

02;10

## Пороговая ионизация молекул электронным ударом

© А.Н. Завилопуло, А.В. Снегурский

Институт электронной физики НАН Украины, 88000, Ужгород, Украина  
E-mail: an@zvl.iep.uzhgorod.ua

Поступило в Редакцию 27 мая 2002 г.

Описаны методика и результаты экспериментального исследования ионизированных продуктов однократной ионизации молекул электронным ударом в припороговой области энергий. Эксперимент выполнен на установке с пересекающимися пучками с разделением и регистрацией ионов при помощи квадрупольного масс-спектрометра. Основной акцент сделан на методику обработки результатов экспериментов с применением техники взвешенной нелинейной процедуры подгонки по методу наименьших квадратов с использованием алгоритма Маркуардта–Левенберга.

Ранее нами сообщалось об измерении пороговых энергий появления ионизированных продуктов реакций однократной и диссоциативной ионизации ряда сложных органических [1,2] и галогенсодержащих молекул [3]. Для точного определения потенциалов появления ионов-фрагментов указанных реакций нами применялась сложная процедура двукратного дифференцирования начальных участков функций ионизации по методу Лоссинга (см. [2]) с цифровой фильтрацией и подгонкой по формуле Брейта–Вигнера. Однако, как показано в нашей последующей работе [4], в случае использования в качестве калибровочного газа молекулярного азота и применения указанного выше алгоритма обработки наличие близлежащих состояний молекулярного иона  $N_2^+$  вблизи порога спрямления кривых функции ионизации может приводить к некоторой дополнительной погрешности в определении истинного порога появления ионных фрагментов.

С целью снижения погрешности определения энергетической шкалы и повышения точности нахождения порогов появления ионов в данной работе была применена модификация метода наименьших квадратов, описание которой дается ниже.

Исследования выполнялись на установке с квадрупольным масс-спектрометром МХ-7303 по общепринятой схеме пересекающихся пучков. Подробное описание основных параметров установки можно найти в нашей предыдущей работе [1]. Здесь мы остановимся на основных методических моментах выполнения поставленной задачи. Пучки исследуемых молекул создавались многоканальным источником эффузионного типа, обеспечивавшим концентрацию молекул в области взаимодействия с пучком электронов на уровне  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Источником пучка моноэнергетических электронов служила электронная пушка, позволявшая в режиме стабилизации электронного тока получать пучки электронов энергий от порога процесса до 20–30 eV при токах 0.01–0.5 mA и неоднородности по энергии  $\Delta E = 500 \text{ meV}$ . Сканирование энергии ионизирующих электронов осуществлялось в автоматическом режиме с помощью генератора ступенчатого напряжения. Анализ ионов, возникших в области столкновений электронов с молекулами, осуществлялся в режиме реального времени квадрупольным масс-спектрометром (КМС), а детектирование — канальным электронным умножителем (ВЭУ-6).

Нами в данной серии экспериментов были измерены функции однократной и диссоциативной ионизации ряда молекул электронным ударом, особое внимание при этом уделялось тщательному анализу порогов появления как основных (материнских) ионов, так и их фрагментов.

Отметим два основных фактора, влияющих на пороговое поведение сечения ионизации:

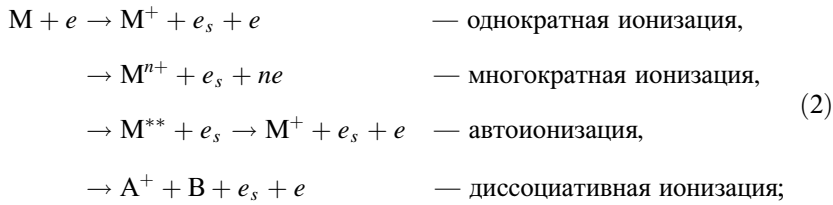
- энергии (скорости) взаимодействующих частиц;
- распределение ионизирующих электронов по энергиям.

Неопределенность в величине сечения у порога определяется, как известно, функцией Гаусса вида:

$$S(E) = k \int_0^{\infty} \sigma(E - E_e) f(E_e) dE_e, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная детектирования,  $E$  — энергия, задаваемая ускоряющим электродом,  $E_e$  — энергия электронов в пучке,  $\sigma$  — сечение ионизации,  $f(E_e)$  — функция распределения электронов по энергиям. Анализируя эту зависимость, однозначно можно заключить, что при

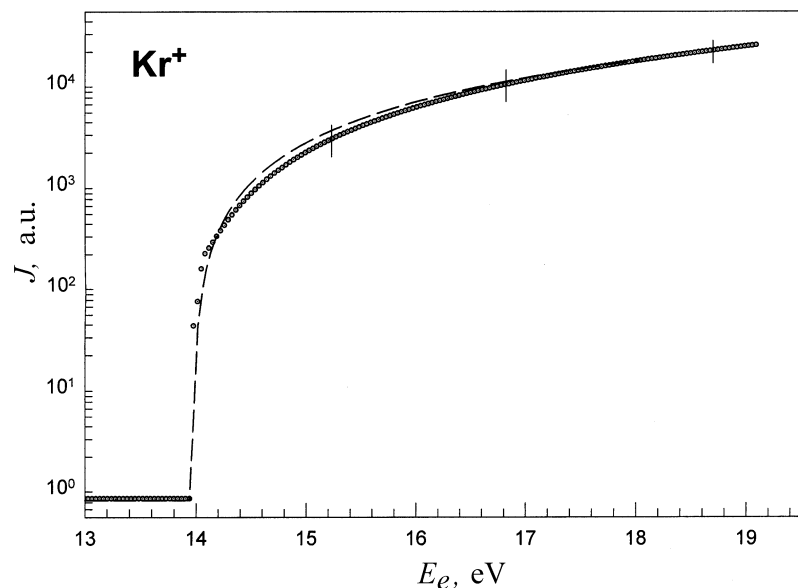
энергиях электронов, близких к пороговым, основную погрешность вносит разброс электронов по энергиям (функция  $f(E_e)$ ). Чем выше моноэнергетичность электронного пучка, тем более ощутимо влияние пороговых процессов на измеряемые сечения. К наиболее эффективным из них можно отнести следующие:



здесь  $M$  — молекула,  $e_s$  — рассеянный электрон,  $e$  — испущенный электрон.

Поскольку основной задачей данной работы было выяснение пороговых закономерностей поведения функций ионизации молекул, то особое внимание было уделено проблеме абсолютной калибровки шкалы энергий. Эта проблема остается одной из наиболее сложных и актуальных в современной масс-спектрометрии. К неоднозначности в определении реальной энергии ионизирующих электронов в области столкновений приводит влияние контактной разности потенциалов на элементах ионного источника КМС, наложение сложных конфигураций электростатических полей и прочие аппаратные эффекты. Поэтому точность определения потенциалов ионизации и потенциалов появления тех или иных фрагментов реакций (2) зависит от точности приведения энергии первичных электронов к абсолютной шкале.

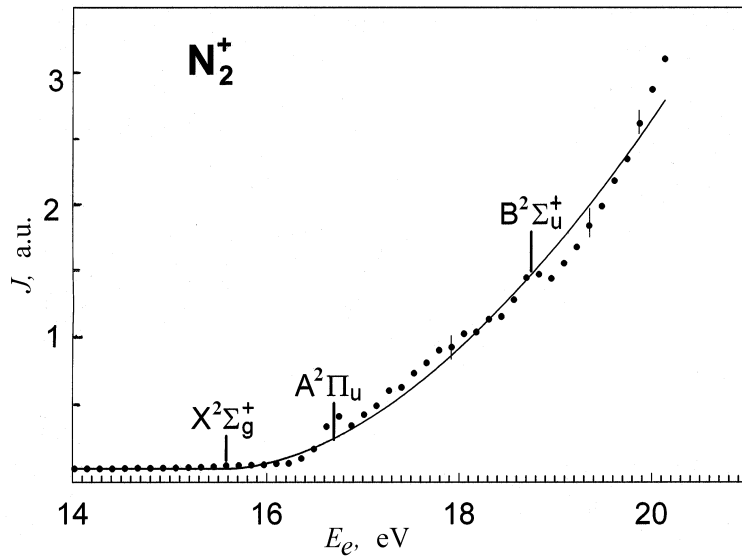
Для решения этой проблемы нами использовался метод привязки по известным из литературы и обладающим высокой достоверностью реперным данным [4,5]. В качестве калибровочных газов нами выбрали аргон и криптон. Однако наличие двух близкорасположенных возбужденных  $^2P_{3/2}$ - и  $^2P_{1/2}$ -состояний иона  $Ar^+$  (разность энергий  $\Delta E = 0.178$  eV, что меньше энергетического разрешения нашей установки) может вызывать появление ложной структуры в сечении ионизации в припороговой области [4]. Поэтому более предпочтителен ион  $Kr^+$ , у которого энергетический зазор между аналогичными состояниями равен 0.666 eV, что превосходит величину энергетического разброса в электронном пучке ( $\Delta E_e = 0.5$  eV) и не приведет к указанным выше неточностям.



**Рис. 1.** Пороговый участок функции ионизации атома криптона. Точки — эксперимент. Пунктир — данные работы [4].

В качестве контрольного эксперимента нами был измерен начальный участок функции ионизации атома Кг (рис. 1). Там же приведены данные, полученные с энергетическим разрешением  $\Delta E_e = 0.05$  eV (см. [4] и ссылки в ней). Как видно, обе кривые находятся в хорошем согласии, что позволило нам надежно откалибровать шкалу энергий электронов и в то же время судить о работоспособности нашей методики измерений. Процедура калибровки повторялась нами неоднократно (4–5 раз) в течение каждого цикла экспериментов, обеспечив точность определения шкалы энергий, по крайней мере на порядок превышающую полуширину энергетического разброса электронов в пучке.

Как известно, впервые закономерности в пороговом поведении при ионизации атомов были установлены Ванье [6], однако для молекул этот пороговый закон не всегда выполняется, поскольку в этом случае картина взаимодействия сильно усложняется целым рядом конкурирующих процессов (2). Обстоятельно все эти аспекты рассмотрены в работах



**Рис. 2.** Пороговый участок функции ионизации молекулы азота. Точки — эксперимент. Сплошная кривая — подгонка по методу наименьших квадратов. Вертикальные линии обозначают энергии указанных состояний.

Мерка (см., например, [7]), поэтому мы сосредоточим внимание на возможности определения точных значений порогов появления ( $E_{ap}$ ) молекулярных ионов и их фрагментов с помощью техники взвешенной нелинейной процедуры подгонки по методу наименьших квадратов с использованием алгоритма Маркуардта–Левенберга, применительно к стандартному ионному источнику промышленного масс-спектрометра. Суть методики подгонки заключалась в следующем. Экспериментально измеренная зависимость сечения ионизации  $\sigma$  от энергии ионизирующих электронов  $E_e$  вблизи порога подгонялась к некоторой функции  $F(E_e)$ :

$$F(E_e) = \begin{cases} b & \text{при энергии электронов } E_e \leq E_{ap}, \\ b + c(E_e - E_{ap})^n & \text{при энергии } E_e > E_{ap}. \end{cases} \quad (3)$$

Как видно из уравнения (3), подгонка осуществлялась по четырем основным параметрам: фоновому сигналу  $b$ , энергии появления ионного

Сравнение порогов появления  $E_{ap}$  продуктов ионизации некоторых атомов и молекул

Ион/мишень	$E_{ap}$ , eV		
	База данных NIST [5]	Märk [7]	Данная работа
Ar <sup>+</sup>	15.759	15.749	15.78
Kr <sup>+</sup>	13.990	13.999	14.00
N <sup>+</sup> /N <sub>2</sub>	14.534	–	14.63
O <sup>+</sup> /O <sub>2</sub>	13.618	–	13.69
N <sub>2</sub> <sup>+</sup> /N <sub>2</sub>	15.581	15.590	15.59
O <sub>2</sub> <sup>+</sup> /O <sub>2</sub>	12.069	12.073	12.09
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12.65	12.56	12.70
D <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	12.6395	12.60	12.65

фрагмента  $E_{ap}$ , коэффициенту пропорциональности  $c$  и показателю экспоненты  $n$  в известном пороговом законе Ванье [6] для случая однократной ионизации атомов. Заметим, что для простых атомов этот показатель экспоненты равен 1.127, а для тяжелых атомов и многоатомных молекул его значение может меняться. Для реализации алгоритма подгонки применялся комплекс специализированных компьютерных программ SIGMAPLOT [4]. Этот комплекс позволяет получать с большим числом итераций четыре оптимизированных параметра и величины их стандартных отклонений. Аппаратная функция распределения электронов по энергиям в наших расчетах считалась свободным параметром, который, как указывалось выше, можно аппроксимировать распределением Гаусса с центром в действительной точке  $E_{ap}$  и полушириной  $\Delta E_e$ . В этом случае функция подгонки численно сворачивалась с распределением электронов по энергиям

$$P(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(E_e - E_{ap})^2}{2\Delta E_e}} [b + c(E_e - E_{ap})^n] dE_e \quad (4)$$

и сравнивалась с данными эксперимента. Эта процедура позволяла получить информацию о реальной полуширине энергетического разброса электронов по энергиям.

На рис. 2 представлен начальный участок функции ионизации молекулы азота. Как видно, кривая функции ионизации, полученная

подгонкой по описанной выше методике (сплошная линия), прекрасно согласуется с экспериментально измеренной (точки). Это позволило нам с высокой степенью надежности определить энергетический порог реакции ( $E = 15.59 \text{ eV}$ ). Обращает на себя внимание проявление тонкой структуры припорогового участка сечения. Ее происхождение связано с последовательным вкладом состояний молекулярного иона  $N_2^+$ . Так, отклонение поведения сечения от монотонного роста при энергиях ионизирующих электронов в диапазоне  $16.7\text{--}18.5 \text{ eV}$  связано, по-видимому, с вкладом  $A^2\Pi_u^-$  состояния иона  $N_2^+$  ( $E = 16.70 \text{ eV}$  [8]). Включение дополнительного канала ионизации, обусловленного прохождением через порог состояния  $B^2\Sigma_u^+$  ( $E = 18.75 \text{ eV}$  [8]), приводит к довольно значительному излому функции ионизации с последующим более резким возрастанием сечения. Подобная структура может быть обусловлена вкладом процесса автоионизации на колебательные уровни указанных выше состояний.

Измеренные экспериментально и определенные с использованием описанного выше алгоритма подгонки значения энергетических порогов появления ионов некоторых молекул представлены в таблице. Как видим, наблюдается хорошее согласие с результатами измерений группы Мерка [7] и данными, приведенными в эталонных электронных таблицах Национального института стандартов (NIST) [5]. Это позволяет сделать вывод о широких возможностях данной методики определения потенциалов появления ионов в экспериментах с монокинетичностью электронов не хуже  $0.5 \text{ eV}$ .

## Список литературы

- [1] *Snegursky A.V., Zvilopulo A.N.* // Nucl. Inst. Meth. 1997. V. 1. P. 301–304.
- [2] *Завилопуло А.Н., Снегурский А.В., Контров Е.Э.* и др. // Письма в ЖФТ. 1996. Т. 22. С. 3–6.
- [3] *Snegursky A.V., Zhukov A.I., Zvilopulo A.N.* // Abstr. Contr. Pap. IV ECAMP. Riga, 1992. P. 424.
- [4] *Hanel G., Gstir B., Fiegele T.* et al. // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 2456–2463.
- [5] *Mallard G., Linstrom P.J.* // NIST Standard Reference Database. 2000. V. 69. [http:// www.webbook.nist.gov](http://www.webbook.nist.gov).
- [6] *Read F.H.* // Electr. Impact Ionizat. 1985. Springer-Verlag. P. 42–88.
- [7] *Märk T.D.* // Electr.-Molec. Interact. 1984. V. 1. P. 251–334.
- [8] *Lofthus A., Krupenie P.H.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V. 6. P. 113–117.