

УДК 621.384.833

СПЕКТРОМЕТР ПРОХОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОНОВ
С ТРОХОИДАЛЬНЫМ МОНОХРОМАТОРОМ

© 2013 г. Н. Л. Асфандиаров, С. А. Пшеничнюк, В. С. Фалько, Г. С. Ломакин

Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН

Россия, 450075, Уфа, просп. Октября, 151

E-mail: nail_asf@gmail.com

Поступила в редакцию 19.01.2012 г.

Описана конструкция спектрометра проходящих электронов и приведены результаты тестовых измерений для молекул нафталина, 1,3-дихлорбензола и фенилацетилена. Трохоидальный монохроматор энергий электронов позволяет достигать разрешения 30 мэВ на полувысоте вольт-амперной характеристики.

DOI: 10.7868/S0032816213010035

ВВЕДЕНИЕ

Метод спектроскопии проходящих электронов (с.п.э.) [1] позволяет измерять энергии вертикального захвата (Vertical Attachment Energy – E_{VA}) электронов молекулами в газовой фазе. Эти энергии принято ассоциировать с энергиями вакантных молекулярных орбиталей или, более строго, с короткоживущими состояниями молекулярных отрицательных ионов (резонансами в полном сечении рассеяния электронов на молекулах) [2]. Энергетические ширины соответствующих резонансных состояний связаны с их средними временами жизни относительно выброса избыточного электрона. Тем самым метод с.п.э. дает уникальную информацию об электронной структуре молекул и свойствах соответствующих короткоживущих резонансных состояний отрицательных ионов.

Практика показала, что наиболее простой и удобной конструкцией электронной пушки, создающей пучок электронов с варьируемой энергией, является так называемый трохойдальный монохроматор [3]. Принцип действия этого устройства состоит в пропускании пучка электронов через скрещенные электрическое и магнитное поля, в результате чего возникает пространственная дисперсия электронов по их скоростям. Вырезая при помощи линз с отверстиями часть диспергированного пучка, можно получить квазимонохроматический пучок электронов [3, 4].

С целью повышения чувствительности системы регистрации и удобства определения ширины резонанса на полувысоте пика принято модулировать энергию электронов малым синусоидальным напряжением, создаваемым в камере столкновения специальным цилиндрическим электродом. Как следствие, на выходе прибора регистрируется

производная тока прошедших электронов (не испытывавших рассеяния на молекулах исследуемого вещества) как функция их энергии $\left(-\frac{dI(E)}{dE}\right)$, где $I(E)$ – ток электронов, E – их энергия. За полуширину пика принимают энергетическое расстояние между минимумом (E_{dip}) и максимумом (E_{peak}) соответствующего резонанса (см. рис. 1). Максимуму резонанса (E_{VA}) соответствует положение пика второй производной $I(E)$ по энергии.

Информация об энергиях вакантных молекулярных орбиталей востребована потребностями квантовой химии, физики низкотемпературной

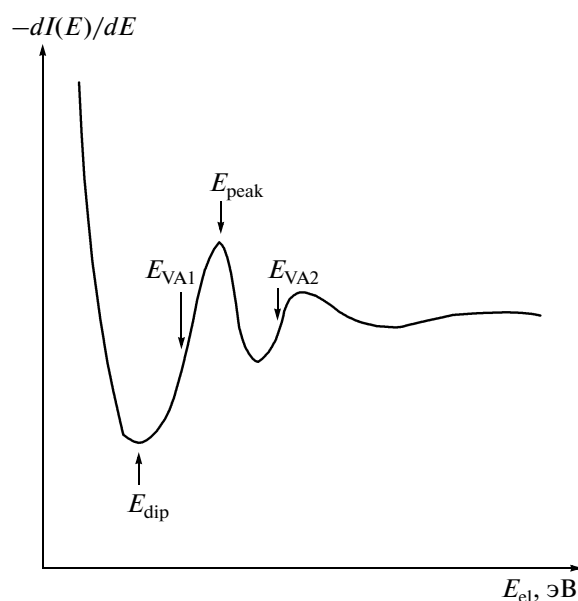


Рис. 1. Типичный вид спектра проходящих электронов.

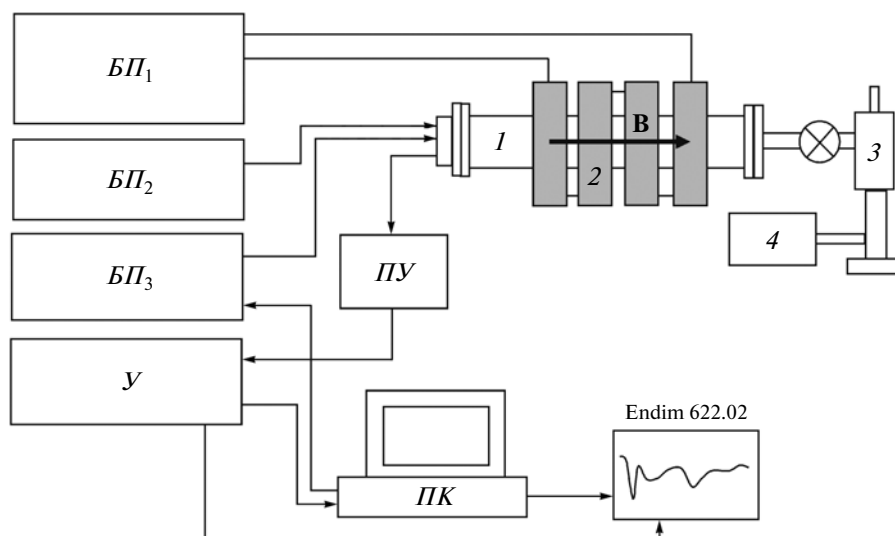


Рис. 2. Блок-схема спектрометра проходящих электронов. $БП_1$ – $БП_3$ – блоки питания соответственно электромагнитных катушек GPR-11H30D, катода НУ3010 и потенциалов монохроматора лабораторного изготовления; ПУ – предусилитель измеряемого сигнала; У – усилитель полезного сигнала; ПК – персональный компьютер; Endim 622.02 – двухкоординатный самописец; 1 – вакуумная система; 2 – электромагнитные катушки; 3 – паромасляный диффузионный насос; 4 – форвакуумный насос.

плазмы, химической физики и т.д. Отдельно следует отметить тесную взаимосвязь методов с.п.э. и масс-спектрометрии отрицательных ионов диссоциативного захвата электронов [5, 6]. Первый из них предоставляет информацию о полном сечении рассеяния электронов на молекулах, а второй о парциальных сечениях диссоциативного прилипания электронов к молекулам. Поэтому сочетание указанных методов в рамках одной лаборатории позволяет получать уникальную информацию, недоступную каждому из них в отдельности [2, 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Блок-схема изготовленного нами спектрометра проходящих электронов представлена на рис. 2. Управление разверткой энергии электронов и записью спектра осуществляется при помощи персонального компьютера ПК. Конструкция трохлоидального монохроматора описана в работе [3]. Линзы и отклоняющие электроды выполнены из молибдена. Корпус и камера столкновений изготовлены из титана, болты и стойки крепления – из бронзы. Изолирующие шарики $\varnothing 1.5$ мм из нитрида кремния закуплены у корпорации Precisionballs (Лос-Анджелес, США) [7]. Конструкция с.п.э. смонтирована на фланце от масс-спектрометра Varian Mat с семнадцатью вакуумными вводами. Четыре катушки, обеспечивающие однородное магнитное поле, изготовлены из медной проволоки $\varnothing 1$ мм, имеют внешний радиус 150 мм и 1700 витков каждая. Для их питания используются два стабилизированных по току блока питания GPR-11H30D (3 А, 30 В). Питание катода обес-

печивается стабилизированным по току блоком питания НУ3010 (10 А, 10 В). Рабочий ток катода зависит от материала и сечения используемого катода (вольфрам или рений).

Регистрирующая система состоит из цилиндра Фарадея, предварительного усилителя и селективного фазочувствительного детектора (lock-in nanovoltmeter type 232B производства Unipan, Польша), работающего в режиме регистрации скорости изменения сигнала. Тем самым, на выходе прибора детектируется производная тока прошедших электронов как функция энергии электронов [2]. Модулирующее синусоидальное напряжение амплитудой от 1 до 30 мВ и частотой 337 Гц подается с генератора ГЗ-118.

Потенциалы на линзах монохроматора и системы сбора электронов, прошедших камеру столкновений, обеспечиваются стабилизированным блоком питания. Все потенциалы отсчитываются от “средней точки” катода [2]. Вакуумная система собрана на основе системы напуска масс-спектрометра МИ-1303 и включает в себя форвакуумный насос НВР5Д и паромасляный диффузионный насос НВДС100. Остаточное давление в районе диффузионного насоса составляет порядка 10^{-6} Торр. Конструкция трохлоидального электронного монохроматора [3] представлена на рис. 3.

Длина камеры столкновений выбирается из соображений компромисса между давлением паров исследуемого вещества, достаточного для получения уверенно регистрируемого сигнала, и размерами системы. В нашем случае она составляет 30 мм. Диаметр линз 25.4 мм. Отверстия в фоку-

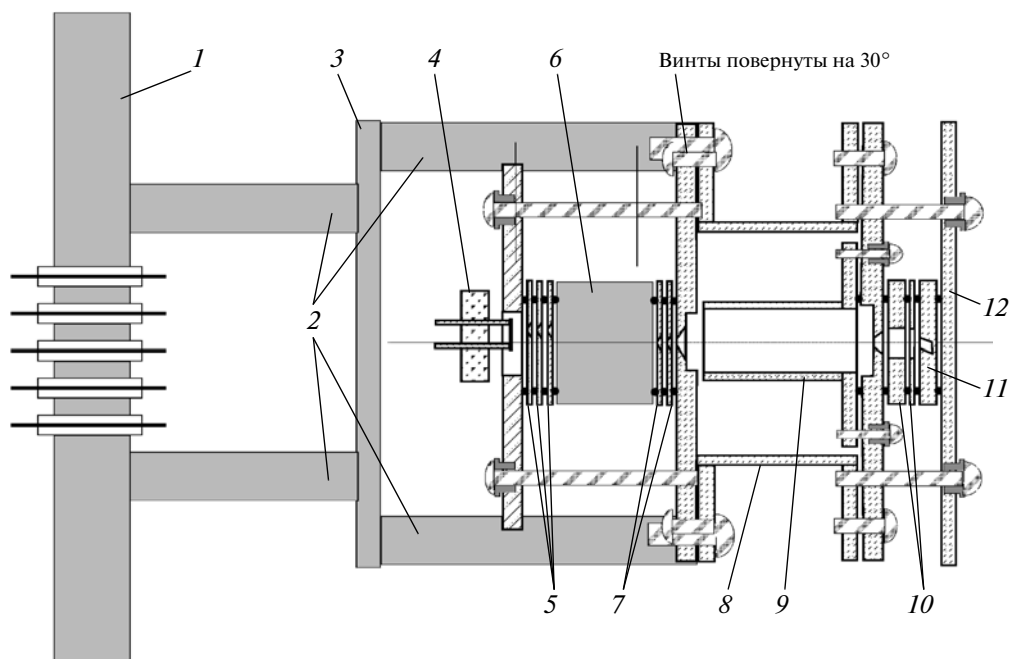


Рис. 3. Конструкция трохондального электронного монохроматора [3]. 1 – несущий фланец с вакуумными вводами; 2 – траверзы; 3 – переходный фланец; 4 – катододержатель и катод; 5 – входные коллимирующие линзы; 6 – дефлектор; 7 – выходные коллимирующие линзы; 8 – корпус камеры столкновений; 9 – модулирующий электрод; 10 – задерживающие линзы; 11 – приемник электронов; 12 – торцевой фланец.

сирующих линзах монохроматора имеют диаметр 0.5 мм. Смещение центра отверстий коллимирующих линз (5 на рис. 3) от оси симметрии 2.5 мм. Типичные потенциалы, подаваемые на линзы относительно “средней точки катода”, как правило, не превышают 1 В.

Однако не существует одного “рекомендованного” набора потенциалов. Обсуждение этой проблемы можно найти в обзоре [2]. Для контроля за результатами эксперимента и устранения артефактов принято проводить несколько измерений с различными настройками системы линз. В качестве репера энергетической шкалы электронов используется азот. Положение E_{peak} второго колебательного кванта (третий пик в спектре N_2) известно с высокой точностью и составляет 2.46 эВ [8, 9].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Для проверки работоспособности установки были получены спектры проходящих электронов ряда соединений, ранее исследованных другими группами. Тестовые измерения показали совпадение величин E_{VA} с литературными данными в пределах погрешности измерений, оцениваемой как ± 0.05 эВ [8], см. таблицу и рис. 4. Как и в более ранних работах [2, 9–11], отмечено влияние величины задерживающего потенциала, подаваемого на линзы 10 (рис. 3), на положение резонансов в области низких энергий электронов. Вследствие этого запись спектра следует проводить при различных настройках прибора в режиме сильной и слабой задержки пучка электронов, прошедших камеру столкновений [2]. В режиме сильной задержки отсекаются электроны, рассеянные под

Сравнение тестовых измерений энергий вертикального захвата [эВ] с литературными данными, приведенными в скобках

Резонансное состояние	Фенилацетилен $C_6H_5C\equiv CH$ ([9])	1,3-дихлорбензол $1,3Cl_2C_6H_4$ ([10])	Нафталин $C_{10}H_8$ ([11])
1	0.33 (0.35)	0.42 (0.31)	0.89 (0.9)
2	0.94 (1.03)	1.56 (1.53)	1.64 (1.67)
3	2.34 (2.41)	2.87 (2.84)	3.37 (3.38)
4	3.36 (3.28)	4.06 (4.02)	4.7 (4.78)
5	4.92 (4.83)	—	5.5 (5.67)

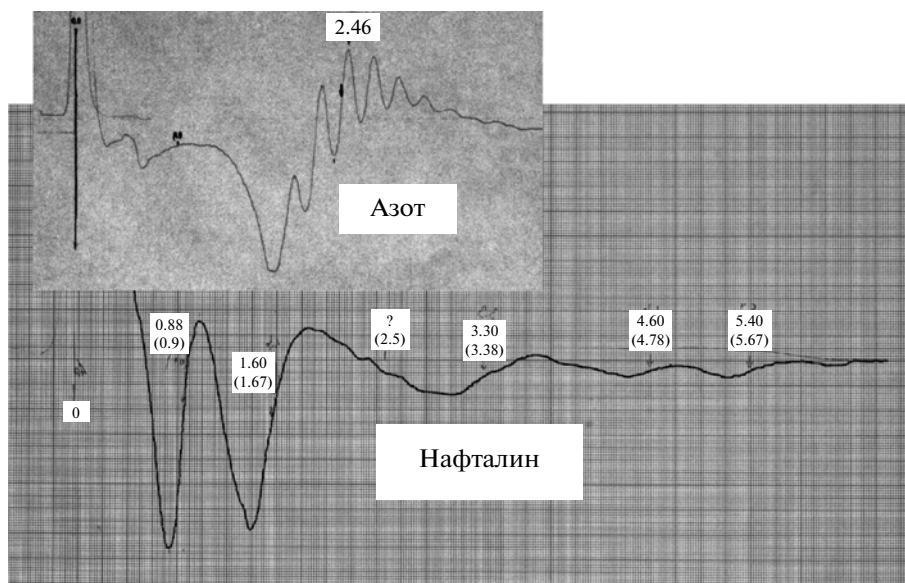


Рис. 4. Спектр проходящих электронов нафталина ($C_{10}H_8$), где цифры в скобках соответствуют экспериментальным данным работы [11]. Спектр азота служит репером энергетической шкалы электронов.

малым углом к оси движения. Обсуждение этой особенности спектрометра проходящих электронов можно найти в обзоре [2]. В целом прибор показал хорошую воспроизводимость получаемых спектров и устойчивость в работе. При этом следует подчеркнуть, что нельзя привести какой-либо “универсальный” набор потенциалов, обеспечивающий корректную работу прибора. Для каждого конкретного исследуемого вещества необходимо подбирать индивидуальную настройку прибора. Связано это с различной летучестью соединений и достаточным для съемки спектра давлением их паров в ячейке столкновений. Тем не менее, при определенном опыте работы с установкой настройка прибора не представляет трудностей.

ВЫВОДЫ

Спектрометр проходящих электронов в конструкции с трохоидальным электронным монохроматором, изготовленный в лабораторных условиях, показал свою работоспособность и позволил получить тестовые спектры трех соединений, энергии вертикального захвата которых известны из литературы. Таким образом, в ИФМК УНЦ РАН создан комплекс экспериментальных методов, позволяющий изучать как полное сечение захвата электронов молекулами в газовой фазе (спектроскопия проходящих электронов), так и сечения диссоциативного прилипания (масс-спектрометрия отрицательных ионов диссоциативного захвата электронов).

Авторы выражают признательность профессору P.D. Burrow (University Nebraska-Lincoln, USA) за неоценимую помощь в разработке и настройке прибора, а также многолетние консультации. Авторы также благодарны В.Г. Лукину за разработку схемы и изготовление блока питания монохроматора. Работа частично финансировалась американским фондом гражданских исследований и разработок (CRDF), грант RC1-2515-UF-03.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sanche L., Schulz G.J.* // Phys. Rev. A. 1972. V. 5. P. 1672.
2. *Jordan K.D., Burrow P.D.* // Chem. Rev. 1987. V. 87. P. 557.
3. *Stamatovic A., Schulz G.J.* // Rev. Sci. Instrum. 1970. V. 41. P. 423.
4. <http://physics.unl.edu/directory/burrow/Files/ETS2007.pdf>
5. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981.
6. *Иленбергер Е., Смирнов Б.М.* // УФН. 1998. Т. 68. С. 731.
7. <http://www.precisionballs.com/>
8. *Schulz G.J.* // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. P. 423.
9. *Scheer A.M., Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 17751.
10. *Burrow P.D., Modelli A., Jordan K.D.* // Chem. Phys. Lett. 1986. V. 132. P. 441.
11. *Burrow P.D., Michejda J.A., Jordan K.D.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 9.