

02;03

Обнаружение и измерение задержки выхода отрицательных ионов из камеры ионизации

© В.Г. Лукин, О.Г. Хвостенко, Г.М. Туймедов

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН,
Уфа

E-mail: lukin@anrb.ru

Поступило в Редакцию 28 сентября 2015 г.

Измерено время вытягивания отрицательных ионов из камеры ионизации масс-спектрометра, которое составило десятки микросекунд и более, что значительно превышает время свободного вылета ионов из камеры. Установлено, что ионы задерживаются в камере ионизации вследствие адсорбции на ее внутренней поверхности, что в итоге приводит к искажению экспериментально измеряемого времени жизни отрицательных ионов, нестабильных относительно автоотщепления добавочного электрона.

Среднее время жизни (τ_a) отрицательных молекулярных ионов ($^aM^-$) относительно автоотщепления добавочного электрона является фундаментальной характеристикой процесса резонансного захвата медленных (0–15 eV) электронов молекулами. Однако существует проблема, связанная с экспериментальным измерением τ_a , которая выражается в виде большого разброса этой величины, получаемой разными исследовательскими группами. В обзоре [1] приведены данные разных авторов, когда с помощью различных приборов было получено для SF_6^- $\tau_a = 10, 25$ и $68 \mu s$; для $C_6H_5NO_2^-$ — 18, 40, 49 и $47 \mu s$; для $C_6F_6^-$ — 12 и $13 \mu s$. Аналогичный разброс обнаруживался также нами [2] при измерениях τ_a ионов SF_6^- , $C_6H_5NO_2^-$ и $C_6F_6^-$ с использованием масс-спектрометра МИ-1201В секторного типа, модифицированного для регистрации отрицательных ионов в режиме резонансного захвата электронов молекулами [3]. Были получены различные величины τ_a : для SF_6^- — от 70 до $140 \mu s$, для $C_6H_5NO_2^-$ — от 58 до $90 \mu s$. Для $C_6F_6^-$ было получено значение в $35 \mu s$, в ~ 3 раза большее, чем литературные 12

и $13 \mu\text{s}$. Для дурухинона (DQ), исследованного в данной работе, также в разное время были получены значения τ_a в диапазоне от 137 до $191 \mu\text{s}$.

Основная концепция, выдвинутая в литературе для объяснения наблюдаемого разброса τ_a , сводится к тому, что временно-живущие отрицательные молекулярные ионы ($^aM^-$) образуются в камере ионизации (КИ) из материнских молекул с разной заселенностью колебательных уровней в зависимости от температуры [4,5]. И те ионы, которые образовались из колебательно-возбужденных молекул, характеризуются меньшим τ_a . Распад $^aM^-$ приобретает многоэкспоненциальный характер, а измеряемое τ_a становится функцией промежутка времени Δt („временного окна“) от момента образования ионов в КИ до момента их регистрации. Чем больше Δt , тем меньшая доля короткоживущих ионов долетает до системы регистрации и, следовательно, тем большая величина τ_a регистрируется. Величина Δt разнится от прибора к прибору, а также и в одном приборе она может быть неодинаковой, если изменяются его настройки, чем и объясняется разброс. Это означает, что должна существовать прямая корреляция между τ_a и Δt . Для того чтобы проверить, действительно ли таковая существует, в данной работе были выполнены одновременные измерения обеих величин: τ_a и временного окна Δt .

В случае использованного здесь МИ-1201В временное окно Δt определяется суммой

$$\Delta t = t_{ext} + t_f + t_{ip}, \quad (1)$$

где t_{ext} — время вытягивания ионов из КИ и t_f — зависящее от ускоряющего напряжения и массы иона время пролета иона по трубе масс-спектрометра от камеры ионизации до первого динода вторичного электронного умножителя — secondary electronic multiplier (SEM). Для DQ^- t_f было измерено ранее в [6] и составило $18.5 \mu\text{s}$. Величина t_{ip} в уравнении (1) — время переходных процессов в оптронной паре (светодиод и фотодиод) электронного реле, которое используется при измерениях и составляет $20 \mu\text{s}$. Что касается первого слагаемого в выражении (1), т.е. t_{ext} , то о нем ничего неизвестно. Величина t_{ext} ранее никогда экспериментально не измерялась и впервые была измерена только в данной работе. Таким образом, две величины в уравнении (1) — t_f и t_{ip} являются константами (ускоряющее напряжение не изменялось). Поэтому искомая взаимосвязь между τ_a и временным окном Δt была изучена в данной работе как взаимосвязь между τ_a и t_{ext} . Измерения

проводились как при стандартных экспериментальных условиях, так и при их варьировании. Результаты для DQ приведены ниже после краткого описания эксперимента.

В работе использовался вышеупомянутый масс-спектрометр МИ-1201В (рис. 1), дополненный оборудованием для измерения τ_a , t_f и Δt [2,6]. Методика измерения τ_a основана на выделении нейтральных частиц N^0 из полного пучка N с помощью отклоняющих пластин (deflecting plates (DP), рис. 1), установленных перед умножителем, и соответствующей записи для них кривых эффективного выхода (КЭВ) с учетом известной формулы [7]

$$\tau_a = t / \ln((N - N^0)/N). \quad (2)$$

Основу здесь составляет экспериментально определяемое соотношение ионной N и нейтральной N^0 компонент. Измерения t_f и Δt проводились с использованием двухканального осциллографа серии GDS-820С (double-channel digital oscillograph — DCDO) на основе методик, описанных в [2,6]. Обе методики подобны, различия состоят лишь в том, что при измерении t_f запирается/отпирается ионный пучок подачей/снятием отрицательного потенциала ≈ 300 V на корректирующий электрод (correcting electrode CE, рис. 1), а при измерении Δt запирается/отпирается электронный пучок подачей отрицательного потенциала ($U_{CB} = -4$ V) на модулятор — катодную коробочку (cathode box — CB, рис. 1).

Результаты измерений τ_a и t_{ext} для DQ^- , выполненных в разное время при стандартных условиях, приведены в таблице, откуда видно, что обе величины τ_a и t_{ext} подвержены разбросу (137–191 μs для τ_a и 6.5–110 μs для t_{ext}) и при этом ожидаемой корреляции между ними не наблюдается. Это означает, что на измеряемое время жизни ионов, кроме вышеописанного температурного эффекта, оказывает влияние еще один, неизвестный фактор. На его природу указывают полученные в данном эксперименте абсолютные величины t_{ext} .

Из таблицы видно также, что величины t_{ext} для ионов DQ^- составляют десятки микросекунд в измерениях № 1–5 и 110 μs в измерении № 6. Эти величины значительно превышают ожидаемое время свободного выхода иона DQ^- из камеры ионизации, которое в случае DQ^- для номинальных потенциалов линз КИ было рассчитано как 4 μs . И это означает, что ионы задерживаются в камере ионизации, прежде чем ее покинуть.

Времена жизни τ_a и времена вытягивания t_{ext} отрицательных ионов DQ^- из камеры ионизации масс-спектрометра МИ-1201В, переоборудованного для работы в режиме резонансного захвата электронов молекулами, полученные в разное время

№	Дата	$\tau_a, \mu s$	$t_{ext}, \mu s$
1	27.05.2013	159	211
2	11.06.2014	191	12
3	15.04.2014	162	17
4	15.04.2014	147	30
5	15.04.2014	143	8
6	25.04.2014	153	6
7	24.02.2015	140	961
8	05.03.2015	203	4181

Можно предположить две возможные причины задержки ионов в КИ: 1) удлинение траектории ионов из-за столкновений с молекулами остаточного газа; 2) адсорбция ионов на поверхности стенок КИ. Однако первую следует исключить, поскольку эксперимент выполнен при высоком вакууме (при давлении $P \ll 10^{-4}$ Па), когда, согласно выражению, данному в [8]:

$$l(\text{cm}) \approx [(T^0 - 273)/273](1/P), \quad (3)$$

длина свободного пробега молекул $l \gg 22$ м. В выражении (3) T^0 — температура в К, P — давление в Па. Поскольку размеры КИ порядка нескольких миллиметров, столкновения ионов в ней с остаточным газом маловероятны и не могут повлиять на величину t_{ext} . Этот вывод подтверждается и экспериментом, в котором величина t_{ext} была измерена как функция количества DQ , напускаемого в КИ (рис. 2), когда увеличение напуска (см. рост интенсивности ионов на рис. 2, *c*) заведомо ухудшает вакуум. Рис. 2, *b* показывает, что t_{ext} при ухудшении вакуума не только не увеличивается, но и падает. Таким образом, неизбежен вывод, что причиной задержки ионов в камере ионизации является адсорбция ионов на ее стенках. Очевидно, что ион присоединяется к проводящей поверхности за счет индуцированного заряда, создаваемого в ней ионом на глубине зеркального отображения (image potential).

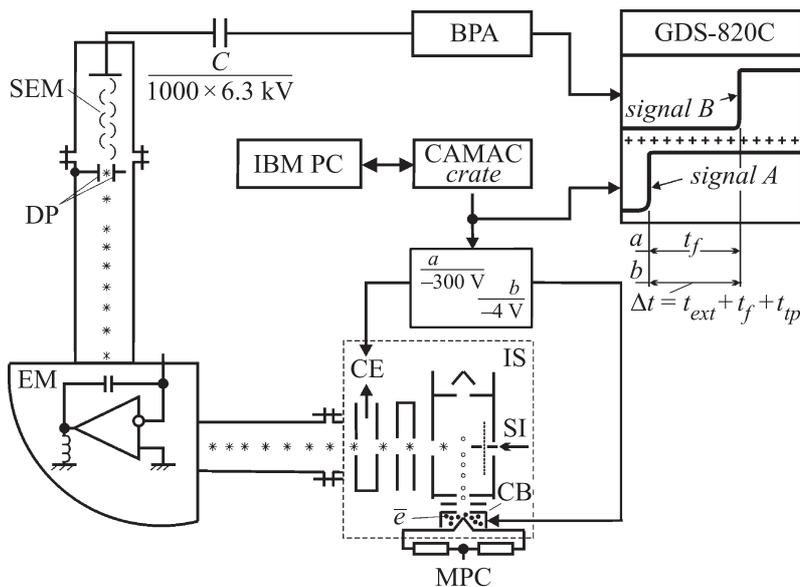


Рис. 1. Функциональная схема модернизированного масс-спектрометра МИ-1201В с двухканальным цифровым осциллографом GDS-820С: BPA — broadband pulse amplifier (широкополосный импульсный усилитель), EM — электромагнит (electromagnet), IS — ion source (ионный источник), SI — substance inflow (напуск вещества), MPC — middle point of cathode (средняя точка катода). Другие обозначения, приведенные на рисунке, в тексте.

Адсорбция ионов на поверхности КИ приводит к важным последствиям. Те из ионов, которые образовались в КИ первоначально как обычные газофазные временно-живущие ($^aM^-$), трансформируются на поверхности в „вечно-живущие“ ($^\infty M^-$). Причина в том, что при взаимодействии со стенкой ион отдает ей часть своей колебательной энергии, т.е. „охлаждается“. В случае DQ^- „охлаждение“ приводит к образованию „вечно-живущего“ иона следующим образом. Ранее было показано, что DQ^- образуется в квартетном состоянии за счет интеркомбинационной конверсии (intersystem crossing) из материнского отрицательного иона-дублета [9]. „Охлаждение“ уводит его „вниз“ по энергии от точки пересечения с дублетом, препятствуя его возвращению в это

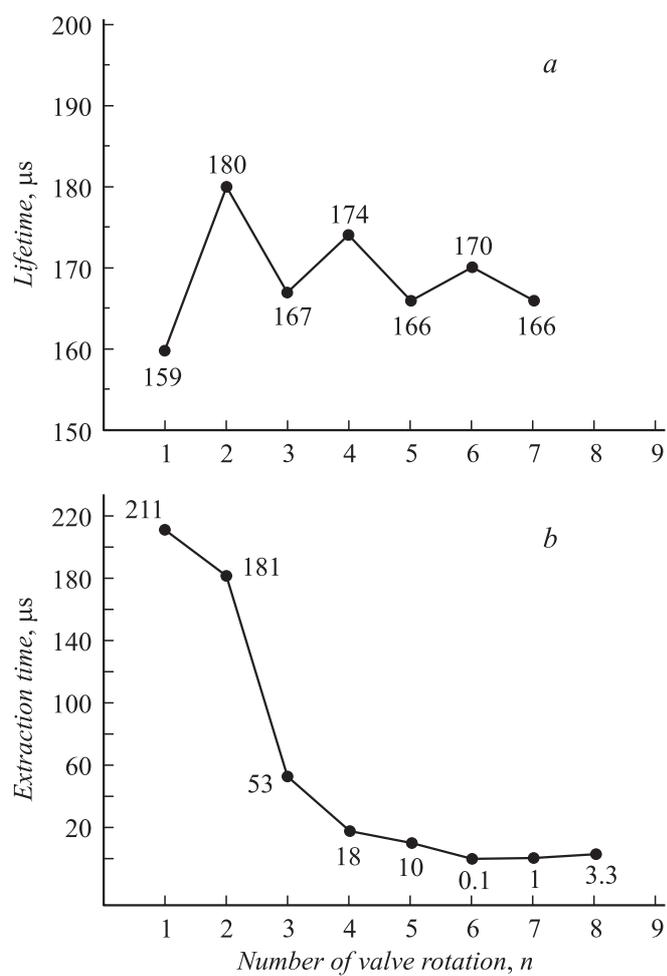


Рис. 2. Время жизни (*a*), время вытягивания из камеры ионизации (*b*) и интенсивность (*c*) отрицательных ионов DQ в зависимости от количества вещества (DQ), напускаемого в камеру ионизации; n — число оборотов вентиля напуска.

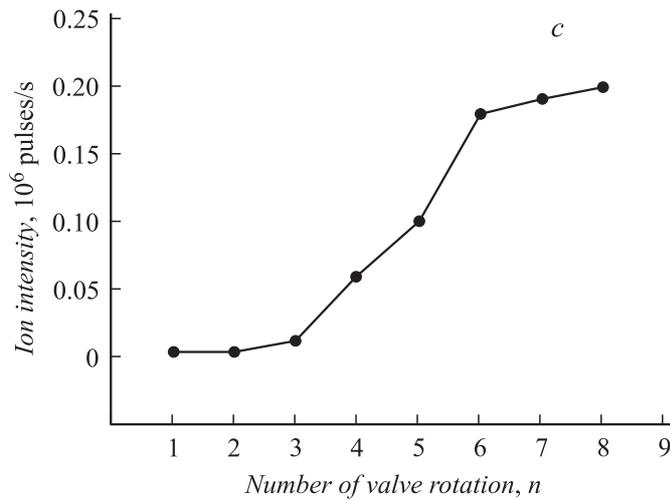


Рис. 2 (продолжение).

состояние и лишая его тем самым соответствующего канала распада. Два других канала — распад в молекулу основного электронного состояния с инверсией спина и распад в молекулярный триплет также невозможны, поскольку оба эти состояния в области геометрии DQ^- -квартета лежат по энергии выше него (расчеты B3LYP/6-311 + G**). В итоге DQ^- становится „вечно-живущим“ $^{\infty}M^-$.

В данной работе на примере различных соединений было изучено влияние многих факторов на t_{ext} , с одновременным измерением в каждом случае величины τ_a . Среди таких факторов — потенциалы на линзах, наличие буферного газа (He), температура. Также была изучена динамика во времени ионной и нейтральной компонент по отдельности. В итоге сделан вывод о том, что в процессе измерения τ_a в систему регистрации поступает смесь $^{\infty}M^-$ и $^aM^-$, наличие которой приводит к ошибке при измерении τ_a за счет присутствия в ионном пучке компоненты $^{\infty}M^-$, которая искажает соотношение ионной N и нейтральной N^0 компонент, используемое для вычисления τ_a по формуле (2). При этом доля $^{\infty}M^-$ в общем ионном потоке непредсказуема, поскольку зависит от материала поверхности КИ, от пленок на ней, от сочетания потенциалов на линзах КИ, от температуры и

от свойств самого изучаемого вещества. Это неизбежно должно внести свой вклад в разброс величин, измеряемых τ_a , который, скорее всего, более значителен, чем вклад температурной многоэкспоненциальности.

Список литературы

- [1] Илленбергер Е., Смирнов Б.М. // УФН. 1998. Т. 168. № 7. С. 731–766.
- [2] Лукин В.Г., Воробьев А.С., Ломакин Г.С. // ПТЭ. 2009. № 4. С. 121–126.
- [3] Хвостенко В.И., Мазунов В.А., Фалько В.С. и др. // Хим. физика. 1982. № 7. С. 915–921.
- [4] Cannon M., Liu Y., Suess L., Dunning F.B., Steill J.D., Compton R.N. // J. Phys. Chem. 2007. V. 127. P. 064314(1–10).
- [5] Воробьев А.С., Асфандиаров Н.Л., Лукин В.Г., Ломакин Г.С. // ЖТФ. 2009. Т. 79. В. 9. С. 11–19.
- [6] Лукин В.Г., Ломакин Г.С. // ПТЭ. 2013. № 3. С. 88–90.
- [7] Хвостенко В.И., Фурлей И.И., Мазунов В.А., Костяновский Р.Г. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1973. № 3. С. 680–681.
- [8] De Boer J.H. The Dynamical Character of Adsorption. Oxford: Clarendon Press, 1968. 240 p.
- [9] Khvostenko O.G., Lukin V.G., Tseplin E.E. // Rapid Comm. Mass Spectrom. 2012. V. 26. P. 2535–2547.