160^\circ\text{C}$ можно связать с тем, что в адсорбционном процессе молекулы $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ обладают более высоким, чем молекулы SF_6 , коэффициентом аккомодации, показывающим, какая доля ударяющихся о поверхность КИ газовых частиц адсорбируется на ней. Кроме того, в соответствии с работой [76] при заданной глубине вакуума степень очистки поверхности от физически адсорбированных на ней молекул зависит от природы этих молекул, химии поверхности, температуры, продолжительности откачки, структуры пор, а также от количества адсорбента и особенностей аппаратуры. Воздействие природы молекул и поверхностную миграцию [78, 79] подтверждает и Н.В. Черепнин [80], проведший сравнительный анализ энергий процесса адсорбции из литературных данных. Согласно этому анализу энергия связи физически адсорбированных частиц зависит от их размеров: чем больше частица, тем, как правило, выше энергия связи, что подчёркивает сходство процесса физической адсорбции с процессом конденсации паров жидкостей (чем больше молекулярный вес жидкости, тем при более высокой температуре она закипает). Как следствие, происходит усиление необратимости процесса адсорбции с повышением температуры, которое можно объяснить упрочнением связи специфически адсорбированных анионов с поверхностью КИ, что приводит к повышению вероятности нейтрализации ионов на поверхности. Следовательно, энергией, выделяемой при физической адсорбции, приближённо можно характеризовать прочность связи частиц с адсорбентом.

Слабая обратная корреляционная связь τ_a и температуры (рис. 7, 8) в исследуемом диапазоне (убывание $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ от 74 мкс до $\tau_a = 58,7$ мкс и $\tau_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-)$ от 59 мкс до 43 мкс) вызвана динамическим процессом на поверхности КИ, который особенно сказывается при ре-

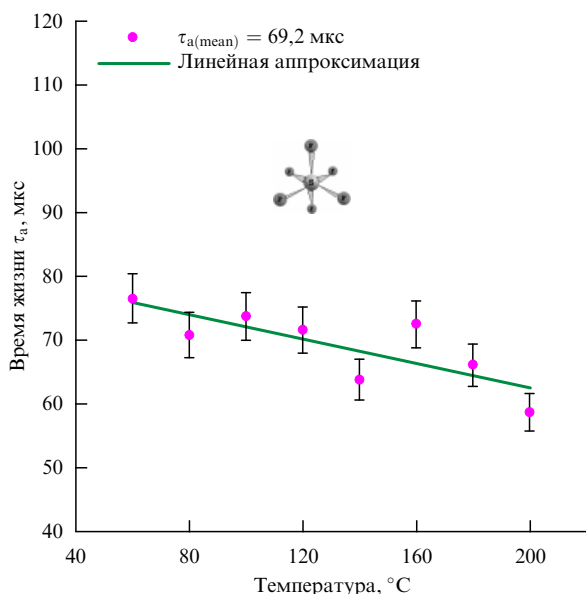


Рис. 7. Диаграмма рассеяния и корреляционная связь зависимости среднего времени жизни τ_a ионов SF_6^- от температуры камеры ионизации.

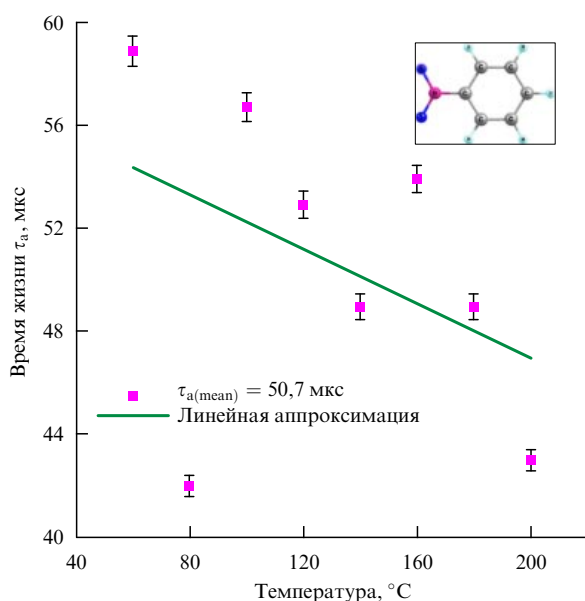


Рис. 8. Диаграмма рассеяния и корреляционная связь зависимости среднего времени жизни τ_a ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ от температуры камеры ионизации.

гистрации нейтральных частиц (ионов, автоотщепивших добавочный электрон) на анодном резисторе ВЭУ при температуре камеры ионизации $T_{\text{IC}} \geq 180^\circ\text{C}$, поскольку ОИ вырывают больше электронов, чем одноимённые положительные ионы [81, 82] (нейтральные атомы вырывают примерно такое же число вторичных электронов, как и положительные однозарядные ионы с равной энергией [83, 84]) [85].

Увеличение падения напряжения на анодном резисторе ВЭУ при регистрации коротких импульсов неэффективно, так как амплитуда напряжения сигнала на выходе усилителя $U_{\text{out}} = k I_{\text{in}} R_a$ ограничена максимально допустимой величиной анодного резистора $R_a = \tau_p / C_a$,

где k — коэффициент усилителя, I_{in} — входной ток анода ВЭУ, τ_p — длительность импульса, C_a — ёмкость анода ВЭУ и входных цепей усилителя. Включение эксплуатируемого широкополосного импульсного усилителя, имеющего низкое входное сопротивление и коэффициент преобразования 40 мВ мкА^{-1} [86], по схеме непосредственного преобразования входного тока в выходное напряжение, позволит повысить чувствительность измерительной схемы в широкой полосе принимаемых частот. Однако преобразование входного тока в выходное напряжение потребует изменения схемы включения ВЭУ [87] (отрицательное напряжение на катоде умножителя и заземление анода), что приведёт к регистрации заряженных и нейтральных частиц с разной эффективностью (неодинаковая чувствительность ВЭУ к заряженным (k_1) и нейтральным (k_2) частицам, где $k_1 \neq k_2$ — коэффициенты вторичной эмиссии ВЭУ). С другой стороны, по-видимому, температура КИ сказывается на КЭВ ионов и КЭВН, которые записываются в два приёма и являются основой расчёта τ_a . Как видно из рис. 5, 6, шум на КЭВ в диапазоне энергии ионизирующих электронов от $-0,4$ до $0,4$ эВ выше, чем шум на нулевой линии (вне диапазона). В то же время скорость счёта шумовых импульсов ВЭУ составляет $3-5 \text{ с}^{-1}$ при заземлении катода умножителя (рис. 1а) и положительном напряжении на аноде [87]. Следовательно, шум на КЭВ в указанном диапазоне является функцией первичного тока и величины порога дискриминации входной цепи импульсного усилителя, что в итоге приводит к выбросам $\sim 10\%$ на диаграмме рассеяния τ_a для ионов SF_6^- , которая в качестве примера приведена на рис. 9. Рассеяние τ_a обусловлено статистическими шумами, подобными дробовому шуму¹, присущему малым токам, таким как в электронной лампе. Этот шум возникает как результат вероятностных процессов вследствие адсорбционной неоднородности поверхности КИ. Согласно теории Н.В. Черепнина [80], "на поверхности адсорбента существуют центры адсорбции с различными силами притяжения, энергия связи, соответствующая этим силам, различна. Следовательно, относя энергию связи к молю адсорбированного газа, мы этим самым выражаем величину средней энергии адсорбции для 6×10^{23} газовых молекул, среди которых могут быть молекулы с энергией связи как больше, так и меньше средней, т.е. адсорбция молекул в различных местах адсорбента не одинакова". Всё это, как хорошо известно, существенно влияет на характер эмиссии заряженных частиц, делая их десорбцию также неоднородной.

Сильная обратная корреляционная связь интенсивности сигнала ионов SF_6^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ и температуры (рис. 10, 11) также обусловлена с изменением адсорбционной способности поверхности КИ. Адсорбционная способность поверхности обычно обнаруживается по изменению давления в адсорбционном объёме. Экспериментальные исследования Н.А. Балашовой, Н.С. Меркуловой [88] и теоретические исследования на основе общих представлений электронной теории хемосорбции и катализа Ф.Ф. Волькенштейна, Ш.М. Когана [89] показали, что физически адсорбированные молекулы газа легко

¹ Дробовой шум — беспорядочные флуктуации напряжений и токов относительно их среднего значения в цепях электрических и электронных устройств, обусловленные дискретностью носителей электрического заряда — электронов, ионов.

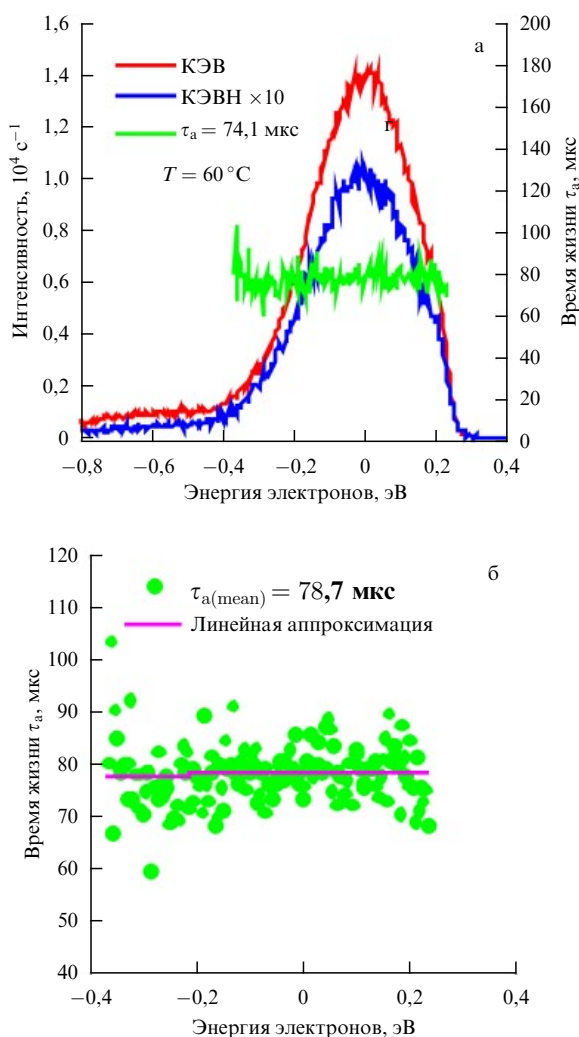


Рис. 9. (В цвете онлайн.) (а) Кривые эффективного выхода ионов SF_6^- вместе с нейтральными частицами (КЭВ) и нейтрального компонента N^0 (КЭВН), а также автораспадная кривая времени жизни τ_a в зависимости от энергии ионизирующих электронов. (б) Диаграмма рассеяния и корреляционная линейная связь времени жизни ионов и энергии ионизирующих электронов.

"испаряются" с поверхности при облучении её светом в инфракрасном, видимом и ультрафиолетовом диапазонах. Следовательно, изменение температуры адсорбента как разновидность облучения влечёт за собой изменение давления, а при этом изменяется отношение количеств газов, находящихся в свободном и адсорбированном состояниях. Последнее приводит к очищению поверхности КИ и увеличению на ней вероятности нейтрализации ионов SF_6^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$, которая проявляется в падении интенсивности сигнала. Однако наблюдаемая линейная зависимость интенсивности сигнала ионов SF_6^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ от температуры КИ подтверждает отсутствие побочных процессов в источнике ионов (например, поверхностной ионизации на термокатоде).

7. Заключение

Проведено исследование процессов резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами гексафторида серы и нитробензола на статическом модифицированном для исследования отрицательных ионов масс-спектрометре

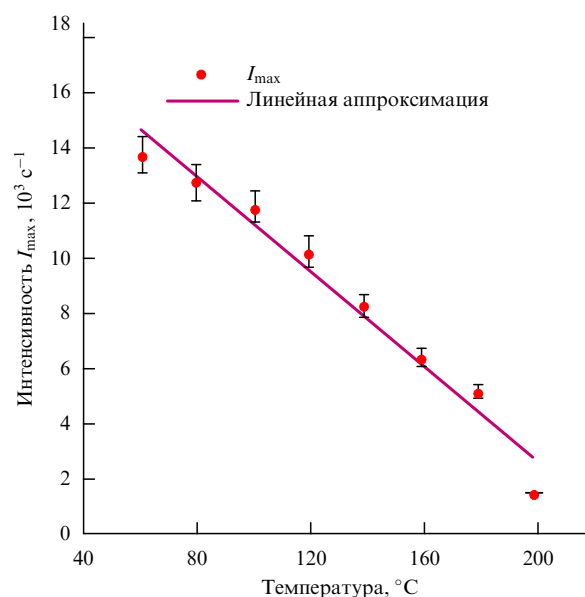


Рис. 10. Диаграмма рассеяния и корреляционная связь зависимости интенсивности ионов SF_6^- от температуры камеры ионизации.

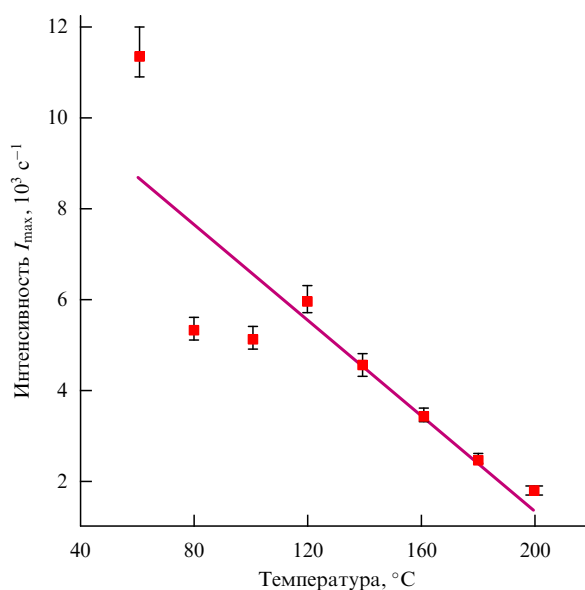


Рис. 11. Диаграмма рассеяния и корреляционная связь зависимости интенсивности ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ от температуры камеры ионизации, I_{max} — интенсивность сигнала в максимуме кривой эффективного выхода (см. рис. 5, 6).

МИ-1201В с девяностоградусным секторным магнитным полем в режиме счёта импульсов. Исследование проведено по уточнённой методике благодаря установке специально сконструированного ионного фильтра в источник ионов прибора. Фильтр ионов позволил исключить из общего ионного потока, приходящего к системе регистрации, те ионы, которые после своего образования в газовой фазе в камере ионизации в процессах РЗЭ адсорбировались на её поверхности, стабилизировались там и затем, частично десорбиравшись, присоединялись к чисто газофазным автоионизационным ионам, являющимся непосредственно объектами исследований. Измерены времена жизни τ_a отрицательных молекулярных ионов обоих изученных соединений как в обычном

режиме (без прогрева камеры ионизации), так и в широком интервале температур — от 60 до 200 °С. В итоге измеренная величина τ_a составила $\approx (69,20 \pm \pm 0,05)$ мкс для ионов SF_6^- и $\approx (50,70 \pm \pm 0,05)$ мкс для ионов $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$, что в два раза меньше типичной величины для приборов этого класса при номинальной температуре камеры ионизации $T_{\text{IC}} = 60^\circ\text{C}$. Отклонение τ_a от средней арифметической величины на автораспадной кривой внутри резонанса составило ± 10 мкс. Величина $\tau_a \pm 10$ мкс вызвана вероятностным процессом адсорбции ионов SF_6^- и $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$ на поверхности камеры ионизации, поскольку адсорбция оказывает влияние на интенсивность газофазных ионов, а также вследствие раздельной записи КЭВ полного тока и тока нейтрального компонента, что в итоге в целом влияет на точность измерений. В то же время имеет место достаточно слабая обратная корреляционная связь τ_a и температуры, что позволяет сделать основное заключение: τ_a не зависит от температуры.

Таким образом, в проведённых нами исследованиях установлено, что при удалении десорбированных ионов из общего регистрируемого потока измеренные величины τ_a фактически не зависят от температуры камеры ионизации и, следовательно, от температуры исходных молекул, образующих отрицательные ионы в процессах РЗЭ. Это ставит под сомнение общепринятую концепцию "многоэкспоненциальности", которая обычно используется для объяснения разброса экспериментальных значений τ_a , поскольку эта концепция предполагает наличие такой зависимости (по принципу: чем выше температура, тем меньше τ_a).

Предложенная в настоящей работе улучшенная методика экспериментальной оценки времени жизни долгоживущих отрицательных ионов позволяет сократить экспериментальную погрешность, обусловленную эффектами взаимодействия ионов с поверхностью камеры ионизации прибора, и получить оценку времени жизни, более близкую к его истинному значению. Последнее даёт более точные теоретические ориентиры для лучшего понимания механизмов образования и распада этих ионов, а также для практического применения веществ со свойствами сильных электронных акцепторов, которые являются важными элементом многих современных нанотехнологий.

Список литературы

1. Feshbach H *Ann. Physics* **5** 357 (1958)
2. Fano U *Phys. Rev.* **124** 1866 (1961)
3. Демков Ю Н *ЖЭТФ* **49** 885 (1965); Demkov Yu N *Sov. Phys. JETP* **22** 615 (1965)
4. O'Malley T F *Phys. Rev.* **150** 14 (1966)
5. Bardsley J N, Mandl F *Rep. Prog. Phys.* **31** 471 (1968)
6. Herzenberg A J *Chem. Phys.* **51** 4942 (1969)
7. Taylor H S, Thomas L D *Phys. Rev. Lett.* **28** 1091 (1972)
8. Schulz G J *Rev. Mod. Phys.* **45** 423 (1973)
9. Хвостенко В И, Толстик Г А *Успехи химии* **45** 251 (1976); Khvostenko V I, Tolstikov G A *Russ. Chem. Rev.* **45** 127 (1976)
10. Christophorou L G, in *Advances in Electronics and Electron Physics* Vol. 46 (Ed. L Marton) (New York: Academic Press, 1978) p. 55
11. Смирнов Б М *Отрицательные ионы* (М.: Атомиздат, 1978); Пер. на англ. яз.: Smirnov B M *Negative Ions* (New York: McGraw-Hill, 1982)
12. Илленбергер Е, Смирнов Б М *УФН* **168** 731 (1998); Illenberger E, Smirnov B M *Phys. Usp.* **41** 651 (1998)
13. Simons J *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62** 107 (2011)
14. Fabrikant I I *Phys. Rev. A* **94** 052707 (2016)
15. Zawadzki M et al. *Phys. Rev. Lett.* **121** 143402 (2018)
16. Бучельникова Н С *УФН* **65** 351 (1958)
17. Александров Н Л, Напартович А П *УФН* **163** (3) 1 (1993); Aleksandrov N L, Napartovich A P *Phys. Usp.* **36** 107 (1993)
18. Checchetto V et al. *Biophys. Chem.* **182** 51 (2013)
19. Brooks J S *Chem. Soc. Rev.* **39** 2667 (2010)
20. Koh W et al. *ChemPhysChem.* **17** 1095 (2016)
21. Khvostenko V I, Vorob'yov A S, Khvostenko O G *J. Phys. B* **23** 1975 (1990)
22. Khvostenko O G et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **199** 1 (2015)
23. Blau L M, Novick R, Weinfeld D *Phys. Rev. Lett.* **24** 2168 (1970)
24. Khvostenko O G, Tuimodov G M *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20** 3699 (2006)
25. Khvostenko O G et al. *Chem. Phys. Lett.* **711** 81 (2018)
26. Edelson D, Griffiths J E, McAfee K B (Jr) *J. Chem. Phys.* **37** 917 (1962)
27. Liu Y, Suess L, Dunning F B J *Chem. Phys.* **122** 214313 (2005)
28. Rajput J, Lammich L, Andersen L H J *Phys. Rev. Lett.* **100** 153001 (2008)
29. Menk S, Dissertation (Germany, 2013)
30. Harland P W, Thynne J C J *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7** 29 (1971)
31. Stock M G *Dyn. Mass Spectrom.* **4** 197 (1976)
32. Odom P W, Smith D L, Futrell J H J *Phys. B* **8** 1349 (1975)
33. Compton R N et al. *J. Chem. Phys.* **45** 4634 (1966)
34. Лукин В Г, Туймедов Г М *ПТЭ* (5) 77 (2013); Lukin V G, Tuimodov G M *Instrum. Exp. Tech.* **56** 565 (2013)
35. Harland P W, Thynne J C J *J. Phys. Chem.* **75** 3517 (1971)
36. Klotz C F J *Chem. Phys.* **46** 1197 (1967)
37. Воробьев А С и др. *ЖТФ* **79** (9) 11 (2009); Vorob'ev A S et al. *Tech. Phys.* **54** 1255 (2009)
38. Lukin V G, Khvostenko O G, Tuimodov G M *Int. J. Mass Spectrom.* **399–400** 17 (2016)
39. Лукин В Г, Хвостенко О Г, Туймедов Г М *Письма в ЖТФ* **42** (4) 96 (2016); Lukin V G, Khvostenko O G, Tuimodov G M *Tech. Phys. Lett.* **42** 215 (2016)
40. Лукин В Г, Хвостенко О Г, Туймедов Г М *Письма в ЖТФ* **42** (4) 96 (2016); Lukin V G, Khvostenko O G, Tuimodov G M *Tech. Phys. Lett.* **42** 215 (2016)
41. Лукин В Г, Хвостенко О Г *УФН* **187** 981 (2017); Lukin V G, Khvostenko O G *Phys. Usp.* **60** 911 (2017)
42. Лукин В Г, Туймедов Г М *ПТЭ* (1) 51 (2019); Lukin V G, Tuimodov G M *Instrum. Exp. Tech.* **62** 47 (2019)
43. Kaminsky M *Atomic and Ionic Impact Phenomena on Metal Surfaces* (Berlin: Springer-Verlag, 1965); Пер. на русск. яз.: Каминский М *Атомные и ионные столкновения на поверхности металла* (М.: Мир, 1967)
44. Смирнов Б М *Физика атома и иона* (М.: Энергоатомиздат, 1986); Пер. на англ. яз.: Smirnov B M *Physics of Atoms and Ions* (New York: Springer, 2003)
45. Masel R I *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces* (New York: Wiley, 1996)
46. MacDonald R J, O'Connor D J *Aust. J. Phys.* **37** 389 (1984)
47. Cooper B H et al. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **64** 49 (1992)
48. Kammerer J, Carle R, Kammerer D R J *J. Agric. Food Chem.* **59** 22 (2011)
49. Gupta S et al. *AIP Adv.* **8** 065225 (2018)
50. Minissale M, Congiu E, Dulieu F *Astron. Astrophys.* **585** A146 (2016)
51. Филатов В Н, Сысоев А А, Морозов О В *ПТЭ* (1) 77 (1981)
52. Roberts T D, Burch B D *Rev. Sci. Instrum.* **35** 1067 (1964); Робертс Т Д, Бурч Б С *Приборы для научных исследований* (8) 140 (1964)
53. Черепнин Н В *Вакуумные свойства материалов для электронных приборов* (М.: Советское радио, 1966)
54. Edelson D, Griffiths J E, McAfee K B (Jr) *J. Chem. Phys.* **37** 917 (1962)
55. Hadjiantjiniou A, Christophorou L G, Carter J G J *Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **69** 1691 (1973)
56. Хвостенко В И *Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии* (М.: Наука, 1981)
57. Хвостенко В И и др. *Изв. АН СССР Сер. хим.* (3) 681 (1973)

58. Лукин В Г, Воробьев А С, Ломакин Г С *ПТЭ* (4) 121 (2009); Lukin V G, Vorob'ev A S, Lomakin G S *Instrum. Exp. Tech.* **52** 560 (2009)
59. Тальрозе В Л, Франкевич Е Л *ЖФХ* **34** 2709 (1960)
60. Giese C F "Ion-neutral reactions", in *Advances in Chemical Physics: Molecular Beams* Vol. 10 (Ed. J Rose) (New York: John Wiley and Sons, 1966) p. 247; Пер. на русск. яз.: Гизе К "Реакции ионов с нейтральными частицами", в сб. *Исследования с молекулярными пучками* (Под ред. А М Бродский, В Б Леонаса) (М.: Мир, 1969) с. 281
61. Тютиков А М *УФН* **100** 467 (1970); Tyutikov A M *Sov. Phys. Usp.* **13** 204 (1970)
62. Cravath A M *Phys. Rev.* **33** 605 (1929)
63. Loeb L B *Phys. Rev.* **48** 684 (1935)
64. Massey H S W, Burhop E H S *Electronic and Ionic Impact Phenomena* (Oxford: Clarendon Press, 1952); Пер. на русск. яз.: Мессе Г, Бархоп Е *Электронные и ионные столкновения* (М.: ИЛ, 1958)
65. Агеев В Н, Куценко Э Н *ЖТФ* **39** 1275 (1969)
66. *Техническое описание и инструкция по эксплуатации масс-спектрометра МИ-1201В* (Сумы: Производственное объединение "Электрон", 1983)
67. Christophorou L G *Atomic and Molecular Radiation Physics* (London: Wiley-Interscience, 1971)
68. De Boer J H *The Dynamical Character of Adsorption* (Oxford: Clarendon P, 1968); Пер. на русск. яз.: Де-Бур Я *Динамический характер адсорбции* (М.: ИЛ, 1962)
69. Hickam W M, Berg D, in *Advances in Mass Spectrometry* (Ed. J D Waldron) (New York: Pergamon Press, 1959) p. 458; Пер. на русск. яз.: Хиккам, Берг, в сб. *Успехи масс-спектрометрии* (Под ред. Дж Д Уолдрона) (М.: ИЛ, 1963) с. 458
70. Волькенштейн Ф Ф *Физикохимия поверхности полупроводников* (М.: Наука, 1973)
71. Adamson A W *Physical Chemistry of Surfaces* (New York: Academic Press, 1973); Пер. на русск. яз.: Адамсон А *Физическая химия поверхностей* (М.: Мир, 1979)
72. Becker J A *Phys. Rev.* **28** 341 (1926)
73. De Boer I H *Electron Emission and Adsorption Phenomena* (Cambridge: The Univ. Press, 1935); Пер. на русск. яз.: Де-Бур Ж Г *Электронная эмиссия и явления адсорбции* (М.–Л.: ГРОТЛ, 1936)
74. Brunauer S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **62** 1723 (1940)
75. Gregg S J, Sing K S W *Adsorption, Surface Area and Porosity* (London: Academic Press, 1982); Пер. на русск. яз.: Грег С, Синг К *Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость* (М.: Мир, 1984)
76. Авгуль Н Н, Киселев А В, Пошкус Д П *Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях* (М.: Химия, 1975)
77. Карнаузов А П, в сб. *Адсорбция и пористость. Труды 4-ой Всесоюз. конф. по теоретическим вопросам адсорбции, Ленинград, 29 января–2 февраля 1974 г.* (Отв. ред. М М Дубинин, В В Серпинский) (М.: Наука, 1976)
78. Ehrlich G, in *Molecular Processes in Adsorption on Metals. Trans. 8th Natl. Vacuum Symp.* 1961 (Oxford: Pergamon Press, 1962) p. 126
79. Redhead P A, Hobson J P, Kornelson E V *The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum* (London: Chapman and Hall, 1968)
80. Черепнин В Н *Сорбционные явления в вакуумной технике* (М.: Советское радио, 1973)
81. Inghram G M, Hayden R J, Hess D C, in *Mass Spectrometry in Physic Research. Proc.s of the NBS Semicentennial Symp. on Mass Spectroscopy in Physics Research, September 6–8, 1951* (National Bureau of Standards Circular, Vol. 522) (Washington, DC: National Bureau of Standards, 1953) p. 257
82. Дукельский В М, Зандберг Э Я *ЖЭТФ* **19** 73 (1949)
83. Berry H W *Phys. Rev.* **74** 848 (1948)
84. Stier P M, Barnett C F, Evans G E *Phys. Rev.* **96** 973 (1954)
85. Акишин А И *УФН* **66** 331 (1958); Akishin A I *Sov. Phys. Usp.* **1** 113 (1958)
86. Залкинд В М, Сушко И С, Тарасенко В П *ПТЭ* (5) 110 (1982)
87. Гусев В Б, Поленов Б В, Хазанов Б И, в сб. *Ядерное приборостроение. Труды союзного научно-исследовательского института приборостроения* Вып. 8 (М.: Атомиздат, 1968)
88. Балашова Н А, Меркулова Н С, в сб. *Изучение специфической адсорбции ионов и положения точки нулевого заряда методом меченных атомов. Тр. 4-го совещания по электрохимии* (М.: АН СССР, отд. хим. наук, 1950)
89. Волькенштейн Ф Ф, Коган Ш М *Изв. АН СССР. Отд. хим. наук* **9** 1536 (1959)

Desorption processes in the measurement of weak currents

V.G. Lukin^(*), O.G. Khvostenko

Institute of Molecular and Crystal Physics — Subdivision of the Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences, prosp. Oktyabrya 151, 450075 Ufa, Russian Federation
E-mail: ^(*) Lukin@anrb.ru

It was previously shown that the experimental measurement of the lifetime of gas-phase negative ions formed in autoionization states during resonant electron capture by molecules is inherently fraught with inaccuracy due to adsorption of ions on the walls of the ionization chamber, with some of them surviving there and staying stabilized as 'eternal' till they eventually desorb back into the vacuum and merge with the total ion flow; this leads to an upward distortion of lifetime measurements. This paper describes a technique for removing desorbed ions from the total flow using an ion filter that lets only gas-phase ions pass into the detection system but detains the desorbed ions due to the differences among their kinetic energies.

Keywords: resonant electron capture, lifetime of negative ions, temperature dependence, ion adsorption, mass spectrometry

PACS numbers: **34.35. + a, 37.20. + j**

Bibliography — 89 references

Received 11 April 2019, revised 19 June 2019

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (5) 525–538 (2020)

Physics – Uspekhi **63** (5) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.07.038615>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.07.038615>