

ТОЧНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ВРЕМЕНИ ЖИЗНИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ SF_6^- В МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

© 2019 г. В. Г. Лукин*, Г. М. Туймедов

*Институт физики молекул и кристаллов Уфимского федерального исследовательского центра РАН
Россия, 450075, Уфа, просп. Октября, 151*

** e-mail: Lukin@anrb.ru*

Поступила в редакцию 11.02.2018 г.

После доработки 27.06.2018 г.

Принята к публикации 30.07.2018 г.

Описана методика корректного измерения среднего времени жизни отрицательных ионов, которые образуются вследствие резонансного захвата медленных электронов молекулами при проведении исследований на статическом масс-спектрометре МИ-1201В.

DOI: 10.1134/S0032816219010178

ВВЕДЕНИЕ

Проблема измерения времени жизни τ_a относительно автоотщепления электрона долгоживущими отрицательными молекулярными ионами (д.о.м.и.), образующимися при резонансном захвате молекулами медленных электронов ($E_e = 0$ –15 эВ) [1], остается актуальной и в настоящее время. Это связано с большим разбросом в значениях $\tau_a = 10$ – 10^4 мкс, которые были получены различными исследовательскими группами. Столь большую разницу в экспериментальных значениях τ_a объясняли различной фокусировкой заряженных и нейтральных частиц (горизонтально и вертикально отклоняющие пластины подобно пластинам в электронно-лучевых трубках) [2], неодинаковыми условиями в источнике ионов (ИИ): энергия электронов [3], давление [4], температура (термокатод) [5], недостаточной светосилой источника ионов [6].

Однако ни одна из указанных выше гипотез не была подтверждена экспериментально. С середины 70-х годов XX в. большинство исследователей склонилось к многоэкспоненциальной температурной концепции, предложенной Харландом и Тине [7]. Ссылаясь на теоретическую работу Клотса [8], авторы [7] предположили, что источником разногласий в результатах измерений времени жизни τ_a д.о.м.и. может служить “многоэкспоненциальность” самого процесса захвата. Даже в том случае, когда ионы образуются вследствие захвата моноэнергетичных электронов, на результатах измерений должно сказаться тепловое распределение энергии по частицам в пучке исходных нейтральных молекул в камере иониза-

ции (КИ). В результате, в источнике ионов будут образовываться ионы с неодинаковой избыточной энергией и, следовательно, с различными значениями времени жизни. Другими словами, распад ионов будет иметь многоэкспоненциальный характер, и значение τ_a будет зависеть от Δt — ширины временного окна, т.е. времени пролета ионами расстояния от области их образования в ИИ до коллектора используемого в системе регистрации (рис. 1а) вторичного электронного умножителя (в.э.у.), т.е. от технических характеристик конкретного прибора (например, от напряжения, ускоряющего ионы, U_{acc} , от температуры КИ T_{ci}). Таким образом, при обработке результатов измерений следует учитывать, что значения τ_a могут зависеть, в частности, от технических характеристик прибора $\tau_a = f(\Delta t, T_{\text{ci}})$.

Экспериментально многоэкспоненциальность распада ионов впервые была обнаружена Одомом и др. при измерениях на масс-спектрометре ионно-циклотронного резонанса [9]. В зависимости от условий наблюдения ширины резонанса значения τ_a для ионов SF_6^- могли изменяться от 50 мкс до 10 мс. Аналогичный разброс в значениях τ_a ионов SF_6^- , C_6F_6^- наблюдался при исследовании реакций переноса ридберговских высоковольтных электронов в экспериментах с ионной ловушкой Пеннинга [10, 11] и при измерениях времени τ_a ионов SF_6^- на электростатическом круговом накопителе ионов ELISA [12]. В экспериментах на криогенной ионно-пучковой ловушке [13] измеренные значения $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ лежали в миллисекундном диапазоне. Попытка исследовать влияние на

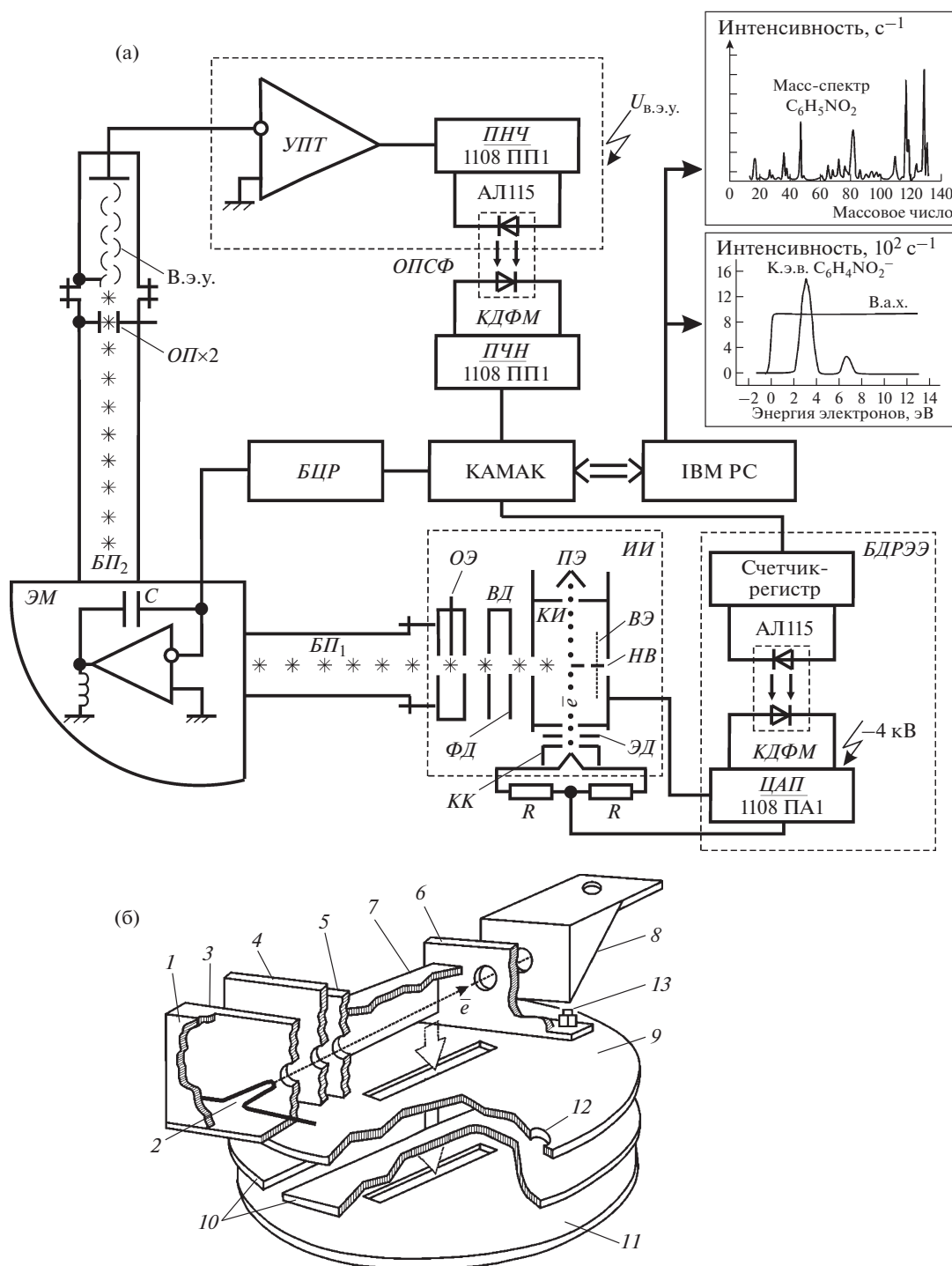


Рис. 1. а — функциональная схема масс-спектрометра отрицательных ионов на основе МИ-1201В (БП₁, БП₂ — области, свободные от электрических и магнитных полей; ЭМ — электромагнит; ОП — отклоняющие пластины плоского конденсатора; в.э.у. — вторичный электронный умножитель МС-17/А; УПТ — усилитель постоянного тока; ОПСФ — оптопара: свето-/фотодиод; АЦП — аналого-цифровой преобразователь и ЦАП — цифроаналоговый преобразователь на основе микросхемы 1108 ПП1 — преобразователя напряжение—частота (ПНЧ) и частота—напряжение (ПЧН); БДРЭЭ — блок дискретной развертки ионизирующих электронов по энергии на базе ЦАП; КФДМ — кремниевый фотодиод; ИИ — источник ионов; НВ — напуск вещества; ОЭ — отклоняющий/корректирующий ионы электрод; БЦР — блок цифровой развертки магнитного поля масс-анализатора; КИ — камера ионизации); **б** — конструкция источника ионов типа Нира [6] (1 — экран (отражатель); 2 — W-катод прямого нагрева; 3 — катодная коробочка (КК); 4 — экранирующая диафрагма (ЭД); 5, 6 — передняя и задняя стенки камеры ионизации (КИ); 7 — выталкивающий электрод (ВЭ); 8 — приемник электронов (ПЭ); 9 — крышка камеры ионизации; 10 — расщепленный электрод (1/2 ВД, 1/2 ФЭ — фокусирующий электрод); 11 — вытягивающий электрод (ВД); 12 — проходное отверстие под траверсу; 13 — четыре сборочных винта).

τ_a больцмановского распределения нейтральных молекул-мишеней по колебательным степеням свободы с помощью простой статистической модели Илленбергера–Смирнова–Компанейца была предпринята в [14].

Однако экспериментальная проверка пригодности гипотезы многоэкспоненциального распада в работах [15–18] показала ее несостоятельность. Согласно результатам проведенных измерений основной причиной большого разброса в значениях τ_a является адсорбция д.о.м.и. на поверхности камеры ионизации. Часть из тех адсорбированных на поверхности *КИ* ионов, которые не успели нейтрализоваться на поверхности по энергетическим причинам, оказывается способной отщепить добавочный электрон, т.е. они оказываются долгоживущими. Покинув *КИ*, эти долгоживущие ионы вливаются в общий пучок ионов и искажают тем самым истинную величину полного тока ионов *и*, следовательно, экспериментальные значения τ_a . Эти исследования позволили выяснить истинные причины искажений в значениях τ_a при проведении измерений, но вопрос о проведении точных измерений времени жизни ионов оставался открытым. В данной работе предлагается методика измерения τ_a , которая позволяет получать более объективные с физической точки зрения данные.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения точных измерений τ_a д.о.м.и. гексафторида серы (SF₆) мы использовали модернизированный масс-спектрометр, функциональная схема которого приведена на рис. 1а. Показанный на рис. 1б источник ионов типа Нира характеризуется повышенной светосилой и возможностью без затруднений изменять его технические характеристики [6]. Методика измерения τ_a на времяпролетных масс-спектрометрах была впервые описана в фундаментальной работе Эдельсона [19]. Адаптация подобной методики для измерений на статических масс-спектрометрах обсуждается в работе Хвостенко [20]. С более поздним изложением методики Хвостенко можно ознакомиться в [21].

Коллектор в.э.у. на рис. 1а регистрирует пучок из д.о.м.и. и нейтральных частиц — ионов, автоотщепивших добавочный электрон после прохождения пучком ионов области трубы *БП*₂ от масс-анализатора до вторичного электронного умножителя (в.э.у. с корытообразными диодами). Методика измерения τ_a основана на выделении из полного тока ионов *N* на входе в *БП*₂ тока нейтральных частиц *N*⁰ в электрическом поле плоского конденсатора *ОП*, который установлен перед коллектором в.э.у. Вначале проводится запись кривой эффективного выхода (к.э.в.)

полного тока ионов (кривая 1 на рис. 2а), а затем, после подачи отрицательного потенциала на конденсатор, записывается к.э.в. нейтральной компоненты (кривая 2). После записи к.э.в. в режиме on-line вычисляется среднее время жизни SF₆[−] в предположении экспоненциального распада со временем:

$$N^- = N \exp(-t/\tau_a),$$

где *N* — число ионов в начальный момент времени *t* = 0 (полный ток ионов); *N*[−] = *N* − *N*⁰ — число ионов, не распавшихся по прошествии времени *t*; *t* — время пролета пучком ионов *БП*₂ — пространства, свободного от электрических и магнитных полей, в течение которого некоторые ионы из пучка испытывают акт автоотщепления и превращаются в нейтральные молекулы.

В данной работе при определении τ_a используется возможность устранять из пучка вклад ионов, десорбированных с поверхности камеры ионизации, до того, как они достигнут область трубы *БП*₁ от источника ионов до масс-анализатора. Заметный вклад этих ионов в полный ток привел бы к большой ошибке при определении истинной величины τ_a [15–18]. С этой целью расщепленный электрод 10 (рис. 1б) в источнике ионов был заменен электродом такой же конструкции, что и крышка *КИ*. В новом электроде щель 2 × 8 мм была затянута мелкоструктурной сеткой с прозрачностью ~80% от вторичного электронного умножителя ВЭУ-2А [22]. В процессе исследований на этот электрод подавали потенциал, отрицательный относительно крышки *КИ*, как показано на рис. 1б.

Перед проведением измерения τ_a отрицательных ионов сначала проводилась настройка на максимум интенсивности сигнала, а затем на конденсатор (*ОП*, рис. 1а) подавалось напряжение с целью выделения нейтральной компоненты из пучка полного тока ионов, как при записи к.э.в. нейтральной компоненты (см. раздел методики эксперимента) при измерении τ_a [19–21]. Величина сигнала фиксировалась, и отклоняющее напряжение с конденсатора снималось. Зафиксированная величина сигнала вновь воспроизводилась подачей напряжения отсечки относительно крышки *КИ* на электрод, установленный вместо электрода 10 (рис. 1б). Таким образом, до входа пучка полного тока ионов в трубу масс-анализатора *БП*₁ из пучка удалялись ионы, испытавшие адсорбцию. При этом на ионы, образовавшиеся в нормальном режиме резонансного захвата электронов исследуемой молекулой в газовой фазе, напряжение отсечки не оказывает существенного влияния, так как они обладают достаточно большой кинетической энергией. Последняя равна отрицательному потенциалу выталки-

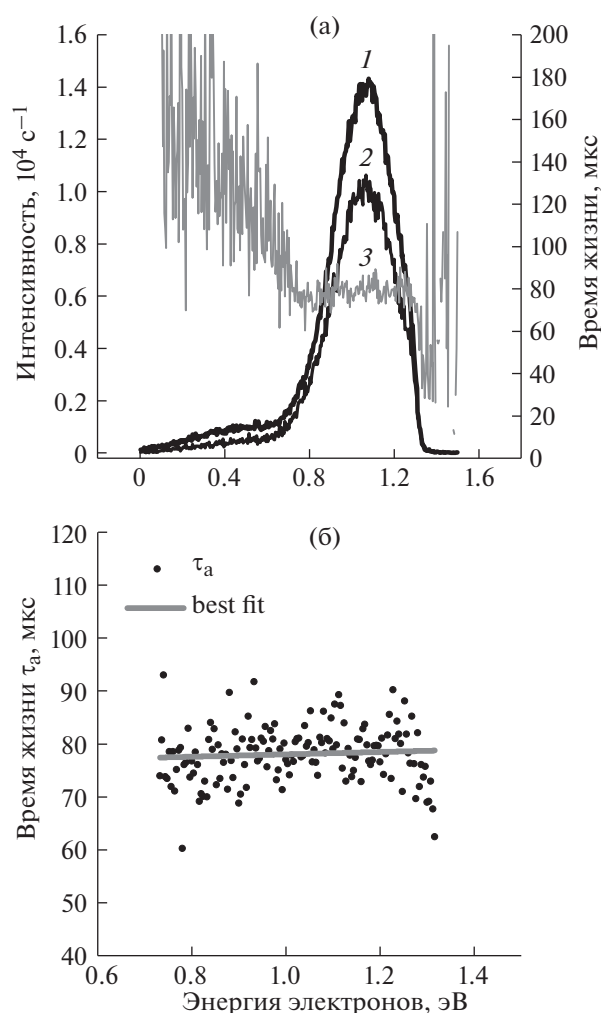


Рис. 2. а — кривые эффективного выхода: 1 — полного тока ионов ($\text{SF}_6^- + \text{SF}_6^0$), 2 — тока нейтральной компоненты (SF_6^0), 3 — автораспадная линия отрицательных ионов SF_6^- от энергии ионизирующих электронов; б — диаграмма рассеяния и корреляционная связь (best fit) зависимости времени жизни ионов от энергии ионизирующих электронов.

вающего электрода $\sim 1\text{--}1.5 \text{ эВ}$ (ВЭ рис. 1б), которая существенно больше кинетической энергии ионов, десорбированных с поверхности *КИ*. Кинетическая энергия десорбированных ионов, очевидно, не превышает величины kT (k — постоянная Больцмана, T — температура *КИ*). Фокусировка основного измеряемого ионного пучка на максимум интенсивности сигнала при проведении измерений осуществляется, с одной стороны, ионами, адсорбированными на крышке *КИ*, а с другой — потенциалом на корректирующем электроде (рис. 1а) [23]. После описанной выше подготовительной процедуры прибор готов для проведения измерений τ_a .

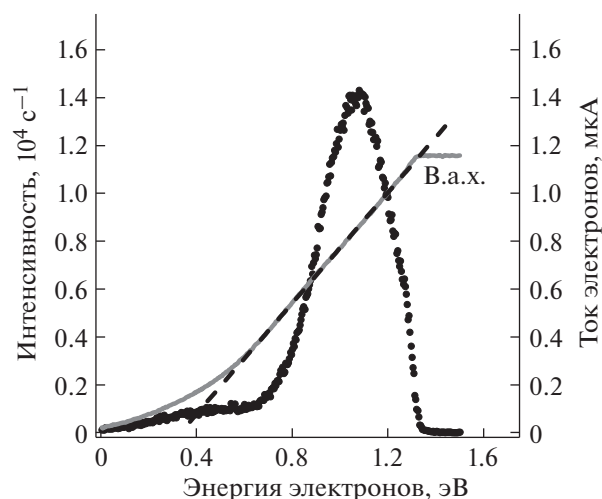


Рис. 3. Кривая эффективного выхода долгоживущих отрицательных молекулярных ионов SF_6^- и вольт-амперная характеристика (в.а.х.) источника ионов.

При последующем измерении τ_a процедуру подготовки необходимо провести заново, поскольку величина отношения массы к заряду m/z , в соответствии с которыми должно быть установлено напряжение отсечки, для различных ионов заметно отличается.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения τ_a д.о.м.и. SF_6^- по уточненной методике проводились на приборе в режиме счета импульсов (усилитель постоянного тока *УПТ* на рис. 1а заменялся широкополосным импульсным усилителем). В соответствии с избранной методикой записывались к.э.в. полного тока ионов (1 на рис. 2а) и нейтральной компоненты (кривая 2). Запись к.э.в. проводилась при развертке с квантованием энергии ионизирующих электронов 4 мЭВ.

Коллимированный электромагнитом пучок электронов определенной энергии проходит через камеру ионизации *КИ*, содержащую пары исследуемого вещества. Базовое давление в основной вакуумной камере на уровне $\sim 10^{-6}$ Па обеспечивало условия, требуемые для однократных столкновений в камере ионизации (где давление примерно на порядок выше). При заданном отношении m/z к.э.в. можно записывать в диапазоне 0—14 эВ как функцию от энергии ионизирующих электронов. Калибровка шкалы энергии электронов проводилась по максимумам к.э.в. ионов $\text{SF}_6^-/\text{SF}_6$ (0 эВ) и $\text{C}_6\text{H}_5^-/\text{C}_6\text{H}_6$ (8 эВ). В процессе напуска SF_6 в камеру ионизации стабильное давление достигалось при температуре стенок *КИ* $\sim 60^\circ\text{C}$ в результате нагрева от излучения катода и дополнительно от печки камеры ионизации.

Исследования проводили при “стандартных” условиях. Под этим термином подразумевается выставление номинальных потенциалов на линзах электронной оптики источника ионов, соответствующих калибровке шкалы энергии электронов, и стабильное давление при напуске в КИ исследуемого вещества. Регистрация к.э.в. ионов SF₆[−] осуществлялась при такой настройке источника ионов, чтобы она приходилась на линейную область восходящего участка вольт-амперной характеристики (в.а.х.), который показан на рис. 3 штриховой линией. Если же настройку прибора выполнить таким образом, чтобы запись к.э.в. ионов SF₆[−] приходилась на начальный участок в.а.х., то в этом случае будет вноситься ошибка, оказывающая влияние на воспроизводимость измерений τ_a ввиду неэквипотенциальности катода, приводящей к нарушению стабильности процесса адсорбции д.о.м.и. на поверхности камеры ионизации. Наличие тока электронов на начальном участке характеристики обусловлено тем, что часть электронов, эмитированных катодом, имеет начальные скорости, достаточные для преодоления отрицательного потенциала на катодной коробочке (КК на рис. 1а).

После записи к.э.в. в режиме on-line вычислялось среднее время жизни $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ по приведенной выше формуле. Время $t = 6.00 \pm 0.05$ мкс, за которое пучок ионов пролетает область трубы БП₂ от масс-анализатора до коллектора в.э.у. на рис. 1а, т.е. область, свободную от электрических и магнитных полей, было измерено ранее при ускоряющем ионы напряжении $U_{\text{acc1}} = 4$ кВ [21].

Как видно из рис. 3, оценке $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ внутри резонанса соответствует основание к.э.в. по энергии ионизирующих электронов в диапазоне от $E_e = 0.7$ эВ до 1.3 эВ. Измеренная величина τ_a д.о.м.и. SF₆ в указанном диапазоне составила $\sim 78.00 \pm 0.05$ мкс. В то же время разброс значений $\tau_a(\text{SF}_6^-)$ от среднеарифметической величины $\tau_a = 78$ мкс на автораспадной линии внутри резонанса (рис. 2а) составляет ± 10 мкс, что можно связать с вероятностным процессом адсорбции отрицательных ионов SF₆ на поверхности камеры ионизации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981. С. 160.
2. *Harland P.W., Thynne J.C.J.* // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1971. V. 7. № 1. P. 29.
3. *Stock M.G.* // International Dynamic Mass Spectrometry Symposium. London. 1976. V. 4. P. 197.
4. *Odom P.W., Smith D.L., Futrell J.H.* // J. Phys. B: Atom. and Mol. Phys. 1975. V. 8. № 8. P. 1349.
5. *Compton R.N., Christophorou L.G., Hurst G.S., Reinhardt P.W.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 12. P. 4634.
6. *Лукин В.Г., Туймедов Г.М.* // ПТЭ. 2013. № 5. С. 77. doi 10.7868/S0032816213050066
7. *Harland P.W., Thynne J.C.J.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 23. P. 3517.
8. *Klots C.F.* // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 3. P. 1197.
9. *Odom P.W., Smith D.L., Futrell J.H.* // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 24. № 8. P. 227.
10. *Liu Y.* // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P. 214313.
11. *Cannon M., Liu Y., Suess L., Dunning F.B., Steil J.D., Compton R.N.* // J. Chem. Phys. 2007. V. 127. P. 064314.
12. *Rajput J., Lammich L., Andersen L.H.* // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 153001.
13. *Menk S.* Dissertation doctor of natural sciences. Germany. 2013. 170 p. http://archiv.ub.uni-heidelberg.de/volltextserver/14912/1/Dissertation_Sebastian_Menk.pdf
14. *Воробьев А.С., Асфандияров Н.Л., Лукин В.Г., Ломакин Г.С.* // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 9. С. 11.
15. *Lukin V.G., Khvostenko O. G., Tuimedov G. M.* // Int. J. Mass Spectrom. 2016. V. 399–400. P. 17.
16. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Туймедов Г.М.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 4. С. 96.
17. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Туймедов Г.М.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 7. С. 982.
18. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г.* // УФН. 2017. Т. 187. № 9. С. 981.
19. *Edelson D., Griffiths J.E., McAfee K.B.* // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 4. P. 917.
20. *Хвостенко В.И., Фурлей И.И., Мазунов В.И., Костяновский Р.Г.* // Изв. АН СССР. Серия химическая. 1973. № 3. С. 680.
21. *Лукин В.Г., Воробьев А.С., Ломакин Г.С.* // ПТЭ. 2009. № 4. С. 121.
22. *Тютиков А.М.* // УФН. 1970. Т. 100. Вып. 3. С. 467.
23. Техническое описание и инструкция по эксплуатации масс-спектрометра МИ-1201В. Сумы: Производственное объединение “Электрон”, 1983.