

## ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

## Влияние поверхностной адсорбции отрицательных ионов в ионном источнике на результаты измерений их времени жизни

В.Г. Лукин, О.Г. Хвостенко

*Рассмотрена известная проблема экспериментального разброса в величинах времени жизни автораспадающихся состояний отрицательных ионов, образующихся в газовой фазе при захвате медленных электронов молекулами. Установлено, что при использовании статического секторного магнитного масс-спектрометра происходит адсорбция части ионов, образующихся на стенках камеры ионизации, где они стабилизируются и, вливаясь затем в регистрируемый поток, искажают измеряемую величину времени жизни. Показано, что число адсорбируемых ионов зависит от условий эксперимента, вследствие чего их количественный вклад в общий поток является в определённой степени неконтролируемой величиной, что и приводит в итоге к разбросу в результатах измерений.*

**Ключевые слова:** отрицательные ионы, резонансный захват электронов, масс-спектрокопия

PACS numbers: 34.35. + a, 37.20. + j, 34.80.Gs

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.01.038045>

### Содержание

1. Введение (981).
  2. Экспериментальная установка (986).
  3. Методика измерения времени жизни и времени вытягивания отрицательных ионов из камеры ионизации (987).
  4. Результаты измерений времени жизни отрицательных ионов и времени их вытягивания из камеры ионизации (988).
  5. Обсуждение результатов измерений (990).  
5.1. Отсутствие корреляции между временным окном и измеряемым временем жизни. 5.2. Время вытягивания ионов из камеры ионизации. 5.3. Полная адсорбция всех ионов, образовавшихся после отпираания электронного луча. 5.4. Экспериментальные параметры, определяющие измеряемое время жизни ионов и время их вытягивания из камеры ионизации. 5.5. Влияние адсорбции на время жизни ионов и время их вытягивания из камеры ионизации при варьировании условий эксперимента.
  6. Влияние поверхностной адсорбции на результаты измерений (999).
  7. Заключение (1000).
- Список литературы (1001).

### 1. Введение

Отрицательные ионы играют большую роль во многих физико-химических процессах. Поэтому закономерно, что в течение нескольких последних десятилетий интенсивно развивается научная отрасль, направленная на

изучение их строения, механизмов образования и распада. Важное место в этой области занимает экспериментальное и теоретическое изучение процессов резонансного захвата электронов (РЗЭ) молекулами — процессов, которые сопровождаются образованием временно живущих автораспадающихся состояний отрицательных молекулярных ионов ( $^aM^-$ ) [1–9].

Резонансный захват электронов, представляющий собой элементарный акт взаимодействия электрона с молекулой, обеспечивается тем, что исследуемые молекулы помещают в газовую фазу, в высокий вакуум, где они находятся в условиях однократных столкновений. Там молекулы облучаются пучком медленных моноэнергетичных электронов, энергия  $E_{el}$  которых в эксперименте может варьироваться (от 0 до  $\sim 15$  эВ), в результате чего при некоторых значениях  $E_{el}$  молекулы захватывают добавочный электрон, образуя ионы  $^aM^-$ . Таким образом в эксперименте формируется серия резонансных максимумов, в каждом из которых ионы  $^aM^-$  образуются в какой-то одной определённой электронной конфигурации. Конфигурация ионов в данном максимуме зависит от того, какой именно из нескольких существующих механизмов захвата имел место, и от того, какие именно молекулярные орбитали были задействованы в момент захвата. Процесс является резонансным по той причине, что он реализуется лишь при некоторых значениях  $E_{el}$ , а ионы в дальнейшем распадаются по двум конкурирующим каналам: либо за счёт автоотщепления добавочного электрона, либо в результате диссоциации на фрагментарный отрицательный ион (как правило, стабильный) и нейтральный осколок.

Для выяснения физической природы автораспадающихся состояний отрицательных ионов  $^aM^-$  создан мощный теоретический аппарат, основанный на принципах квантовой механики [1–21]. В рамках этого теоретического

В.Г. Лукин, О.Г. Хвостенко. Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН, просп. Октября 71, 450075 Уфа, Российская Федерация  
E-mail: [lukin@anrb.ru](mailto:lukin@anrb.ru)

Статья поступила 24 мая 2016 г., после доработки 9 января 2017 г.

рассмотрения изучены различные аспекты процесса РЗЭ, такие как взаимодействие дискретного и сплошного спектров с выходом на величину времени жизни  $\tau_a$  иона  $^aM^-$  относительно автоотщепления добавочного электрона [11]. Сформулировано понятие "фактора выживания", определяющего соотношение конкурирующих каналов распада — автоотщепления и диссоциации, получено теоретическое выражение для сечения  $\sigma$  захвата электрона молекулой [18]. Измеренные значения  $\tau_a$  составили основу моделей, учитывающих роль волновой функции ядерной подсистемы системы молекула–электрон, изменения конфигурации ядер в процессе эволюции отрицательного иона после его образования, соотношения электронных термов иона и материнской молекулы [4, 7, 8]. Была показана связь  $\tau_a$  не только с сечением  $\sigma$ , но и с таким параметром молекулы, как сродство к электрону (ЕА). В одной из пионерских работ [19], посвящённых процессам резонансного захвата электронов молекулами, была дана связь четырёх характеристик:  $\tau_a$ ,  $\sigma$ ,  $N$  и ЕА, где  $N$  — число колебательных степеней свободы молекулы, что открыло возможность определения величины ЕА, востребованной во многих практических областях — от радиационной химии до спектроскопии электронного удара. В частности, в работе [4] показана связь величины ЕА активного центра с вероятностью распада электронного состояния в процессе прилипания электрона к диэлектрической частице в газоразрядной плазме.

Время жизни  $\tau_a$  — одна из важнейших характеристик иона, лежащая в широком интервале — от  $10^{-15}$  до  $10^{-6}$  с и более, в котором область  $\tau_a \sim 10^{-15} - 10^{-10}$  с соответствует короткоживущим ионам и оценивается только теоретически, а область  $\tau_a \geq 10^{-6}$  с, соответствующая долгоживущим ионам, доступна также и экспериментальным измерениям. Величина  $\tau_a$  тесно связана с формой и взаимным расположением на шкале энергии поверхностей потенциальной энергии молекулы и иона (см. в работе [4] рис. 1а–в), а также с механизмом захвата электрона молекулой, который в большой степени определяет это расположение.

Существуют следующие механизмы захвата электрона молекулой: колебательно-возбуждённый фешбаховский резонанс (КВФР) [10], резонанс формы (РФ) [3], электронно-возбуждённый фешбаховский резонанс (ЭВФР) [12], межоболочечный резонанс (МР) [22–24] и механизм, обусловленный интеркомбинационной конверсией "обычного" иона-дублета ( $^2M^-$  с мультиплетностью  $M = 2$ ), образовавшегося первоначально в одном из ЭВФР или МР, в ион-квартет  $^4M^-$  (с мультиплетностью  $M = 4$ ) [25–30]. Механизмам РФ, ЭВФР и МР соответствует такое расположение поверхностей потенциальной энергии (показанное на рис. 1а в работе [4]), при котором поверхность потенциальной энергии иона лежит выше поверхности потенциальной энергии молекулы, вследствие чего резонанс формируется при  $E_{el} \geq 0$  и в нём образуются короткоживущие ионы. Механизму КВФР соответствует представленное в [4] на рис. 1б, в расположение, в случае которого возможен процесс при  $E_{el} \sim 0$ , а образующиеся ионы могут иметь  $\tau_a \geq 10^{-6}$  с. Ионы-квартеты  $^4M^-$  в принципе могут образовываться при любых энергиях, в том числе, как правило, при  $E_{el} > 0$ . Но даже в случае  $E_{el} > 0$  ионы  $^4M^-$  могут характеризоваться большими временами жизни ( $\tau_a \geq 10^{-6}$  с), сопоставимыми с таковыми ионов в КВФР, поскольку воз-

можна существенная задержка автоотщепления добавочного электрона от такого иона  $^4M^-$  вследствие спинового запрета (запрет по спину на автоотщепление добавочного электрона от иона  $^4M^-$  возникает тогда, когда у материнской молекулы нет какого-либо триплетта, лежащего по энергии ниже данного иона  $^4M^-$ ).

Величина  $\tau_a$  важна не только с точки зрения теоретического рассмотрения процесса РЗЭ, но и с практической точки зрения, поскольку, в зависимости от способности достаточно долго удерживать добавочный электрон, отрицательные ионы (ОИ) очень часто так или иначе проявляют себя в самых различных средах, объектах и устройствах. ОИ играют существенную роль в протекающих в земной ионосфере процессах, в результате которых образуются долгоживущие отрицательные молекулярные ионы кислорода [4, 31, 32], и оказывают влияние на динамику низкотемпературной плазмы, участвуют в ионно-молекулярных и биологических реакциях, в частности в процессах фотосинтеза. ОИ используются в лазерах, приборах современной микроэлектроники, при генерировании пучков ускорителей. Роль ОИ важна в радиационной химии, поскольку они формируются в облучаемом материале в результате присоединения вторичных электронов к его молекулам [33, 34]. Хорошо известно применение гексафторида серы, образующего долгоживущие ионы, в качестве газового изолятора для предотвращения электрического разряда в высоковольтных устройствах и генераторах [35]. Недавно была отмечена возможная роль спиновых запретов квартетных состояний ОИ в возникновении эффекта отрицательного дифференциального сопротивления в микроэлектронных устройствах [30].

Величины  $\tau_a$  отрицательных молекулярных ионов  $^aM^-$  измерялись для большого числа соединений разными исследовательскими группами в течение многих лет. Измерения проводились широким фронтом с использованием самой разнообразной приборной техники. Применялись времяпролётные масс-спектрометры (ВПМС) [36], статические масс-спектрометры с секторным магнитным полем (СМС) [37], приборы с ионными ловушками [38–40], использовалась техника ионно-циклотронного резонанса (ИЦР) [41–43]. В таблице 1 приведена для иллюстрации лишь очень небольшая часть огромного массива экспериментальных данных, полученных разными авторами в разные годы.

Из таблицы 1 видно, насколько интенсивно проводилась работа по измерению величины  $\tau_a$ . Однако из табл. 1 можно также увидеть, что в процессе этой экспериментальной работы возникли определённые проблемы, а именно: в ряде случаев результаты измерений, выполненных для одних и тех же соединений разными группами, сильно разнятся. Ярким примером тому может служить гексафторид серы ( $SF_6$ ) — соединение, используемое обычно в качестве репера для калибровки шкалы  $E_{el}$  в экспериментах по РЗЭ. Первое экспериментальное значение  $\tau_a = 10$  мкс для  $SF_6^-$  было получено в 1962 г. Эдельсоном и др. [36]. Затем Стокдейл с коллегами представили значение  $\tau_a(SF_6^-) = 25,8$  мкс [58]. Христофору привёл для этого соединения значение  $\tau_a = 32$  мкс [59], а в более поздних работах Харланда и Тине даны значения 67 и 70 мкс [51, 60].

Особенно сильно из ряда измеренных значений  $\tau_a(SF_6^-)$  выбиваются данные ИЦР и ионных ловушек, достигающие величины в несколько тысяч микросекунд

**Таблица 1.** Время жизни  $\tau_a$  отрицательных молекулярных ионов ряда соединений относительно автоотщепления добавочного электрона.  $E_{el}$  — энергия электрона, присоединившегося к молекуле

№	Название соединения	Химическая формула	$E_{el}$ , эВ	$\tau_a$ , $10^{-6}$ с	Литература
1	Нитробензол	$C_6H_5NO_2$	$\sim 0$	40	[44]
				17,5	[45]
				47,3	[46]
				48	[47]
				90	[48]
2	Бензонитрил	$C_6H_5CN$	$\sim 0$	5	[45]
3	Гексафторбензол	$C_6F_6$	$\sim 0$	12	[49]
				35	[50]
4	Пентафторбромбензол	$C_6F_5Br$	$\sim 0$	21	[45]
5	Пентафторхлорбензол	$C_6F_5Cl$	$\sim 0$	17,6	[45]
6	Пентафторбензонитрил	$C_6F_5CN$	$\sim 0$	17	[45]
				47	[51]
7	Пентафторбензальдегид	$C_6F_5CHO$	$\sim 0$	36	[45]
8	Перфтортолуол	$C_6F_5CF_3$	$\sim 0$	12,2	[52]
9	Тетранитрометан	$C(NO_2)_4$	$\sim 0$	$> 1$	[52]
10	Глиоксаль	$(CHO)_2$	$\sim 0$	2,5	[53]
11	Уксусная кислота	$CH_3COOH$	$\sim 0$	326	[54]
12	Малоновая кислота	$HOOCCH_2COOH$	$\sim 0$	$> 1$	[54]
13	Адипиновая кислота	$HOOC(CH_2)_4COOH$	$\sim 0$	30	[54]
14	Акролеин	$CH_2CHCHO$	$\sim 0$	38	[54]
15	Диацетил	$(CH_3CO)_2$	$\sim 0$	12	[44]
16	Малеимид	$C_4H_2O_2NH$	$\sim 0$	43	[55]
17	Малеиновый ангидрид	$C_4H_2O_3$	$\sim 0$	250	[55]
18	Тетрацианоэтилен	$C(CN)_2=C(CN)_2$	$\sim 0$	55	[56]
				60,7	[54]
19	Фталевый ангидрид	$C_8H_4O_3$	$\sim 0$	313	[55]
20	Пиромеллитовый диангидрид	$C_{10}H_2O_6$	$\sim 0$	8000	[55]
21	Коричный альдегид	$C_6H_5CH=CHCHO$	$\sim 0$	12	[57]
22	Нафталальдегид	1- $C_{10}H_7CHO$ 2- $C_{10}H_7CHO$	$\sim 0$ $\sim 0$	16	[54]
				7,5	
23	Хинолин	$C_9H_7N$	$\sim 0$	632	[54]
24	Шестифтористая сера	$SF_6$	$\sim 0$	10	[36]
				25,8	[58]
				32	[59]
				70	[60]
				67	[51]
				150	[48]
				10000	[38]
25	Трис(8-гидроксихинолинат) алюминия	$Alq_3$	$\sim 0$	800	[61]
26	Пирен	$C_{16}H_{10}$	$\sim 0$	30	[62]
27	Бензопирен	$C_{20}H_{12}$	$\sim 0$	40	[62]
28	Антрацен	$C_{14}H_{10}$	$\sim 0$	40	[62]
				25	[63]
29	Фенантрен	$C_{14}H_{10}$	$\sim 0$	25	[63]
30	Флюоренон	$C_{13}H_8O$	$\sim 0$	130	[63]
31	2-амино-9-флюоренон	$C_{13}H_9NO$	$\sim 0$	100	[63]

Таблица 1 (окончание)

№	Название соединения	Химическая формула	$E_{el}$ , эВ	$\tau_a$ , $10^{-6}$ с	Литература
32	Парабензохинон	$O=C_6H_4=O$	2,1	30	[64, 65]
			1,35	17	[66]
			1,56	30	[29]
33	1,4-нафтохинон	$C_{10}H_6O_2$	~ 0 1,5	350 10	[65]
34	Антрахинон	$C_{14}H_8O_2$	~ 0	> 1000	[63]
			0,5	> 1000	[63]
			1,8	18	[63]
35	Дурохинон	$O=C_6(CH_3)_4=O$	1,8	200	[67]
36	Никелоцен	$C_5H_5-Ni-C_5H_5$	~ 0 1,0	100 35	[68]
37	Кобальтоцен	$C_5H_5-Co-C_5H_5$	~ 0 1,0	25 15	[68]
38	Фенилимид пиромеллитовой кислоты	$C_6H_5-C_{10}N_2O_4H_2-C_6H_5$	~ 0	2200	[69]
			0,8	1500	
			1,6	200	
			4,2	70	
39	Тетрацианохинодиметан (TCNQ)	$C_{12}N_4H_4$	~ 0	2000	[70]
			0,7	< 2000	[70]
			1,3	> 100	[70]
			3,2	100	[70]
			~ 0	33000	[71]
			0,5	26000	[71]
			1,5	49600	[71]
3,2	480	[71]			
40	Орто-карборан	$B_{10}H_{10}C_2H_2$	~ 0	130	[72]
			0,6	45	
41	Азобензол	$C_6H_5-N=N-C_6H_5$	~ 0	110	[73]
			0,92	25	
			1,17	20	
42	Тетрацен	$C_{18}H_{12}$	~ 0	12000	[62]
			0,6	5000	
			1,3	1000	
			2,1	120	
			3,1	110	
43	Пентацен	$C_{22}H_{14}$	~ 0	17000	[62]
			0,4	4500	
			1,1	250	
			1,8	50	
44	Фуллерен*	$C_{60}$	0–15 1-й максимум 0 эВ 2-й максимум ~ 6,5 эВ	> 10000000 (0) ~ 1000000 (6,5)	[74]
			0–15 1-й максимум 0 эВ 2-й максимум ~ 6,5 эВ	> 10000 (0) ~ 1000 (6,5)	[75]

\* Для фуллерена указаны диапазон энергии ионизирующих электронов (0–15 эВ), а также максимумы 1-го и 2-го резонансов на кривой эффективного выхода соответственно при нулевой энергии и энергии ~ 6,5 эВ ионизирующих электронов.

[38]. Нами в разное время также были получены неодинаковые значения  $\tau_a$  для ионов  $SF_6^-$ : от 70 до 140 мкс.

Подобный разброс имеет место и в случае других соединений. Для ионов нитробензола ( $C_6H_5NO_2^-$ ) опубликованы значения  $\tau_a$  в 40 мкс [44], 17,5 мкс [45], 47,3 мкс [46], 48 мкс [47] и 90 мкс [48]. Авторами настоящей работы для этих ионов получены значения в интервале от 50 до

90 мкс. Ещё один пример — гексафторбензол, для которого в работе [49] приводится значение 12 мкс, заметно отличающееся от величины 35 мкс работы [50].

Следует отметить случай тетрацианохинодиметана (TCNQ), широко применяемого в современной электронике благодаря его необычным свойствам, таким, например, как высокая электрическая проводимость, сопоста-

вима с проводимостью металла, когда TCNQ находится в комплексе с донором электронов. Молекула TCNQ демонстрирует четыре резонансных максимума (при 0,  $\sim 0,6$ ,  $\sim 1,4$  и  $3,2$  эВ) с долгоживущими ионами, причём три последних максимума связаны с формированием ионов  ${}^4\text{M}^-$  за счёт интеркомбинационной конверсии [71]. При этом времена жизни  $\tau_a$  ионов во всех четырёх пиках, опубликованные в разных работах, различаются на порядок: от 2000–100 мкс в [70] до 33000–480 мкс в [71]. Ещё более значительны расхождения для другого практически важного соединения — фуллерена, которые составили три порядка [74, 75], несмотря на то что измерения в указанных работах проводились на однотипных приборах (на секторном статическом масс-спектрометре с магнитным анализатором).

Для того чтобы объяснить экспериментальный разброс, возникающий при измерениях  $\tau_a$ , выдвигались различные гипотезы. Авторы работы [44] связывали различие между величиной  $\tau_a(\text{SF}_6^-) = 25$  мкс, полученной ими, и значением в 10 мкс, приведённым в работе [36], с разной фокусировкой заряженных и нейтральных частиц и неодинаковыми условиями в источнике ионов, такими как распределение электронов по энергии, давление в камере ионизации (КИ) и температура. Такие же предположения выдвигали Харланд и Тине [60, 46], получившие для  $\tau_a(\text{SF}_6^-)$  величину, почти втрое большую, чем в работе [44]. Все выдвигаемые гипотезы подвергались проверке, но большая их часть не нашла подтверждения. В частности, авторы работы [56] исследовали вопрос о влиянии на  $\tau_a$  распределения электронов по энергиям. Однако такого влияния не было обнаружено. Было получено, что в пределах резонансного пика  $\tau_a(\text{SF}_6^-) = \text{const}$ , отсюда был сделан вывод о том, что распределение электронов по энергиям не является существенным фактором, способным стать причиной разброса. Предполагаемая зависимость измеряемого  $\tau_a$  от давления газов в КИ, которое могло бы стабилизировать ионы за счёт столкновений с остаточным газом, изучена Одомом с сотрудниками [42]. Однако и этот эффект был отвергнут на том основании, что, согласно проведённым авторами оценкам, только 1 % ионов мог испытывать столкновения при давлении  $3 \times 10^{-7}$  мм рт. ст., при котором проводился эксперимент.

В работе [76] была выдвинута ещё одна гипотеза, а именно о стабилизации ионов за счёт излучения. Но она также не была принята, так как было показано, что это явление возможно лишь при высоких давлениях. Вопрос о возможной роли конкуренции процессу автоотщепления электрона со стороны процесса диссоциации за счёт образования ионов  $\text{SF}_5^-$  из  $\text{SF}_6^-$  рассматривался в работе [42], выполненной методом ИЦР. Но и это предположение не подтвердилось, поскольку, по оценкам этих же авторов, 96 % полного ионного тока в экспериментальных условиях ИЦР составляли ионы  $\text{SF}_6^-$ .

В итоге после детального исследования разными группами широкого спектра предполагаемых причин наблюдаемого разброса экспериментальных значений  $\tau_a$  подавляющее большинство авторов [38, 77–79] склонилось к концепции температурных эффектов со ссылкой на первоначальную работу Клотса [80].

Согласно этой концепции ионы  ${}^4\text{M}^-$  образуются в КИ с разными энергиями колебательного возбуждения, вследствие того что исходные материнские молекулы имеют тепловое распределение по колебательным

уровням. В результате в КИ образуются временно живущие ионы  ${}^4\text{M}^-$  с разной колебательной энергией, а следовательно, и с разными временами жизни. Молекулы, которые находятся на возбуждённых колебательных уровнях, образуют более короткоживущие ионы, чем молекулы, находящиеся на нулевом колебательном уровне. Таким образом, ионный пул, выходящий из КИ, содержит ионы с разным средним временем жизни  $\tau_a$  и распад ионов  ${}^4\text{M}^-$  приобретает многоэкспоненциальный характер. В этом случае измеряемое  $\tau_a$  становится функцией, во-первых, температуры, от которой зависит заселённость колебательных уровней молекулы-мишени, а во-вторых, приборного "временного окна"  $\Delta t$ , т.е. времени пролёта ионов по трубе масс-анализатора от момента образования их в КИ до момента регистрации первым динодом вторичного электронного умножителя (ВЭУ). Чем больше  $\Delta t$ , тем меньшая доля короткоживущих ионов долетит до системы регистрации, а значит, тем больше будет измеряемая величина  $\tau_a$ . Отсюда следует, что должна существовать корреляция между  $\Delta t$  и  $\tau_a$ , если в экспериментах при прочих равных условиях изменяется  $\Delta t$ .

Из вышеизложенного ясно, что величина временного окна  $\Delta t$  важна для проблемы измерения времени жизни  $\tau_a$  ионов относительно автоотщепления электрона. В настоящей работе экспериментально измерению величины  $\Delta t$ , её зависимости от различных условий эксперимента и связи с измеряемой величиной  $\tau_a$  уделено главное внимание. При измерениях нами учитывалось, что временное окно  $\Delta t$  используемого прибора является суммой трёх слагаемых:

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

где  $t_{\text{ext}}$  — время вытягивания ионов из КИ,  $t_f$  — время пролёта иона по трубе масс-спектрометра от КИ до ВЭУ,  $t_{\text{tp}}$  — время переходных процессов в оптронной паре (светодиод–фотодиод) электронного реле, используемого при измерениях. Величины  $t_f$  и  $t_{\text{tp}}$  в уравнении (1) являются константами ( $t_f$  — константа при фиксированном ускоряющем напряжении  $U_{\text{acc}}$ , которое в данной работе составляло 4 кВ). Обе величины,  $t_f$  и  $t_{\text{tp}}$ , были измерены ранее для иона  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$  при  $U_{\text{acc}} = 4$  кВ, и для них были получены значения  $(16,10 \pm 0,05)$  мкс и  $(20,00 \pm 0,05)$  мкс соответственно [50, 81].

Таким образом, поскольку  $t_f$  и  $t_{\text{tp}}$  — константы, временное окно  $\Delta t$ , согласно уравнению (1), может изменяться только за счёт изменения времени вытягивания  $t_{\text{ext}}$  ионов из КИ. В связи с этим нами с целью изучения взаимосвязи между  $\Delta t$  и измеряемой величиной  $\tau_a$  были проведены измерения величины  $t_{\text{ext}}$  с использованием СМС МИ-1201В, модернизированного для регистрации отрицательных ионов в резонансном режиме. Следует отметить, что время  $t_{\text{ext}}$ , представляющее собой одну из самых малоизученных характеристик прибора, было нами измерено при разных условиях эксперимента одновременно с  $\tau_a$  на примере гексафторида серы ( $\text{SF}_6$ ), нитробензола (NB), дуорохинона (DQ) и тетрацианохиноди-метана (TCNQ). Частично аналогичные данные были получены ранее для  $\text{SF}_6$  и DQ в работах [82, 83], где был сделан вывод о том, что, помимо общеизвестной причины разброса измеряемого  $\tau_a$ , связанной с температурной многоэкспоненциальностью, в случае СМС имеется ещё одна причина, связанная с адсорбцией ионов на

стенках КИ. В настоящей работе явление адсорбции ионов изучено более подробно с расширением числа объектов и условий эксперимента.

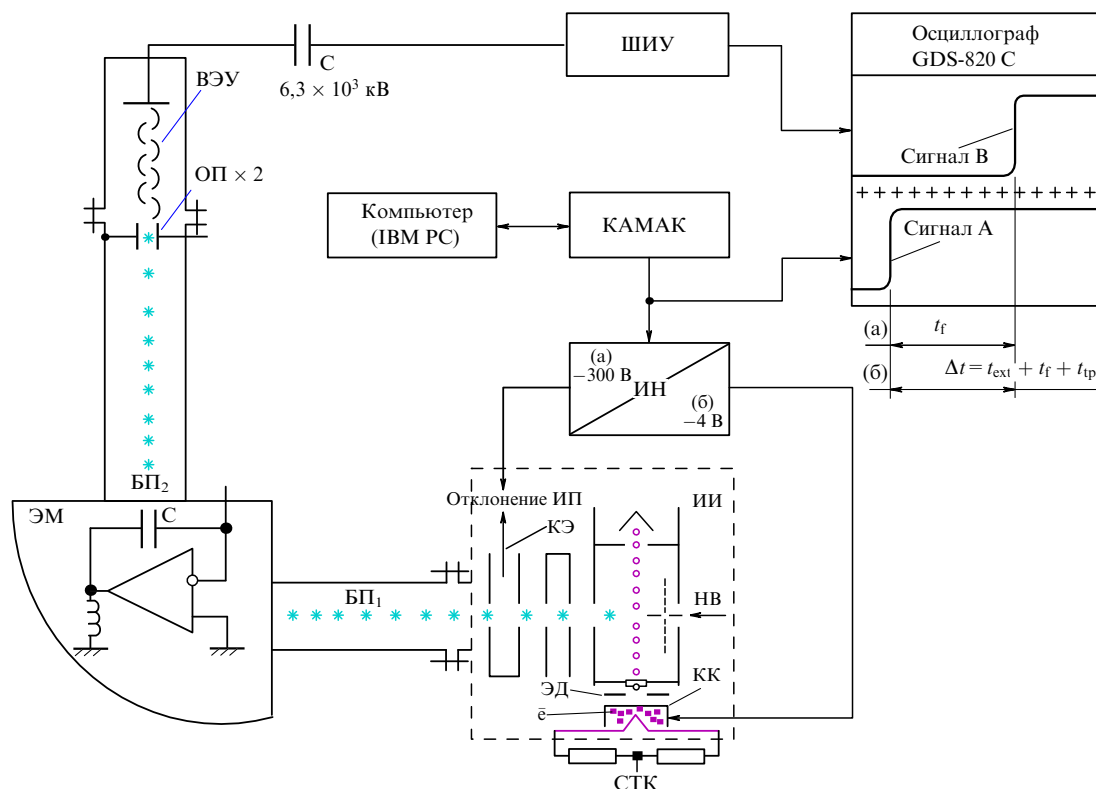
## 2. Экспериментальная установка

Исследования проводились на серийном СМС марки МИ-1201В [84, 85], модифицированном для регистрации отрицательных ионов в режиме резонансного захвата медленных,  $E_{el} = 0 - 15$  эВ, электронов молекулами [86] и укомплектованном осциллографом для измерения  $t_f$  и  $\Delta t$  [50, 81] (рис. 1). Приборы этой серии относятся к масс-спектрометрам секторного типа с углом изгиба трубы анализатора  $90^\circ$ , изначально созданным для дискретного анализа изотопного состава газов и твердых веществ. Для перевода прибора в режим регистрации ОИ, образующихся в процессе РЗЭ, были изменены линзы электронно-оптической системы газового источника ионов МИ-1201В [87] с сохранением ионно-оптической системы источника. Функциональные узлы прибора были включены реверсивно. Модифицированная электронно-оптическая система источника ионов даёт возможность по отдельности регулировать потенциалы на линзах, что позволяет фокусировать на коллектор пучок электронов с энергией  $E_{el} = 0 - 15$  эВ и полушириной распределения  $E_{1/2} \approx 0,3 - 0,5$  эВ.

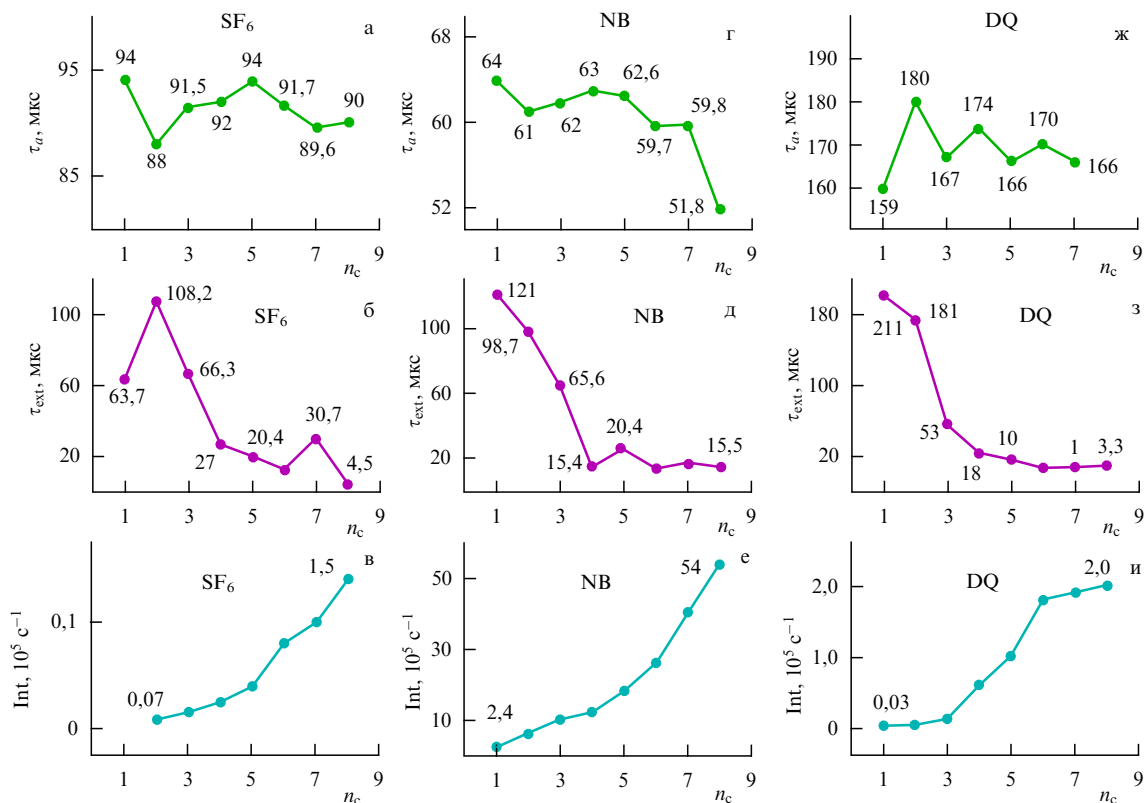
Для повышения чувствительности прибора при регистрации ОИ используется ВЭУ, поскольку сечения образования ОИ на несколько порядков меньше, чем сечения образования положительных ионов. Первый диод 17-каскадного умножителя в режиме работы на высо-

коомный вход электрометрического усилителя (электрометра) заземляется, а его коллектор, электрометр и кабель, соединяющий его с усилителем постоянного тока (УПТ), находятся под потенциалом источника питания ВЭУ. Такое включение ВЭУ является небезопасным, требует двойного экранирования узлов, находящихся под потенциалом, для устранения наводок и предполагает применение устройства сопряжения УПТ с регистрирующими приборами. Однако при реализации именно такой системы регистрации может быть достигнута одинаковая чувствительность детектора к заряженным и нейтральным частицам, образующимся автоотщеплением добавочного электрона, как к частицам с одной и той же энергией, что важно при измерении времени жизни ионов. ВЭУ может подключаться не только к УПТ, но и через разделительный конденсатор к широкополосному импульсному усилителю (см. рис. 1).

Масс-спектрометр сопряжён с персональным компьютером (IBM PC) в стандарте КАМАК (САМАС — Computer-Aided Measurement And Control) с применением интерфейсного устройства АПЭК 5.0, произведённого Научно-техническим объединением АН СССР (Черноголовка) [88]. Программное обеспечение написано на языке Visual Basic. Исследуемое вещество напускается в КИ либо через "гребёнку", либо через прямой ввод [89]. В процессе работы прибора электроны, испускаемые W-катодом, взаимодействуют с парами вещества и образуют ОИ. Образовавшиеся ионы под воздействием электростатического поля выталкивающего электрода поступают на выход из камеры ионизации, где они попадают в поле расположенного после выходной щели вытяги-



**Рис. 1.** Функциональная схема модернизированного масс-спектрометра МИ-1201В с двухканальным цифровым осциллографом GDS-820С. ИИ — источник напряжения, ИИ — источник ионов, НВ — канал напуска исследуемого вещества, КК — катодная коробка, ЭД — экранирующая диафрагма (так называемый фокус) источника ионов, КЭ — корректирующий электрод, СТК — средняя точка катода, ИП — ионный пучок; БП — бесполое пространство, ЭМ — электромагнит, ВЭУ — вторичный электронный умножитель, ШИУ — широкополосный импульсный усилитель.



**Рис. 2.** Время жизни  $\tau_a$ , время вытягивания из камеры ионизации  $t_{ext}$  и интенсивность  $Int$  отрицательных молекулярных ионов соответственно для SF<sub>6</sub> (а–в), NB (г–е) и DQ (ж–и) в зависимости от количества вещества, напускаемого в камеру ионизации;  $n_c$  — число оборотов вентили напуска вещества.

вающего электрода, находящегося под положительным потенциалом  $U_{ext}$ . Ионы под действием потенциала  $U_{ext}$  вытягиваются из КИ, после чего ускоряются, разделяются по массовым числам ( $m/z$ ) и регистрируются.

Процедура исследования в онлайн-режиме проводится в два этапа, поскольку масс-спектр резонансного захвата электронов молекулами представляет собой набор кривых эффективного выхода (КЭВ) в трёхмерном измерении: *массовое число — интенсивность — энергия электронов*. Сначала в заданном диапазоне массовых чисел регистрируется масс-спектр ОИ с одновременным сканированием энергии электронов от 0 до 15 эВ, затем записываются КЭВ ионов для каждого значения  $m/z$ .

Исследования на СМС проводились при следующей настройке источника ионов: ширина распределения электронов по энергии  $E_{el} \approx 0,3–0,4$  эВ на полувысоте КЭВ ионов SF<sub>6</sub><sup>-</sup>, ток электронов  $\approx 1$  мкА, ускоряющее напряжение 4 кВ. Линейность шкалы энергии электронов калибровалась по максимумам КЭВ ионов SF<sub>6</sub><sup>-</sup> (нулевая энергия) из SF<sub>6</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>-</sup> (8,0 эВ) из C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

### 3. Методика измерения времени жизни и времени вытягивания отрицательных ионов из камеры ионизации

Методика измерения среднего времени жизни  $\tau_a$  отрицательных ионов относительно момента автоотщепления электрона основана на выделении нейтрального компонента  $N^0$  из полного пучка  $N$  с последующей записью КЭВ для частиц обоих типов [47, 90]. Нейтральный компонент  $N^0$  представляет собой молекулы M<sup>0</sup>, обра-

зовавшиеся из отрицательных ионов, потерявших добавочный электрон. Выделение  $N^0$  происходит в электрическом поле плоского конденсатора, установленного перед ВЭУ, при подаче на его пластины отрицательного потенциала величиной 1–1,5 кВ. В этом случае из пучка отклоняются ионы и в нём остаётся только нейтральный компонент  $N^0$ . Автоотщепление добавочного электрона от отрицательного иона носит статистический характер, подобно процессу радиоактивного распада. Согласно этому закону часть ионов пучка  $N$  за время пролёта  $t$  от масс-анализатора до первого динода ВЭУ (пространства, свободного от электрических и магнитных полей — второй бесполовой области на рис. 1) испытывает автоотщепление электрона и превращается в нейтральные молекулы, так что

$$N^- = N \exp\left(-\frac{t}{\tau_a}\right), \quad (2)$$

где  $N^-$  — число ионов, сохранившихся за время  $t$ ,  $N$  — "исходное" число ионов, которые в момент  $t = 0$  входят во вторую бесполовую область,  $\tau_a$  — среднее время жизни ОИ. Заметим, что  $N = N^- + N^0$ , где  $N^0$ , как отмечено выше, — число ионов, распавшихся за время  $t$ . Очевидно, что из этого равенства следует  $N^- = N - N^0$ . Подставляя последнее равенство в выражение (2), получим  $N - N^0 = N \exp(-t/\tau_a)$ , откуда вытекает формула для вычисления  $\tau_a$ :

$$\tau_a = \frac{t}{\ln[(N - N^0)/N]}. \quad (3)$$

В выражении (3) обе необходимые величины измеряемы:  $N$  — ионный пучок, вошедший на прямой отрезок второй бесполовой области. Это общий сигнал, приходящий к системе регистрации на данном отрезке. Этот сигнал, конечно, содержит и ионы, которые ещё не успели распасться на данном прямом отрезке, и нейтральные частицы, образовавшиеся в результате распада на нём части ионов. Но общая интенсивность сигнала, приходящего в рассматриваемом случае к системе регистрации, точно соответствует именно исходному числу ионов, вошедших на прямой отрезок. В то же время количество ионов, распавшихся на этом отрезке ( $N^0$ ), регистрируется как сигнал, остающийся после удаления ионного компонента из общего потока, что осуществляется с помощью отклоняющих пластин.

Методика измерения  $t_f$ , применённая в настоящей работе, подобна методике измерения  $\Delta t$ , в которой в обоих случаях используется двухканальный осциллограф серии GDS-820C [91]. Разница состоит лишь в том, что при измерении  $t_f$  запирается/отпирается ионный пучок подачей/снятием отрицательного потенциала  $\sim 300$  В на корректирующий электрод (КЭ) (см. рис. 1), а при измерении  $\Delta t$  запирается/отпирается электронный пучок подачей отрицательного потенциала  $\approx 4$  В на модулятор — катодную коробку (КК) (см. рис. 1), вследствие чего блокируется/отпирается ток электронов, входящих в камеру ионизации. Управление процедурой измерения  $\Delta t$  осуществляется через электронное реле [81], поскольку электронно-оптическая система источника ионов находится под потенциалом, ускоряющим ОИ. В обеих методиках осциллограф используется в режиме однократного запуска развёртки с синхронизацией по фронту, когда запуск развёртки возможен только при наличии запускающего (входного) сигнала, амплитуда которого должна быть больше уровня запуска развёртки. Этот сигнал подаётся на один из каналов GDS-820C через КАМАК от IBM PC, в результате чего он синхронно запускает развёртку обоих каналов с отображением на экране осциллографа. На второй канал подаётся сигнал широкополосного импульсного усилителя, подключённого через разделительный конденсатор к ВЭУ (см. рис. 1), который регистрируется осциллографом как поступление пучка ОИ на первый диод. В зависимости от выполняемой процедуры разностью между этими двумя сигналами определяется либо  $t_f$ , либо  $\Delta t$ . После того как обе величины,  $t_f$  и  $\Delta t$ , измерены, становится возможным вычисление  $t_{\text{ext}} = \Delta t - (t_f + t_{\text{tp}})$ .

#### 4. Результаты измерений времени жизни отрицательных ионов и времени их вытягивания из камеры ионизации

Все нижеописанные эксперименты с  $\text{SF}_6$  и NB проводились для пика молекулярных отрицательных ионов, образующихся при  $E_{\text{el}} \sim 0$  (по механизму КВФР) [59]; в случае DQ использовался пик при  $E_{\text{el}} \sim 1,8$  эВ, соответствующий ионам-квартетам  ${}^4\text{M}^-$  [67], а в случае TCNQ — максимальный по интенсивности пик при энергии 0,5 эВ, который также представлен ионами  ${}^4\text{M}^-$  [71].

Величины  $t_{\text{ext}}$ ,  $\tau_a$ , а также интенсивности (Int) отрицательных молекулярных ионов были измерены как функции напуска в КИ разного количества  $\text{SF}_6$ , NB и DQ (рис. 2). На примере  $\text{SF}_6$  на рис. 3 показаны также кривые эффективного выхода отрицательных ионов и нейтраль-

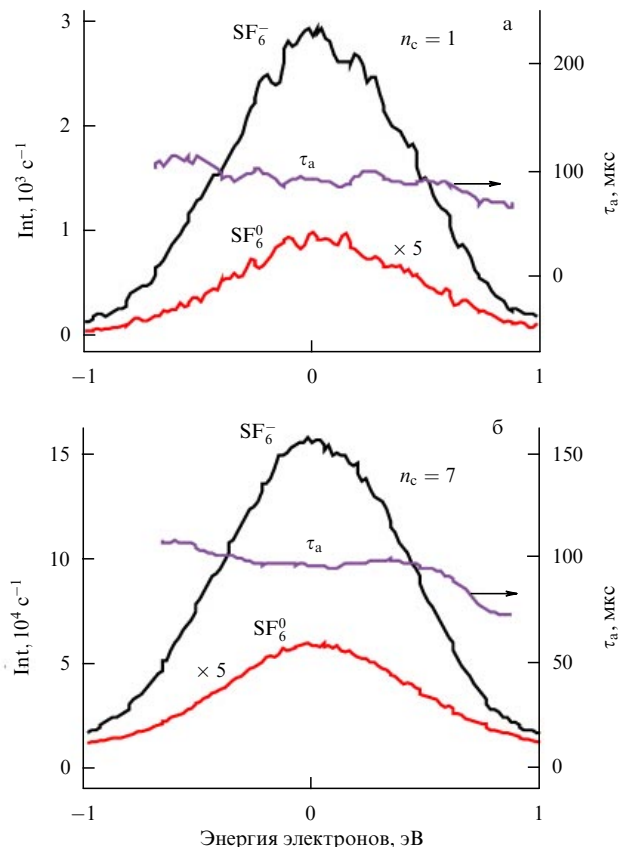


Рис. 3. Кривые эффективного выхода отрицательных ионов  $\text{SF}_6^-$  и нейтральных молекул  $\text{SF}_6^0$  (продуктов распада ионов) и зависимость времени жизни ионов  $\tau_a$  от энергии электронов при малом (а) и максимальном (б) напуске образца  $\text{SF}_6$  в камеру ионизации.

ного компонента, составляющие основу измерения  $\tau_a$  по формуле (3), и график времени жизни. Данные, приведённые на рис. 3а, соответствуют минимальному напуску вещества в камеру ионизации в данном эксперименте, когда число оборотов вентили напуска  $n_c = 1$  (рис. 2а), а результаты измерений, показанные на рис. 3б, — максимальному ( $n_c = 7$ , рис. 2а). Из рисунка 3 видно, что при увеличении напуска изменяется соотношение между ионной и нейтральной компонентой сигнала, в результате чего происходит уменьшение  $\tau_a$  от 94 до 89,6 мкс. Из рисунка 2 видно также, что для всех трёх соединений,  $\text{SF}_6$ , NB и DQ, при увеличении напуска наблюдается закономерное возрастание интенсивности ионов, которое наглядно показывает, что напуск вещества действительно увеличивается. При этом везде наблюдается общая тенденция убывания  $t_{\text{ext}}$ . В то же время характер изменений  $\tau_a$  не демонстрирует какой-либо единообразной закономерности, причём у каждого из трёх соединений есть свои особенности. У  $\text{SF}_6$  и DQ время  $\tau_a$  с увеличением напуска хаотично осциллирует, у NB  $\tau_a$  демонстрирует общую тенденцию к уменьшению.

Зависимости  $t_{\text{ext}}$ ,  $\tau_a$  и Int от температуры ( $T^0$ ) КИ были измерены для  $\text{SF}_6$ , NB, DQ (рис. 4) и TCNQ (рис. 5). Базовые кривые эффективного выхода ионного и нейтрального компонентов вместе с соответствующим графиком  $\tau_a$  приведены на рис. 6 на примере NB при повышении температуры КИ от  $60^\circ\text{C}$  до  $200^\circ\text{C}$ . Из рисунка 4 видно, что для  $\text{SF}_6$ , NB и DQ при повышении  $T^0$  наблюдается единообразная картина:  $t_{\text{ext}}$  возрастает, а  $\tau_a$



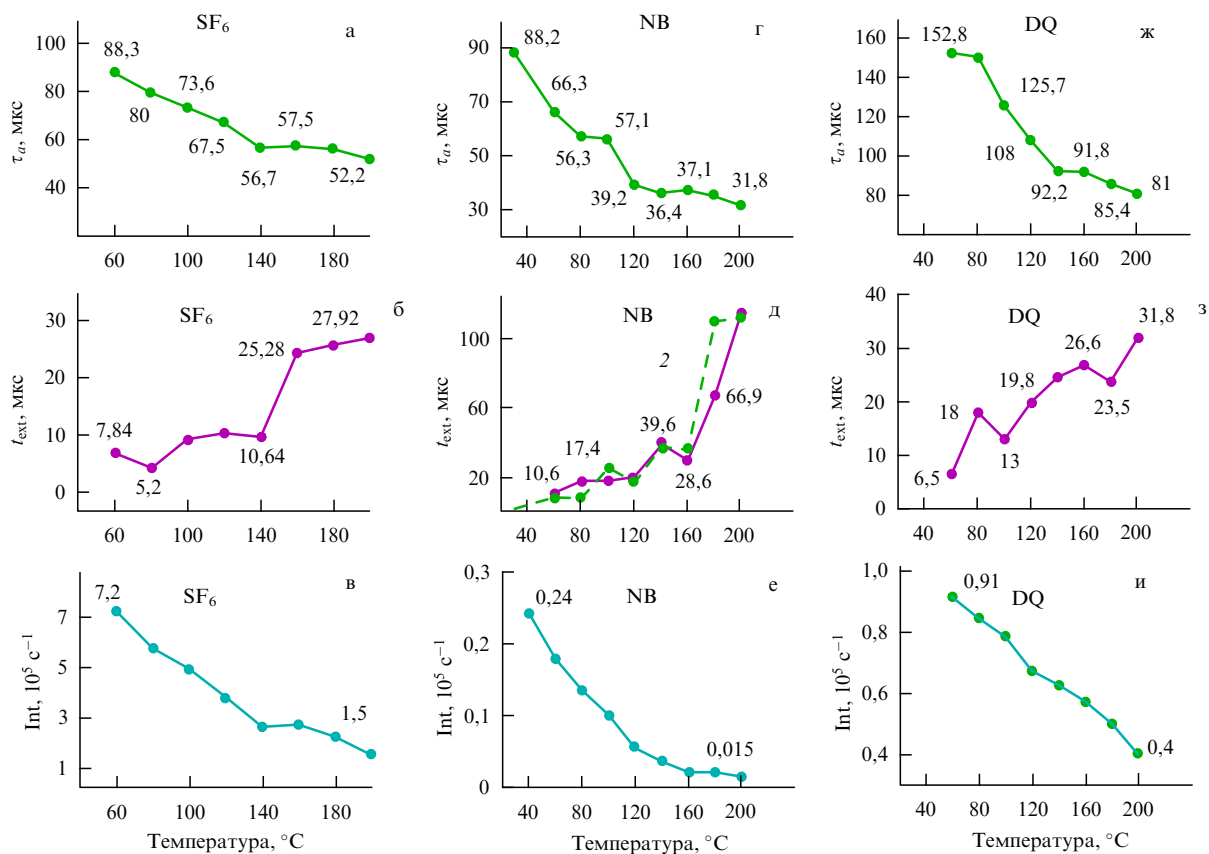


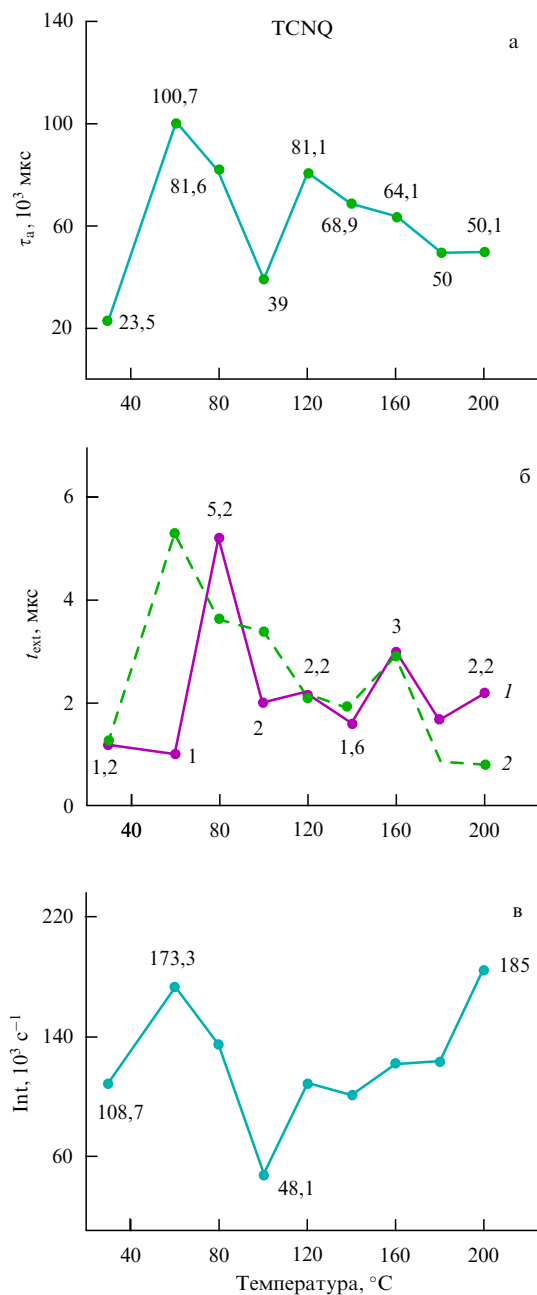
Рис. 4. Времена  $\tau_a$ ,  $t_{ext}$  и интенсивность  $Int$  отрицательных молекулярных ионов соответственно для SF<sub>6</sub> (а–в), NB (г–е) и DQ (ж–и) в зависимости от температуры камеры ионизации. На рисунке д кривая 1 — измерение по достижении выставленной температуры, кривая 2 — через 15 мин после измерения 1.

и  $Int$  убывают. На кривых ионной и нейтральной составляющих (см. рис. 6) указанное уменьшение  $\tau_a$  ясно видно по увеличению относительной интенсивности последней, что приводит к уменьшению времени жизни в NB от 66,3 мкс при температуре 60 °C до 31,8 мкс при 200 °C. Таким образом, здесь наблюдается ясно выраженная тенденция обратной корреляции между  $t_{ext}$  и  $\tau_a$ . В то же время на этот основной тренд обратной корреляции между  $t_{ext}$  и  $\tau_a$  накладывается слабо выраженная прямая зависимость между ними. Эта слабая зависимость подобна используемой в радиосигнале высшей гармонике, которая накладывается на более низкую частоту. Причём в случае  $t_{ext}$  и  $\tau_a$  прямая зависимость между двумя "высокочастотными" характеристиками соответствует синхронным изменениям двух величин. Что касается TCNQ, то для него наблюдается совершенно иная картина, чем для первых трёх соединений (см. рис. 5), а именно: все три величины,  $t_{ext}$ ,  $\tau_a$  и  $Int$  с возрастанием температуры изменяются хаотично.

Для SF<sub>6</sub>, NB, DQ и TCNQ были измерены  $t_{ext}$ ,  $\tau_a$  и  $Int$  как функции напуска в камеру ионизации гелия (рис. 7, 8). Кривые эффективного выхода ионов и нейтральных молекул, так же как и соответствующий график  $\tau_a$ , приведены на рис. 9 для TCNQ при малом и максимальном напуске гелия. Здесь видно исключительно сильное влияние напуска гелия на время  $\tau_a$ , которое при увеличении числа оборотов вентиля напуска гелия в камеру ионизации от  $n_{He} = 1$  до  $n_{He} = 7$  уменьшается на два порядка: от 50000 до 500 мкс (в максимуме интенсивности при 0,5 эВ). Следует отметить, что в случае SF<sub>6</sub> (см.

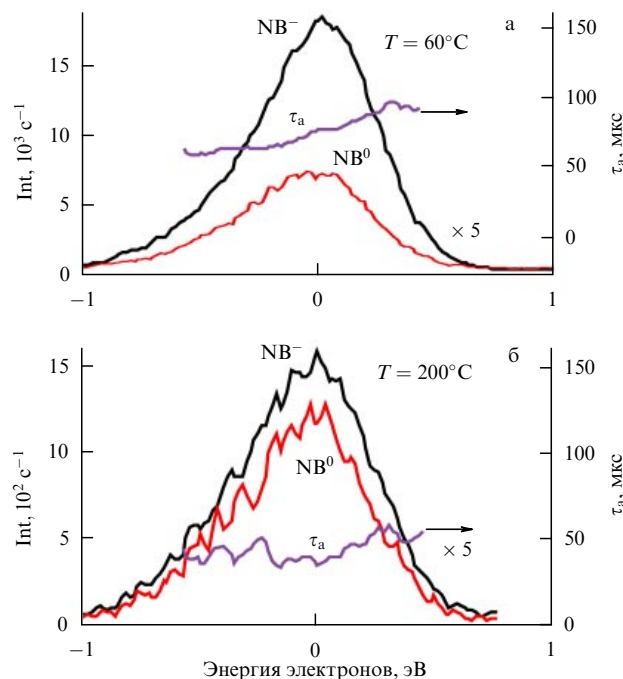
рис. 7) изменения  $t_{ext}$  и  $\tau_a$  при увеличении напуска гелия являются в целом такими же, как и их изменения, происходящие с возрастанием  $T^0$ , т.е.  $t_{ext}$  увеличивается, а  $\tau_a$  убывает, хотя интенсивность при этом не уменьшается. В случае NB (см. рис. 7) можно увидеть три диапазона: первый — от  $n_{He} = 1$  до  $n_{He} = 5$  с убыванием  $t_{ext}$ , возрастанием  $\tau_a$  и сильным возрастанием  $Int$  на первом шаге напуска гелия; второй — от  $n_{He} = 5$  до  $n_{He} = 7$  с синхронным возрастанием  $t_{ext}$  и  $\tau_a$ , но практически с неизменной величиной  $Int$ ; третий — от  $n_{He} = 7$  до  $n_{He} = 8$ , в котором наблюдается такое же, как во втором диапазоне, синхронное возрастание обеих величин,  $t_{ext}$  и  $\tau_a$ , но  $Int$  резко убывает. DQ (см. рис. 8) демонстрирует слабое возрастание  $t_{ext}$  и резкое убывание как  $\tau_a$ , так и  $Int$ ; TCNQ (см. рис. 8) даёт характерную картину, которая аналогична картине, наблюдаемой при увеличении температуры, когда  $t_{ext}$  возрастает, а  $\tau_a$  и  $Int$  убывают.

Изучены зависимости  $t_{ext}$ ,  $\tau_a$  и  $Int$  от вытягивающего напряжения  $U_{ext}$  для SF<sub>6</sub>, NB, DQ и TCNQ (рис. 10–13). График  $\tau_a$ , а также соответствующие кривые выхода ионов и нейтральных частиц в случае изменения  $U_{ext}$  от 30 до 40 В показаны на рис. 14 на примере DQ. Из рисунков 10–14 видно, что везде с возрастанием  $U_{ext}$  происходят увеличение  $Int$  и уменьшение (в целом)  $t_{ext}$ . В то же время изменения  $\tau_a$ , так же как и в ряде других экспериментов, не показывают общей для всех соединений закономерности. В случаях SF<sub>6</sub> (рис. 10а–в и г–е) и NB (рис. 11а–в и г–е) при увеличении  $U_{ext}$  наблюдается уменьшение  $\tau_a$ . В этих четырёх измерениях проявляется прямая корреляция между  $t_{ext}$  и  $\tau_a$  с уменьшением обеих



**Рис. 5.** Время жизни (а), время вытягивания из камеры ионизации (б) и интенсивность (в) отрицательных ионов TCNQ в зависимости от температуры камеры ионизации. На рисунке б кривая 1 — измерение по достижении выставленной температуры, кривая 2 — через 15 мин после измерения 1.

величин. Однако в других измерениях для SF<sub>6</sub> (рис. 10ж–и) и для NB (рис. 11ж–и) с возрастанием U<sub>ext</sub> время τ<sub>a</sub> увеличивается. В случаях DQ и TCNQ τ<sub>a</sub> с возрастанием U<sub>ext</sub> либо осциллирует, демонстрируя просто некоторую "зашумленность" графика (рис. 12а и 13а), либо сохраняется (рис. 13г, ж). При этом в случае DQ "зашумленность" почти одинакова для t<sub>ext</sub> и τ<sub>a</sub> (рис. 12а, б) вследствие прямой зависимости между этими двумя величинами, которая аналогична вышеупомянутой "высшей гармонике", с той лишь разницей, что здесь эта прямая зависимость не является слабой. Изменение τ<sub>a</sub> при увеличении U<sub>ext</sub> в случае измерений, выполненных для TCNQ (рис. 13г, ж), охарактеризовать невозможно вви-



**Рис. 6.** Кривые эффективного выхода ионов NB<sup>-</sup> и нейтральных молекул NB<sup>0</sup> (продуктов распада ионов) и зависимости времени жизни ионов τ<sub>a</sub> от энергии электронов при температуре камеры ионизации T = 60 °C (а) и T = 200 °C (б).

ду чрезмерно большой величины τ<sub>a</sub>, которая фактически означает его бесконечно большое значение.

На примере SF<sub>6</sub> и DQ были изучены зависимости t<sub>ext</sub> и τ<sub>a</sub> от потенциалов на линзах ионного источника. Менялся потенциал на вытаскивающем электроде U<sub>r</sub> (рис. 15) и на первом фокусе (U<sub>F</sub>) (рис. 16). Практически везде при увеличении обоих потенциалов, U<sub>r</sub> и U<sub>F</sub>, происходит общее возрастание как t<sub>ext</sub>, так и τ<sub>a</sub>, за исключением DQ, в котором при увеличении U<sub>r</sub> t<sub>ext</sub> скорее уменьшается во всём интервале и только в последней точке увеличивается (см. рис. 15). Также на график общего возрастания величин t<sub>ext</sub> и τ<sub>a</sub> иногда накладывается вышеописанная "высшая гармоника": в случае SF<sub>6</sub> — с обратной зависимостью между t<sub>ext</sub> и τ<sub>a</sub> в обоих измерениях (рис. 15а, б и 16г, д) и в DQ — скорее с прямой зависимостью (рис. 16г, д). Также в DQ при варьировании U<sub>r</sub> (см. рис. 15) и в SF<sub>6</sub> при варьировании U<sub>F</sub> (см. рис. 16) наблюдается прямая зависимость между τ<sub>a</sub> и Int. В процессе изменений U<sub>r</sub> в SF<sub>6</sub> регистрируется максимальная интенсивность ионов при U<sub>r</sub> = -2 В (рис. 15в), а в DQ — при U<sub>r</sub> = -0,5 В (рис. 15е).

## 5. Обсуждение результатов измерений

### 5.1. Отсутствие корреляции между временным окном и измеряемым временем жизни

Из полученных данных, во-первых, следует, что τ<sub>a</sub> и t<sub>ext</sub>, измеренные в настоящей работе для ионов SF<sub>6</sub><sup>-</sup>, DQ<sup>-</sup>, NB<sup>-</sup> и TCNQ<sup>-</sup> на СМС МИ-1201В в разное время, получены с довольно значительным разбросом, даже в тех случаях, когда эксперименты проводились при одних и тех же стандартных условиях, т.е. при номинальных потенциалах на линзах ионного источника (табл. 2). Например, разброс τ<sub>a</sub> (SF<sub>6</sub><sup>-</sup>) составил 78–106 = 28 мкс,

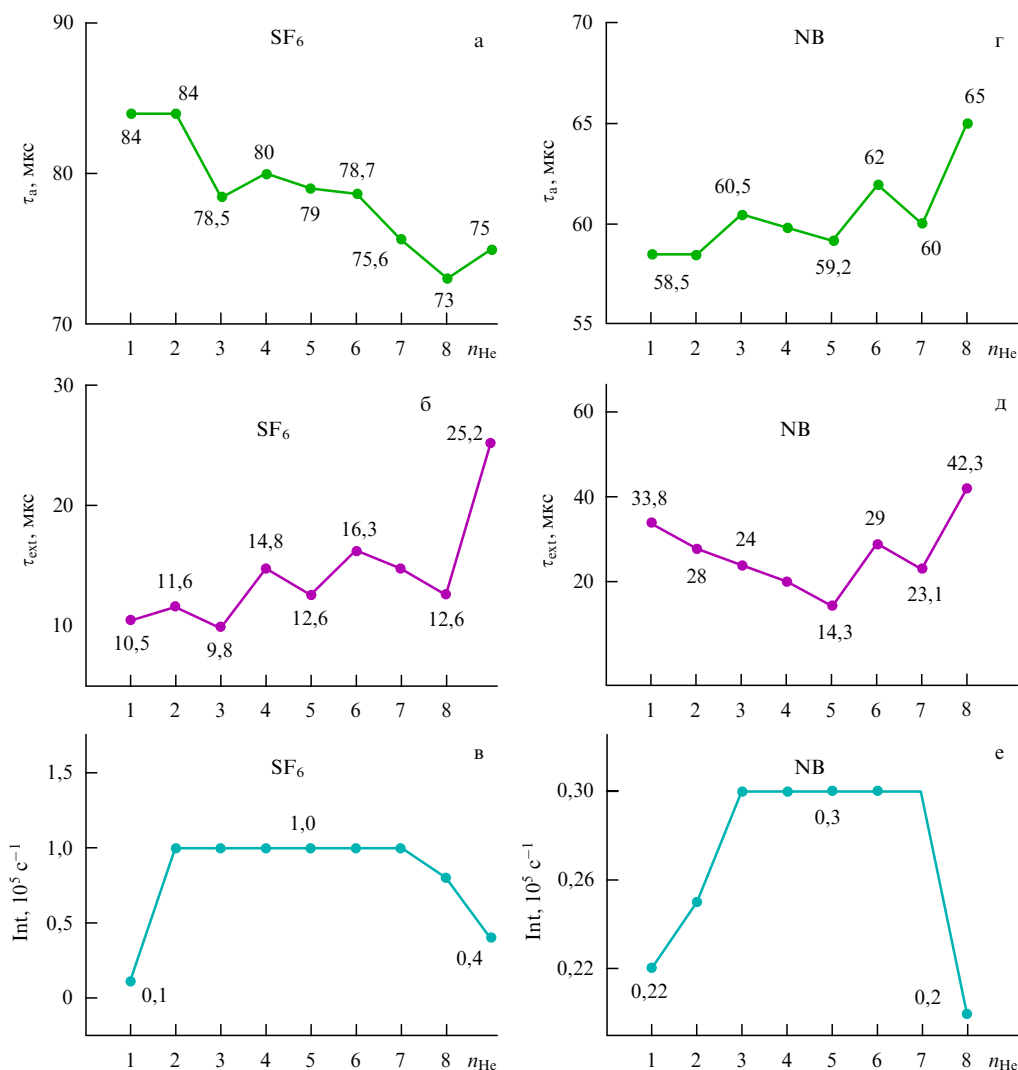


Рис. 7. Времена  $\tau_a$ ,  $t_{ext}$  и интенсивность отрицательных молекулярных ионов соответственно SF<sub>6</sub> (а–в) и NB (г–е) в зависимости от количества гелия, напускаемого в камеру ионизации;  $n_{He}$  — число оборотов вентиля напуска гелия.

а разброс  $\tau_a$  (DQ<sup>-</sup>) — 150–190 = 40 мкс и т.д. Сравнивая эти значения с данными табл. 1 по тем же соединениям, можно увидеть, что они сопоставимы с расхождениями в результатах измерений  $\tau_a$ , приведёнными в литературе.

Времена вытягивания ионов из КИ, приведённые в табл. 2, также неодинаковы, причём диапазон разброса  $t_{ext}$  значительно больше, чем у  $\tau_a$ . Ярким примером тому может служить  $t_{ext}$  (DQ<sup>-</sup>), которое в одном случае составляет 6,5 мкс, а в другом — 1020 мкс. При этом какой-либо корреляции между  $\tau_a$  и  $t_{ext}$  по всем соединениям и измерениям не наблюдается. Такой разброс обоих измеряемых величин и отсутствие корреляции между ними не могут быть объяснены с точки зрения только одной вышеупомянутой концепции температурной многоэкспоненциальности, поскольку при проведении этих экспериментов температура КИ ( $T \pm 0,5$  К) не изменялась. Отсюда следует, что существует ещё один эффект, оказывающий влияние на измерения  $\tau_a$ . На природу этого эффекта указывают значения  $t_{ext}$ .

## 5.2. Время вытягивания ионов из камеры ионизации

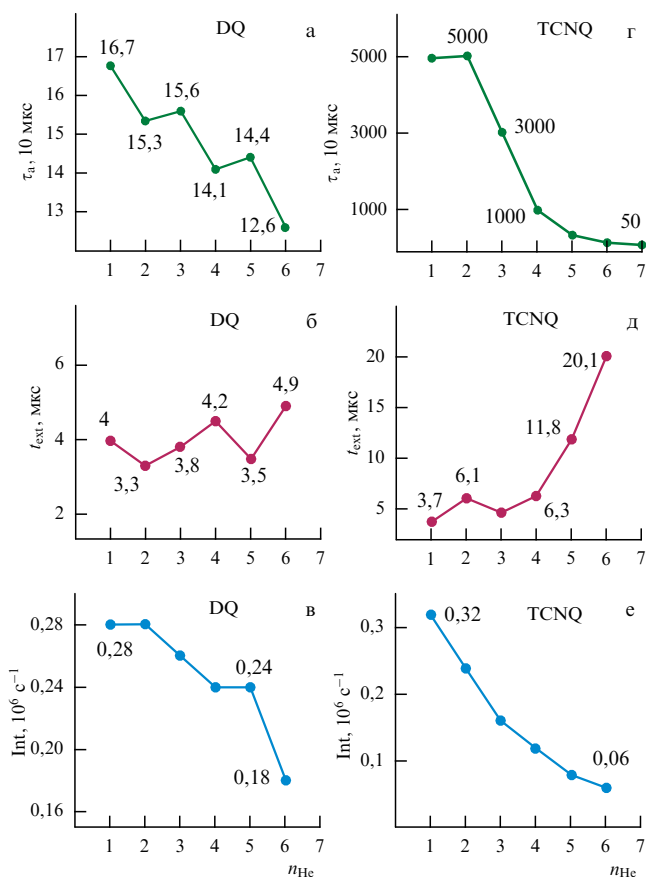
Величины  $t_{ext}$ , полученные в настоящей работе, не всегда, но часто имеют значения, существенно превышающие

расчётное время свободного вылета ( $t_{calc}$ ) иона <sup>a</sup>M<sup>-</sup> из КИ (см. табл. 2). Время  $t_{calc}$ , приведённое в табл. 2, было рассчитано для всех изученных соединений при напряжении на выталкивающем электроде  $\sim 1$  В, номинальном для проведения исследований на масс-спектрометре МИ-1201В с использованием выражения, приведённого в работе [92],

$$t_{calc} = 1,44 \times 10^{-6} \sqrt{\frac{M_i}{ZU_r}} d, \quad (4)$$

где  $t_{calc}$  — расчётное время в секундах свободного вылета иона из КИ,  $M_i$  — молекулярный вес иона,  $Z$  — кратность заряда иона относительно заряда электрона,  $U_r$  — величина в вольтах потенциала электрода, выталкивающего ионы из КИ,  $d \approx 0,5$  см — расстояние пролёта иона от области ионизации до крышки КИ. Из таблицы 2 видно, что, например, в случае SF<sub>6</sub><sup>-</sup>  $t_{calc}$  (SF<sub>6</sub><sup>-</sup>) = 6,0 мкс, тогда как измеренное время  $t_{ext}$  для этого соединения составляет в одном из измерений 11,8 мкс. Полное несоответствие имеет место для DQ:  $t_{calc}$  (DQ<sup>-</sup>) = 6,4 мкс и  $t_{ext} = 1020$  мкс и т.д.

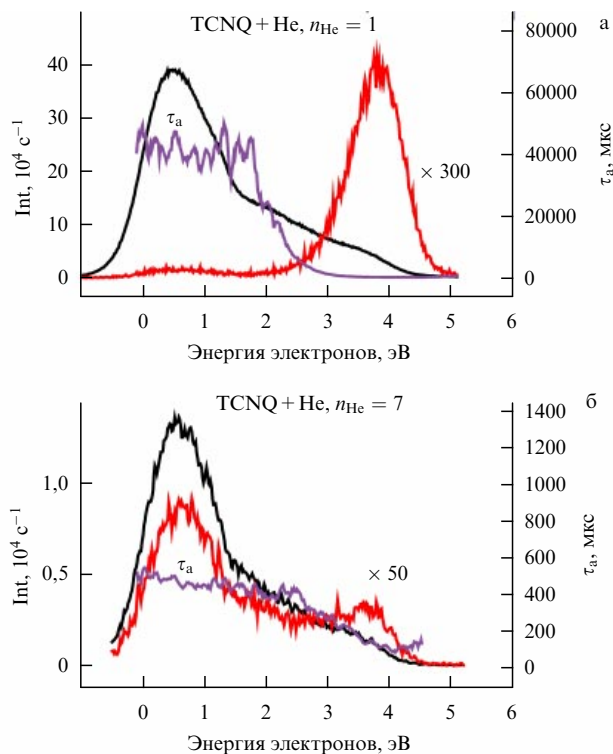
В работах [82, 83], где были получены аналогичные результаты, на их основании был сделан вывод о том, что



**Рис. 8.** Времена  $\tau_a$ ,  $t_{ext}$  и интенсивность отрицательных молекулярных ионов соответственно DQ (а–в) и TCNQ (г–е) в зависимости от количества гелия, напускаемого в камеру ионизации.

задержка ионов в КИ обусловлена их адсорбцией на стенках КИ. Следует отметить, что эффект адсорбции отрицательных ионов на поверхности экспериментальной установки отмечался ранее и другими авторами [93], в связи с чем в работе [93] были приняты специальные меры для противодействия этому эффекту: было приложено напряжение к стенкам дрейфовой камеры для ликвидации нарушения равновесия между потоком буферного газа и кластерами вблизи выходного отверстия.

Динамика процесса адсорбции ионов на стенках КИ прибора, использовавшегося в настоящей работе, со-

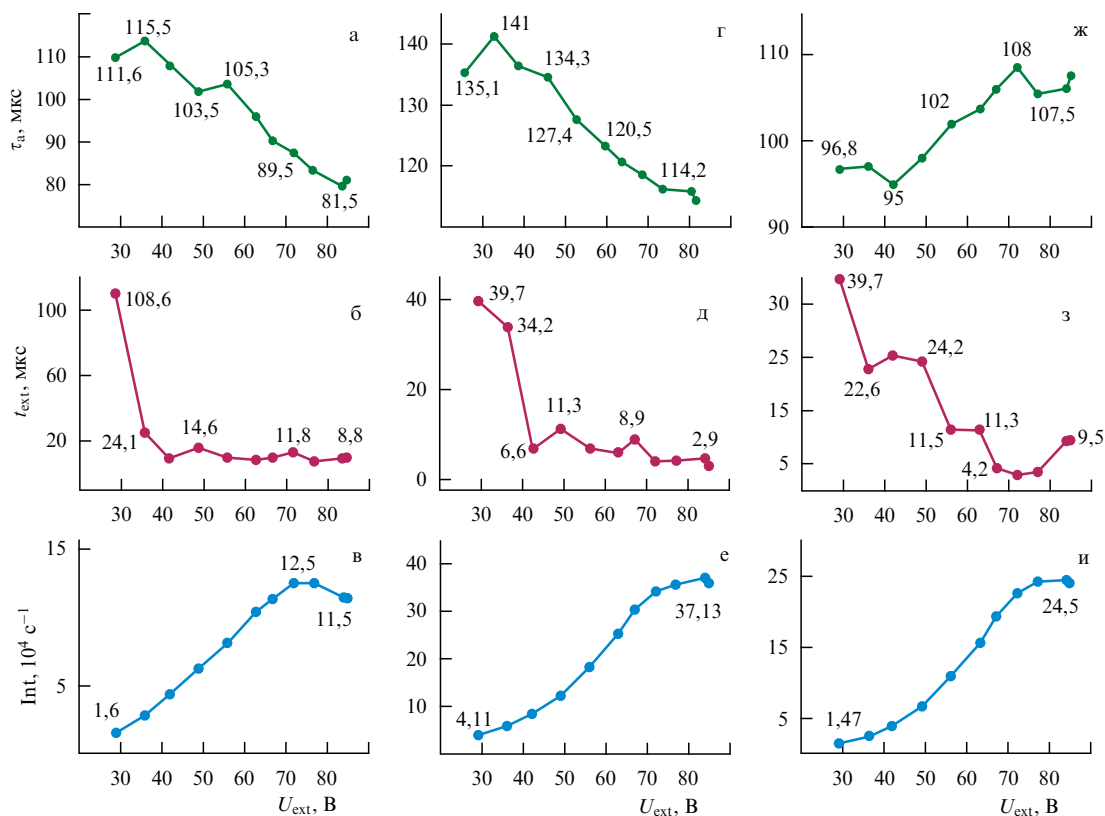


**Рис. 9.** (В цвете онлайн.) Кривые эффективного выхода ионов TCNQ<sup>-</sup> (чёрная кривая) и нейтральных молекул TCNQ<sup>0</sup> (продуктов распада ионов) (красная кривая) и зависимость времени жизни ионов  $\tau_a$  от энергии электронов при малом (а) и максимальном (б) напуске He в камеру ионизации.

стоит в следующем. Вся первая порция отрицательных молекулярных ионов, сформировавшихся в вакууме камеры ионизации в момент открывания электронного пучка как временно живущие относительно автоотщепления электрона (<sup>a</sup>M<sup>-</sup>), полностью адсорбируется на стенках КИ. Там эти ионы неизбежно стабилизируются до "вечноживущих" (<sup>∞</sup>M<sup>-</sup>). "Вечноживущим" ион становится потому, что в результате прилипания к поверхности и колебательного с ней взаимодействия он переходит на более низколежащий колебательный уровень, при его обратной десорбции с поверхности в вакуум автоотщепление от него электрона становится невозможным. Именно эти ионы, побывавшие на поверхности, реги-

**Таблица 2.** Время жизни  $\tau_a$  и время вытягивания из камеры ионизации  $t_{ext}$  ионов SF<sub>6</sub><sup>-</sup>, DQ<sup>-</sup>, NB<sup>-</sup> и TCNQ<sup>-</sup>, измеренные с помощью СМС МИ-1201В в зависимости от даты,  $t_{calc}$  — расчётное время свободного вылета иона из камеры ионизации

Экспериментальные значения $\tau_a$ и $t_{ext}$ , мкс									Разброс значений $\tau_a$ и $t_{ext}$ , мкс	$t_{calc}$ , мкс
SF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	$\tau_a$	88,3	80,1	79,6	106	92,2	78,7	89,5	78–106	—
	$t_{ext}$	7,87	8,44	8,48	9,6	9,84	10,56	11,8	8–12	6,0
DQ <sup>-</sup>	$\tau_a$	191	152,8	166	165	179,3	177,6	159	150–190	—
	$t_{ext}$	11,8	6,5	1020	64,5	33,5	180	211	6–1020	6,4
NB <sup>-</sup>	$\tau_a$	54,7	59	51,8	66,3	50	62,4	63,7	50–66	—
	$t_{ext}$	15,2	27,3	15,5	10,6	22,8	10,7	8,9	9–23	5,5
TCNQ <sup>-</sup>	$\tau_a$	$6 \times 10^4$	$5 \times 10^4$	$4,6 \times 10^4$	$2,3 \times 10^4$	—	—	—	$2 \times 10^4 - 6 \times 10^4$	—
	$t_{ext}$	41,9	42,7	9,6	1,2	—	—	—	1–42	7,1



**Рис. 10.** Время жизни (а, г, ж), время вытягивания из камеры ионизации (б, д, з) и интенсивность (в, е, и) отрицательных молекулярных ионов из SF<sub>6</sub>, в зависимости от вытягивающего (extraction) напряжения U<sub>ext</sub>. Измерения проводились с использованием вытягивающего электрода стандартной конструкции (а–в) и вытягивающего электрода модернизированной конструкции с расстоянием между боковыми стенками в 5 мм и щелью размером 0,3 × 10 мм<sup>2</sup> для напуска вещества (г–е), а измерения (ж–и) — с вытягивающим электродом из стали марки 18/8, описанным в работе [87].

стрируются при измерении  $t_{ext}$ . Однако при измерении времени жизни (как показано ниже) регистрируется смесь, состоящая как из стабильных ионов  $^{\infty}\text{M}^-$ , так и из "обычных" временно живущих  $^a\text{M}^-$ , которые избежали адсорбции и появляются в общем ионном потоке к моменту измерения  $\tau_a$ .

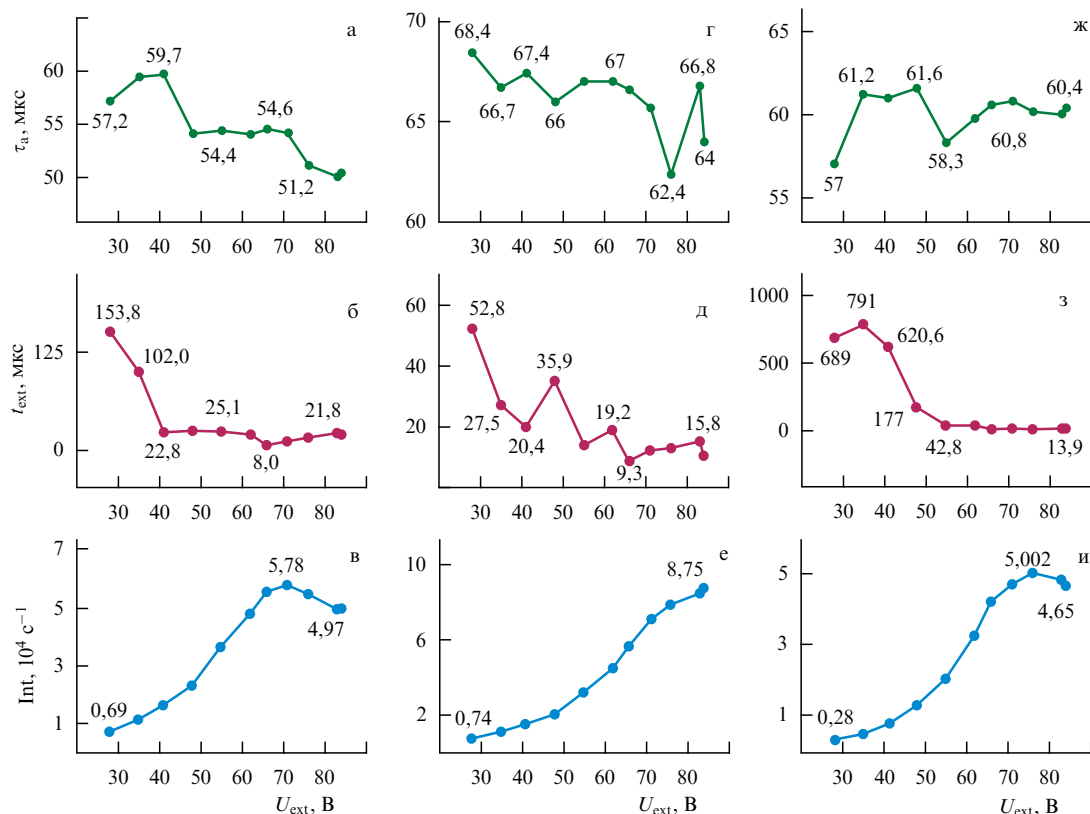
Важно подчеркнуть, что какая-то часть ионов  $^{\infty}\text{M}^-$ , оказавшихся на поверхности, затем десорбируется обратно в вакуум, поскольку не все адсорбированные поверхностью ионы "погибают" (нейтрализуются) на ней. Ион может "погибнуть" на поверхности, нейтрализовавшись там вследствие туннелирования добавочного электрона на один из свободных уровней зоны проводимости данной поверхности. Но это не обязательно произойдет. Для того чтобы отрицательный ион нейтрализовался на поверхности, необходимо, во-первых, выполнение энергетических условий, требующих, чтобы энергия орбитали с добавочным электроном в ионе совпала с зоной проводимости (а не с валентной, в которой все уровни заняты). И во-вторых, даже в случае выполнения этих условий для осуществления процесса туннелирования требуется время. Поэтому в любом случае часть адсорбированных ионов  $^{\infty}\text{M}^-$ , прежде чем претерпеть нейтрализацию на поверхности, даже если таковая возможна по энергии, успевает десорбироваться обратно в вакуум.

После того как часть стабильных ионов  $^{\infty}\text{M}^-$  десорбируется с поверхности КИ обратно в вакуум, они вместе с временно живущими ионами  $^a\text{M}^-$ , которые не присоединились к поверхности, вытягиваются из КИ и регистрируются в общем потоке. А поскольку  $\tau_a(^{\infty}\text{M}^-) = \infty$ ,

их вклад в общий поток ионов увеличивает измеряемое  $\tau_a$ , и чем больше доля стабильных ионов в этом потоке, тем большая величина  $\tau_a$  будет получена в эксперименте. То есть измеряемое  $\tau_a$  зависит от количественного соотношения  $k = N(^{\infty}\text{M}^-)/N(^a\text{M}^-)$  ионов двух типов. Последнее соотношение в свою очередь должно зависеть от сочетания нескольких факторов, которые могут варьироваться от эксперимента к эксперименту неконтролируемым образом, что неизбежно создаст разброс в измеряемом  $\tau_a$ . В частности, доля  $^{\infty}\text{M}^-$ , а следовательно, и величина  $k$  должны зависеть от таких характеристик процесса адсорбции, как вероятность прилипания иона к поверхности, вероятность его нейтрализации на поверхности и вероятность десорбции иона обратно в вакуум. Вероятность каждого из этих процессов зависит от потенциалов на линзах, толщины плёнки, интенсивности напуска, физико-химического состояния поверхности, её зонной структуры, химического строения исследуемой молекулы, площади поверхности КИ, размера выходной щели и других факторов, что в совокупности создаёт негативные обстоятельства, препятствующие точному измерению времени жизни.

Тот факт, что ионы адсорбируются на поверхности КИ, непосредственно подтверждается ещё одним экспериментом, который описан в разделе 5.3.

**5.3. Полная адсорбция всех ионов, образовавшихся после отпирирования электронного луча**  
Эксперимент, описанный ранее для SF<sub>6</sub> [82] и DQ [83] и дополненный здесь аналогичными данными по нитро-



**Рис. 11.** Время жизни (а, г, ж), время вытягивания из камеры ионизации (б, д, з) и интенсивность (в, е, и) отрицательных молекулярных ионов нитробензола, в зависимости от напряжения  $U_{\text{ext}}$ . Измерения (а–в) проводились с использованием вытягивающего электрода, выполненного из стали марки 18/8, измерения (г–е) — с тем же электродом в другое время, измерения (ж–и) — с использованием расщеплённого электрода модернизированной конструкции с расширенной до 1,6 мм щелью, как описано в работе [87].

бензолу (см. табл. 2), иллюстрирует не только сам факт адсорбции ионов на поверхности КИ с их дальнейшим отщеплением от неё, но и указывает также на то, что все ионы, образовавшиеся в первый момент после поступления электронов в КИ, сначала полностью адсорбируются на её поверхности. Эксперимент был выполнен так, что время вытягивания для ионов  $t_{\text{ext}}(\text{M}^-)$  и время вытягивания для нейтральных молекул  $t_{\text{ext}}(\text{M}^0)$  (где  $\text{M}^0$  — нейтральная молекула, образовавшаяся в результате распада иона  ${}^a\text{M}^-$  при автоотщеплении от него добавочного электрона) измерялись отдельно. Величина  $t_{\text{ext}}(\text{M}^0)$  измерялась при подаче напряжения на отклоняющие пластины. Таким образом удалялся ионный компонент из общего пучка, проходящего через вторую бесполовую область трубы к системе регистрации, и в пучке оставался только нейтральный компонент.

Из таблицы 3 видно, что во всех трёх изученных соединениях  $t_{\text{ext}}(\text{M}^0) \gg t_{\text{ext}}(\text{M}^-)$ , причём разница составляет несколько десятков микросекунд. Это означает, что сначала из КИ выходит ионный пучок, не содержащий нейтрального компонента, т.е. выходят исключительно "вечноживущие" (стабильные) ионы  ${}^\infty\text{M}^-$ . И только спустя относительно большой промежуток времени, исчисляемый несколькими десятками микросекунд, к стабильным ионам присоединяются обычные, временно живущие, ионы  ${}^a\text{M}^-$ , которые избежали адсорбции и могут испытать автоотщепление добавочного электрона, образуя нейтральные компоненты  $\text{M}^0$ .

Отсутствие нейтральных молекул  $\text{M}^0$  в первой порции вышедших ионов указывает на то, что в первый

**Таблица 3.** Время вытягивания из камеры ионизации ионов  $t_{\text{ext}}(\text{M}^-)$  и нейтральных частиц  $t_{\text{ext}}(\text{M}^0)$ , где  $\text{M}^0$  — молекула, представляющая собой продукт распада временно живущего отрицательного иона при автоотщеплении от него добавочного электрона\*

Время вытягивания, мкс	Соединение		
	SF <sub>6</sub>	DQ	NB
$t_{\text{ext}}(\text{M}^-)$	5,64	1,38	4,66
$t_{\text{ext}}(\text{M}^0)$	67,76	61,35	41,9

\* Точность измерения  $t_{\text{ext}}(\text{M}^-)$  составляет  $\pm 0,005$  мкс, точность измерения  $t_{\text{ext}}(\text{M}^0)$  составляет  $\pm 0,05$  мкс.

момент, сразу после открывания электронного луча, ни один из образовавшихся ионов  ${}^a\text{M}^-$  не может покинуть КИ, минуя стенку. Это происходит, по-видимому, потому, что на пути к выходной щели ионы  ${}^a\text{M}^-$  притягиваются к стенкам КИ, которые находятся под положительным потенциалом (относительно выталкивающего электрода), и сила притяжения достаточно велика, чтобы отклонить их траекторию от выходной щели и направить её на поверхность.

После того как на стенках КИ адсорбируется некое критическое количество ионов  $N_1$  (назовём его "первым критическим количеством"), эти накопившиеся ионы выталкивают со стенок первую порцию ионов в трубу анализатора. Момент выхода ионов из КИ и есть время  $t_{\text{ext}}(\text{M}^-)$ . В первой порции, как было сказано выше, нет нейтрального компонента, потому что это стабильные ионы  ${}^\infty\text{M}^-$ . Далее ионы  ${}^a\text{M}^-$ , которые продолжают фор-

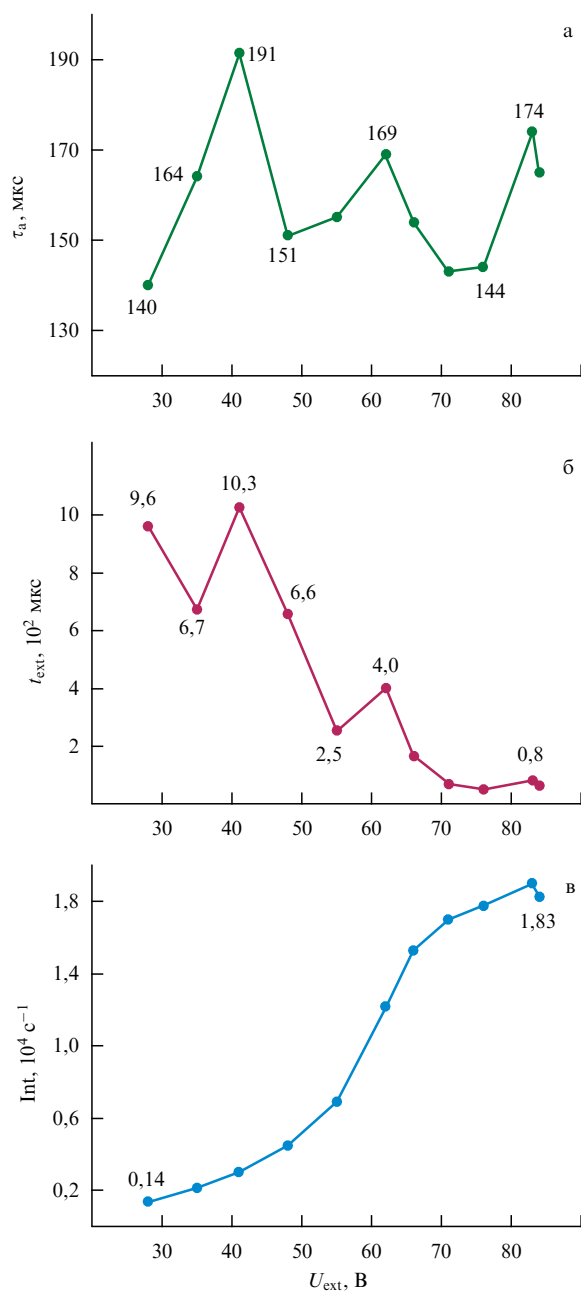


Рис. 12. Время жизни (а), время вытягивания из камеры ионизации (б) и интенсивность (в) отрицательных молекулярных ионов дурохинона в зависимости от напряжения  $U_{ext}$ .

мироваться в КИ, ещё в течение некоторого времени продолжают накапливаться на поверхности, по-прежнему не имея возможности выйти из КИ. Этот процесс продолжается до тех пор, пока количество ионов на поверхности КИ не достигнет другого критического количества  $N_2$  (назовём его "вторым критическим количеством") и пока не будут заняты все вакансии на стенках КИ. Тогда на поверхностях КИ образуется достаточно массивный ионный слой, отталкивающий от стенок вновь образующиеся ионы, которые начнут свободно вылетать из КИ. Этот поток вылетающих ионов уже содержит нейтральный компонент  $M^0$ , который и регистрируется в момент времени  $t_{ext}(M^0)$ .

Таким образом, при измерении  $t_{ext}$  первыми регистрируются ионы, отделившиеся от поверхности КИ, и

измеряемое время их вытягивания  $t_{ext}(M^-)$  определяется не временем преодоления ионом пространства внутри КИ, а временем накопления ионов на этой поверхности до первого критического количества  $N_1$ .

Следует ещё раз отметить, что адсорбированные ионы могут достаточно долго находиться на поверхности КИ, не подвергаясь на ней нейтрализации, поскольку при наличии достаточно толстой плёнки из исследуемого вещества на стенках КИ барьер тунnelирования электрона от иона в проводящую поверхность может быть труднопреодолимым, в результате чего нейтрализация иона на поверхности может оказаться маловероятной. Поэтому к моменту измерения  $t_{ext}(M^-)$ , а возможно и к моменту  $\tau_a$ , на стенках может оказаться некоторое "исходное" количество ( $N_{in}$ ) ионов, осевших там при настройке прибора, и тогда время, необходимое для достижения количества  $N_1$ , может быть меньшим, чем  $t_{calc}$ . То есть возможно неравенство  $t_{ext} < t_{calc}$ , что иногда действительно наблюдается. Например, для DQ в одном из измерений было зафиксировано:  $t_{ext}(M^-) = 1,38$  мкс (см. табл. 3), тогда как время свободного вылета этого иона из камеры ионизации составляет:  $t_{calc}(DQ^-) = 6,4$  мкс (см. табл. 2).

Таким образом, анализ, проведённый в разделе 5.2 и в этом разделе, показывает, что образующиеся в КИ ионы адсорбируются на её поверхности. В разделе 5.4 рассмотрено, каким образом адсорбция может влиять на  $t_{ext}$  и на измеряемую величину  $\tau_a$ .

#### 5.4. Экспериментальные параметры, определяющие измеряемое время жизни ионов и время их вытягивания из камеры ионизации

Из сказанного в разделе 5.3 можно заключить, что время вытягивания  $t_{ext}$  ионов из КИ определяется скоростью  $dN/dt$  накопления на поверхности КИ (после открывания электронного луча) критического количества  $N_1$  адсорбированных ионов  ${}^\infty M^-$ , достаточного для выталкивания их первой порции из КИ в трубу анализатора. Тогда

$$N_1 = t_{ext} \frac{dN}{dt}, \quad (5)$$

а время, необходимое для накопления  $N_1$ , и есть  $t_{ext}$ .

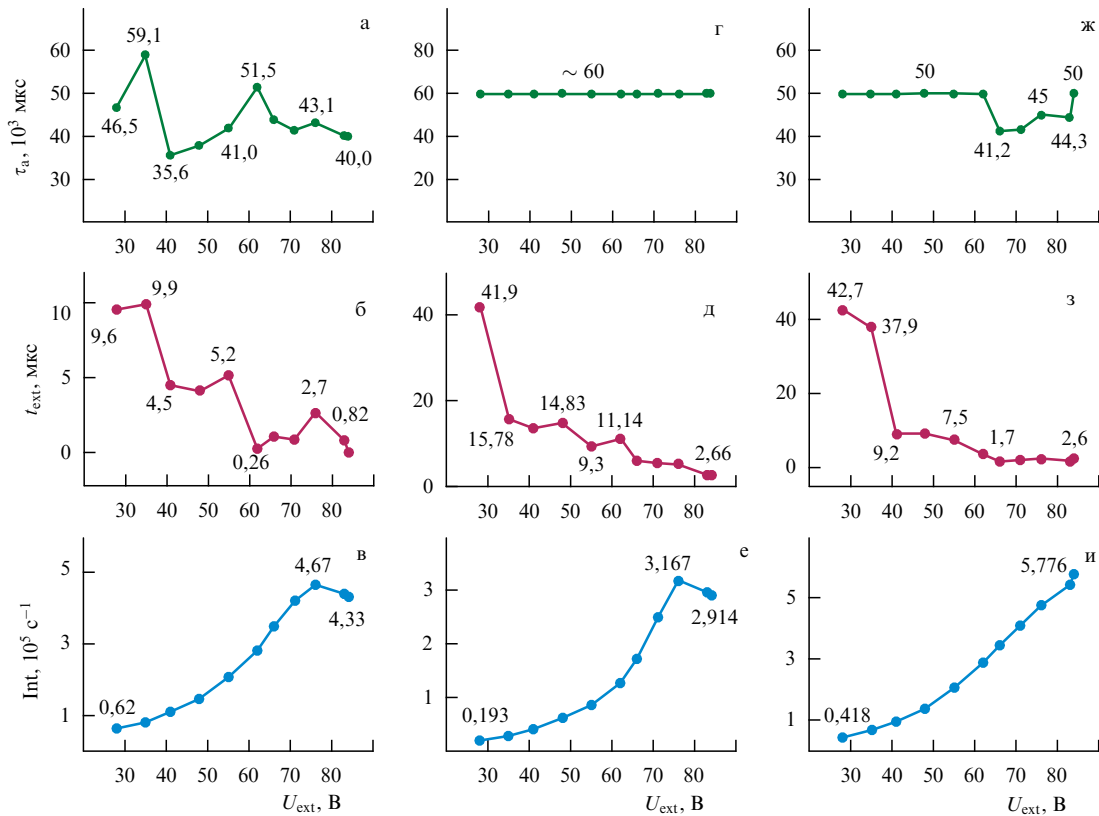
Измеряемое время жизни  $\tau_a$  ионов  ${}^a M^-$  зависит, конечно, от истинного значения их времени жизни, но оно зависит и от соотношения  $k = N({}^\infty M^-)/N({}^a M^-)$  количеств стабильных  ${}^\infty M^-$  и временно живущих  ${}^a M^-$  ионов, достигших в процессе измерения  $\tau_a$  системы регистрации. Величина  $k$  определяется динамическим равновесием между ионами обоих типов, установившимся к моменту измерения. Тогда истинное время жизни  $\tau$  можно выразить через измеряемое время жизни следующим образом:

$$\tau \sim \frac{\tau_a}{N({}^\infty M^-)/N({}^a M^-)}, \quad (6)$$

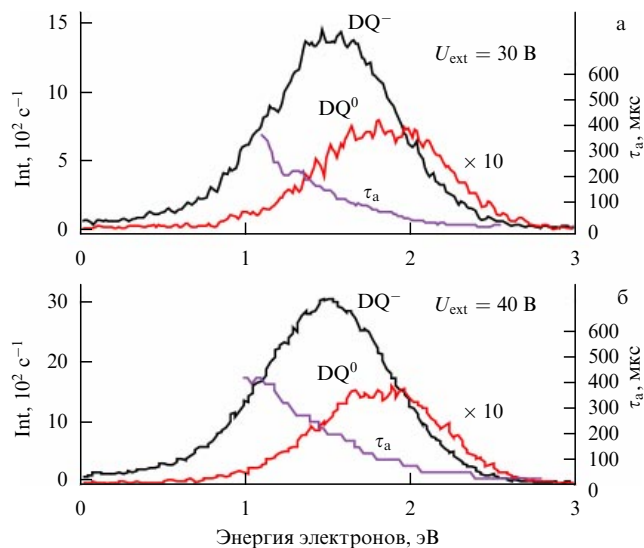
или

$$\tau \sim \frac{\tau_a}{k}. \quad (7)$$

В разделе 5.5 в общих чертах обозначены те характеристики процесса адсорбции, которые могут влиять на скорость  $dN/dt$  и отношение  $k = N({}^\infty M^-)/N({}^a M^-)$ .



**Рис. 13.** Время жизни (а, г, ж), время вытягивания из камеры ионизации (б, д, з) и интенсивность (в, е, и) отрицательных молекулярных ионов из TCNQ в зависимости от вытягивающего напряжения  $U_{ext}$ . Измерения (а – в) проведены на стандартном источнике, измерения (г – е) — на том же источнике в другое время, измерения (ж – и) — с расщеплённым электродом модернизированной конструкции со щелью, расширенной до 1,6 мм, как описано в работе [87].



**Рис. 14.** Кривые эффективного выхода ионов  $DQ^-$  и нейтральных молекул  $DQ^0$  (продуктов распада ионов) и зависимость времени жизни ионов  $\tau_a$  от энергии электронов при  $U_{ext} = 30$  В (а) и  $U_{ext} = 40$  В (б).

**5.5. Влияние адсорбции на время жизни ионов и время их вытягивания из камеры ионизации при варьировании условий эксперимента**

Результаты изменения  $t_{ext}$  и  $\tau_a$  при варьировании условий эксперимента, показанные на рис. 2 – 16, связаны с тем,

что при изменении условий эксперимента меняются и характеристики процесса адсорбции ионов на поверхности КИ. Среди них можно выделить как основные вероятность адсорбции иона, вероятность его нейтрализации на поверхности и вероятность его десорбции обратно в вакуум в случае его "выживания" на поверхности. Ниже приведены примеры возможного влияния этих характеристик на  $t_{ext}$  и  $\tau_a$ .

Из рисунков 2б, д, з видно, что при увеличении количества напускаемого в КИ исследуемого вещества во всех трёх соединениях ( $SF_6$ ,  $NB$  и  $DQ$ ) резко убывает  $t_{ext}$ . Результат закономерен, поскольку с возрастанием напуска увеличивается общее число ионов, образующихся в КИ, что хорошо видно по увеличению их интенсивности (рис. 2в, е, и). Адсорбция с увеличением напуска становится более масштабной, накопление на поверхности критического количества  $N_1$  ионов  $^{\infty}M^-$  происходит быстрее и, соответственно,  $t_{ext}$  уменьшается. В то же время (как видно из рис. 2в, е, и) время  $\tau_a$  при увеличении напуска изменяется в разных соединениях по-разному: в  $SF_6$  и  $DQ$  осциллирует примерно на одном уровне, а в  $NB$  уменьшается. Это, по-видимому, происходит потому, что увеличение общего числа ионов, образующихся в КИ, приводит к увеличению числа не только адсорбированных ионов  $^{\infty}M^-$ , но и временно живущих  $^aM^-$ . В результате отношение  $k = N(^{\infty}M^-)/N(^aM^-)$ , которое определяет измеряемую величину  $\tau_a$ , может просто колебаться, иногда мало изменяясь, что и наблюдается в случаях  $SF_6$  и  $DQ$ . Иногда возможно увеличение количества одного из компонентов, что происходит, оче-



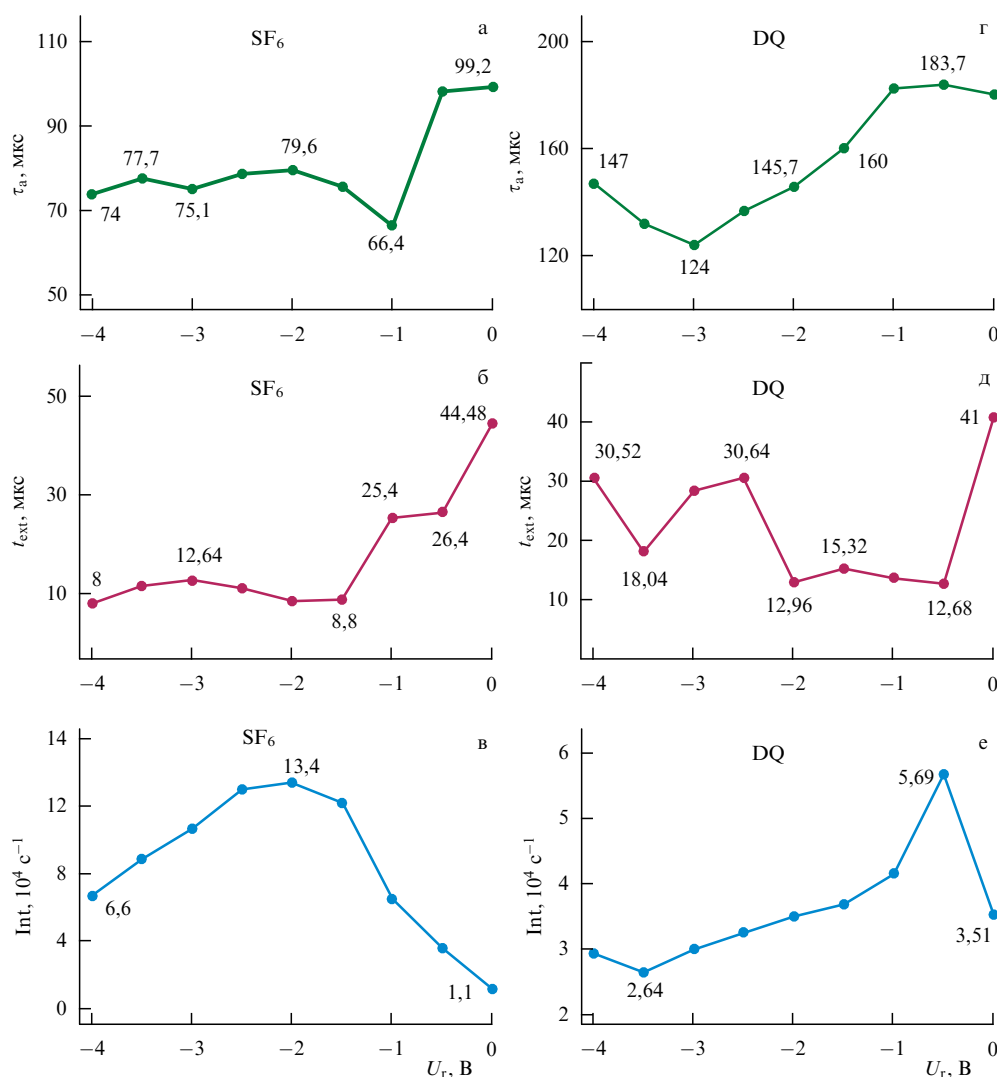


Рис. 15. Время жизни (а, г), время вытягивания из камеры ионизации (б, д) и интенсивность (в, е) отрицательных молекулярных ионов  $SF_6$  и DQ в зависимости от потенциала на выталкивающем электроде  $U_r$ .

видно, в NB, где преобладание ионов  $aM^-$  приводит к уменьшению  $\tau_a$ .

В экспериментах с прогревом КИ наблюдается, напротив, возрастание величины  $t_{ext}$  при увеличении температуры (рис. 4б, д, з и 5б). Здесь вступает в игру другой фактор — нейтрализация иона на поверхности за счёт туннелирования добавочного электрона иона в поверхность.

Как упоминалось выше, возможность туннелирования электрона от иона в поверхность определяется энергетическими характеристиками зонной структуры поверхности КИ (в данном случае — нержавеющей стали марки 18/8, покрытая сажей для поглощения медленных электронов [94]) и ионов, уровни энергии которых стабилизированы под воздействием заряда, индуцированного в проводящей поверхности [95], и положительного потенциала, приложенного к КИ.

Нейтрализация ионов всех изученных в настоящей работе соединений возможна. И она действительно происходит с большей или меньшей вероятностью в зависимости от ширины барьера туннелирования, в формировании которого принимает участие молекулярный слой (плёнка) напускаемого вещества, находящийся между

ионом и поверхностью [96]. При повышении температуры КИ толщина плёнки уменьшается, барьер становится более узким, вероятность туннелирования увеличивается и, соответственно, нейтрализация ионов осуществляется с большей эффективностью.

При повышении температуры КИ нейтрализация образующихся и адсорбированных ионов проявляется в общем уменьшении интенсивности регистрируемого ионного потока (рис. 4ж, з, и, 5в). То, что это уменьшение интенсивности обусловлено именно нейтрализацией адсорбированных ионов, подтверждается результатами эксперимента с ионами  $Cl^-$  из трихлорэтилена ( $C_2HCl_3$ ), в котором такого уменьшения интенсивности с возрастанием температуры не происходит [82]. Ион  $Cl^-$  не может отдать дополнительный электрон в поверхность из-за несоответствия своих энергетических характеристик зонной структуре поверхности КИ. Поэтому он не может нейтрализоваться на поверхности КИ в принципе.

Можно отметить, что аналогичные результаты, касающиеся роли промежуточного слоя (н-гексан и Кг) и зонной структуры в нейтрализации отрицательных ионов на поверхности Pt, были показаны ранее также другими авторами [97].

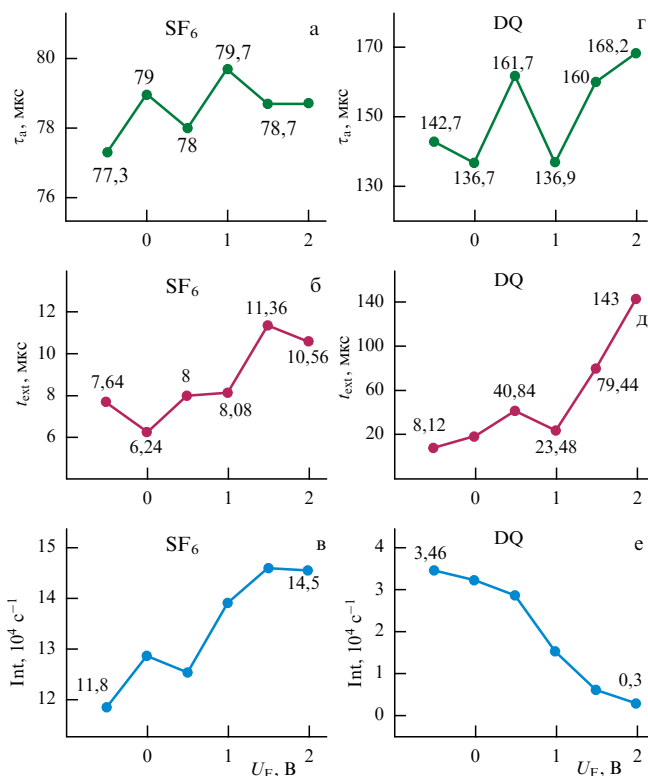


Рис. 16. Время жизни (а, г), время вытягивания из камеры ионизации (б, д) и интенсивность (в, е) отрицательных молекулярных ионов SF<sub>6</sub> и DQ в зависимости от потенциала U<sub>F</sub> на первом фокусе.

Воздействие фактора нейтрализации на  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$  состоит в следующем. При увеличении вероятности нейтрализации иона на поверхности  $t_{\text{ext}}$  будет возрастать, потому что из-за гибели ионов на поверхности понадобится большее время для накопления там их критического количества  $N_1$ . Но при этом  $\tau_a$  будет уменьшаться, поскольку вследствие гибели ионов  $^{\infty}\text{M}^-$  соотношение между количествами  $^{\infty}\text{M}^-$  и  $^{\text{a}}\text{M}^-$  будет смещаться в пользу последних. И именно такие закономерности — возрастание  $t_{\text{ext}}$  и убывание  $\tau_a$  — наблюдаются для SF<sub>6</sub>, NB и DQ (см. рис. 4) при повышении температуры камеры ионизации.

В то же время, как видно из рис. 5, TCNQ выбивается из этой закономерности. Отличие TCNQ от SF<sub>6</sub>, NB и DQ обусловлено большей десорбцией ионов с поверхности КИ, аналогичной хорошо известной десорбции самого вещества со стенок КИ, которая происходит при обычном температурном отжиге камеры. Вывод о возрастании роли десорбции в случае TCNQ можно сделать на том основании, что с увеличением температуры не наблюдается уменьшения интенсивности ионов TCNQ<sup>-</sup> (нейтрализация происходит в меньшей степени). Увеличение вероятности десорбции в свою очередь может быть обусловлено достаточно толстой плёнкой молекул TCNQ на стенках КИ, которая слабо уменьшается несмотря на повышение температуры. Такое явление также известно в случае образования толстых плёнок на некоторых материалах даже при высоких температурах [98].

Увеличение десорбции ионов действует на обе величины — и  $t_{\text{ext}}$ , и  $\tau_a$  — в одном направлении — они обе возрастают, поскольку при потере адсорбированных ионов  $^{\infty}\text{M}^-$  поверхностью увеличивается время на-

копления на ней их критического количества  $N_1$ , а большее поступление тех же ионов  $^{\infty}\text{M}^-$  в общий ионный поток смещает соотношение между количествами  $^{\infty}\text{M}^-$  и  $^{\text{a}}\text{M}^-$  в пользу первых. То есть под влиянием фактора температурной десорбции ионов  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$  будут изменяться синхронно. Причём данный эффект может суммироваться с эффектом нейтрализации. Сочетание этих двух эффектов действительно имеет место в SF<sub>6</sub>, NB и DQ. Как видно из рис. 4, на вышеописанную общую тенденцию возрастания  $t_{\text{ext}}$  и убывания  $\tau_a$  в указанных соединениях накладывается ещё одна, более слабая, зависимость, подобная, как было сказано ранее, высшей гармонике, согласно которой  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$  изменяются синхронно. В то же время в TCNQ такая "гармоника" выступает как главная закономерность (рис. 5а, б), демонстрируя прямую корреляцию между  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$ , что говорит о доминирующем влиянии в данном случае фактора десорбции на измеряемые величины  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$ .

Из вышеприведённого анализа можно сделать вывод о том, что "истинная" температурная зависимость  $\tau_a$ , обусловленная температурной заселённостью колебательных уровней материнских молекул, может оказаться сильно замаскированной эффектами адсорбции. Это показано в работах [82, 83] при исследовании SF<sub>6</sub> и DQ. То же самое подтверждают и данные по NB, полученные в настоящей работе (см. рис. 4).

Действительно, в NB с возрастанием температуры КИ от 333 до 473 К интенсивность ионного пучка уменьшается от  $\sim 2,4 \times 10^4$  до  $1,5 \times 10^3$  импульсов в секунду, т.е. примерно в 16 раз. Такое резкое падение интенсивности ионов невозможно объяснить только "истинной" температурной зависимостью, даже если предположить, что  $\tau_a$  колебательно-возбуждённых ионов настолько мало, что они практически не долетают до системы регистрации. Дело в том, что число молекул, находящихся на нулевом колебательном уровне, при повышении температуры от 333 до 473 К не может уменьшиться в 16 раз. Действительно, в соответствии с распределением Больцмана соотношение числа молекул на первом возбуждённом колебательном ( $N_1$ ) и на нулевом ( $N_0$ ) уровнях выражается как

$$\frac{N_1}{N_0} = \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right), \quad (8)$$

где  $\Delta E$  — энергия первого возбуждённого колебательного уровня в [см<sup>-1</sup>],  $k_B = 8,6112 \times 10^{-5}$  эВ К<sup>-1</sup> — постоянная Больцмана,  $T$  — температура КИ в градусах Кельвина.

Для C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>  $\Delta E = 51$  см<sup>-1</sup> (0,0063232 эВ) [99]. Из уравнения (8) при  $T_1 = 333$  К следует  $(N_1/N_0)' = 0,08021093$ , а при  $T_2 = 473$  К —  $(N_1/N_0)'' = 0,8562071$ . Поскольку общее число молекул сохраняется, т.е.  $(N_1 + N_0)' = (N_1 + N_0)''$ , отношение  $N_0'/N_0'' \approx 1,03$ . Другими словами, с повышением температуры КИ от 333 до 473 К заселённость нулевого колебательного уровня уменьшается в 1,03 раза. Следовательно, интенсивность ионов C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub><sup>-</sup> при "истинной" температурной зависимости может уменьшиться максимум в 1,03 раза, но не в 16 раз. Другими словами, интенсивность здесь так сильно убывает не столько из-за уменьшения заселённости нулевого колебательного уровня при повышении температуры, сколько из-за уменьшения доли ионов  $^{\infty}\text{M}^-$  в общем ионном пучке вследствие нейтрализации ионов  $^{\infty}\text{M}^-$  на поверхности КИ.

Были изучены изменения  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$  под влиянием напуска в КИ гелия одновременно с исследуемым веществом (см. рис. 7 и 8). Количество гелия, напускаемого в КИ, увеличивалось в процессе эксперимента шаг за шагом. При этом были получены результаты, подобные таковым при повышении температуры. В случаях  $\text{SF}_6$  (см. рис. 7), DQ и особенно TCNQ (см. рис. 8) сходство с температурными зависимостями выражено наиболее ярко. В этих соединениях при увеличении напуска гелия наблюдаются возрастание  $t_{\text{ext}}$  и убывание  $\tau_a$ , так же как и при повышении температуры. Причём в TCNQ  $\tau_a$  уменьшается значительно — на два порядка. В пять раз уменьшается и регистрируемая интенсивность ионов TCNQ<sup>-</sup>. Сходство результатов экспериментов, проведённых при напуске гелия и при повышении температуры, обусловлено одними и теми же причинами, а именно тем, что в обоих случаях происходит истончение плёнки вещества, покрывающей стенки КИ, и, как следствие, усиливается нейтрализация на ней ионов. Разница заключается лишь в том, что в эксперименте с напуском гелия истончение плёнки вызвано вымыванием вещества гелием. Подобный эффект известен, и он используется, в частности, в методе промывки поверхностной газом [100].

В вышеописанном эксперименте с напуском гелия одно соединение — NB — выбивается из общей закономерности, которая состоит в том, что при увеличении напуска гелия  $\tau_a$  возрастает, а  $t_{\text{ext}}$  убывает. (Это отклонение в NB подобно отклонению от общей закономерности в TCNQ в эксперименте с увеличением температуры.) В случае NB при увеличении напуска гелия в целом  $\tau_a$  незначительно возрастает, а  $t_{\text{ext}}$  если и меняется, то незначительно (рис. 7г, д). Полным подтверждением тому является неплохая прямая корреляция между  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$  ("высшая гармоника"), наблюдаемая в NB, которая, как описано выше, представляет собой характерный признак эффекта десорбции. В случае NB эффект десорбции доминирует во влиянии на измеряемые величины  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$ . Но он хорошо виден также в  $\text{SF}_6$  (рис. 7а, б). И хотя в  $\text{SF}_6$  он не подавляет полностью эффект нейтрализации, обеспечивающий общее возрастание  $t_{\text{ext}}$  с одновременным уменьшением  $\tau_a$ , тем не менее он ясно проявляется в виде той же "высшей гармоника", накладывающейся, как обычно, на основной тренд графиков  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$ .

Результаты экспериментов для  $\text{SF}_6$ , NB, DQ и TCNQ с увеличением напряжения  $U_{\text{ext}}$  на вытягивающем электроде (см. рис. 10–13) также хорошо согласуются с концепцией адсорбции. Здесь с увеличением  $U_{\text{ext}}$  происходит возрастание интенсивности ионов и убывание  $t_{\text{ext}}$ . Результат закономерен, поскольку при увеличении  $U_{\text{ext}}$  требуется меньшее число адсорбированных ионов  ${}^{\infty}\text{M}^-$  для выталкивания их первой порции из КИ. Поэтому уменьшается критическое количество  $N_1$ , а следовательно, и  $t_{\text{ext}}$ . Интенсивность возрастает, поскольку при увеличении  $U_{\text{ext}}$  меньшее число образующихся ионов адсорбируется и нейтрализуется. Величина  $\tau_a$  в некоторых случаях уменьшается, в частности, в  $\text{SF}_6$  (рис. 10а, г) и в NB (рис. 11а, г), очевидно, по причине снижения в общем потоке доли  ${}^{\infty}\text{M}^-$ . В других случаях  $\tau_a$  либо увеличивается, например в  $\text{SF}_6$  (рис. 10ж), либо осциллирует около постоянной величины, как в случаях NB (рис. 11ж), DQ (рис. 12а) и TCNQ (рис. 13а, г, ж).

Причина такой неоднозначной зависимости  $\tau_a$  от  $U_{\text{ext}}$  состоит в том, что вытягивающее напряжение может не только уменьшать адсорбцию, что увеличивает долю ионов  ${}^{\infty}\text{M}^-$  в общем потоке, но и усиливать десорбцию ионов, что увеличивает долю ионов  ${}^{\infty}\text{M}^-$ . В результате соотношение между  ${}^{\infty}\text{M}^-$  и  ${}^{\infty}\text{M}^-$  может колебаться достаточно произвольно, приводя к самым разнообразным изменениям  $\tau_a$ . Сказывается также то, что некоторые измерения для одного и того же соединения проводились с использованием вытягивающих электродов разной конструкции.

Таким образом, можно заключить, что при увеличении  $U_{\text{ext}}$  преобладающее влияние на  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$  оказывают два фактора: вероятность адсорбции иона на поверхности и вероятность десорбции. Второй из них ясно проявляет себя в  $\text{SF}_6$  (рис. 10г, д), DQ (рис. 12а, б) и TCNQ (рис. 13ж, з), как обычно, в виде "высшей гармоники" на графиках  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$  с прямой зависимостью между этими двумя величинами.

Изменения  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$  наблюдаются также при варьировании двух других потенциалов ионного источника:  $U_T$  на выталкивающем (repel) электроде (см. рис. 15) и  $U_F$  на первом фоксе (см. рис. 16). В  $\text{SF}_6$  при варьировании  $U_T$  и в DQ при варьировании  $U_F$  наблюдается прямая корреляция между  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$ . Но есть и "обратная": в  $\text{SF}_6$  при изменении  $U_F$ . В то же время DQ демонстрирует отсутствие какой-либо взаимосвязи между  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$  при изменении  $U_T$ . Таким образом, здесь не наблюдается каких-либо определённых зависимостей между  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$ , что обусловлено, очевидно, действием сложной комбинации электрических полей, потенциалов и зарядов в КИ, и это ещё раз демонстрирует отсутствие в целом корреляции между  $t_{\text{ext}}$  и  $\tau_a$ , указывая тем самым на большую роль в эксперименте процесса адсорбции.

## 6. Влияние поверхностной адсорбции на результаты измерений

В качестве краткого резюме полученных результатов можно сформулировать следующее. Экспериментально установлено, что время вытягивания отрицательных ионов из камеры ионизации статического секторного магнитного масс-спектрометра часто существенно превышает время свободного вылета из неё ионов. Отсюда сделан вывод о том, что некоторая часть временно живущих отрицательных ионов, образующихся в камере ионизации прибора в автораспадных состояниях, прежде чем покинуть камеру, адсорбируется на её поверхности. При этом адсорбированные ионы стабилизируются на поверхности. Часть адсорбированных ионов нейтрализуется на поверхности и тем самым просто исчезает из всех дальнейших процессов. Однако некоторая их часть десорбируется обратно в вакуум и, вливаясь затем в общий ионный поток, искажает измеряемое время жизни ионов в сторону увеличения. Такое искажение измеряемого времени жизни обусловлено тем, что стабилизированные поверхностью ионы, оказавшись в вакууме, становятся неспособными выбросить добавочный электрон, обладая, можно сказать, "бесконечно большим" временем жизни, что и создаёт видимость увеличения времени жизни.

Таким образом, поверхностная адсорбция оказывает влияние на обе измеряемые величины: и на время вы-

тягивания ионов из камеры ионизации прибора, и на их время жизни относительно автоотщепления электрона. При этом характеристики адсорбции (время задержки ионов на поверхности, количество адсорбированных и количество десорбированных ионов) зависят от условий эксперимента. Поэтому и измеряемое время жизни ионов, и время вытягивания претерпевают значительные изменения при варьировании экспериментальных условий. Причём эти две величины не коррелируют между собой, как того требует общепринятая концепция температурной многоэкспоненциальности распада. Получено также, что аномально резкое уменьшение времени жизни ионов, наблюдаемое при повышении температуры образца, обусловлено не столько изменениями в заселённости колебательных уровней материнских молекул, сколько уменьшением доли стабильных ионов в общем ионном потоке, что происходит вследствие их более эффективной при повышении температуры нейтрализации на поверхности.

Следует отметить, что выводы об адсорбции отрицательных ионов на стенках камеры ионизации получены при использовании в настоящей работе статического секторного магнитного масс-спектрометра, однако такая адсорбция может оказаться нехарактерной для времяпролётных масс-спектрометров. Тем не менее, несмотря на указанные проблемы, использованная в настоящей работе приборная техника имеет все основания для широкого применения ввиду ряда её преимуществ. Главное из них состоит в высокой чувствительности прибора, которая по меньшей мере на порядок выше чувствительности времяпролётных масс-спектрометров. Преимущества секторного магнитного масс-спектрометра в полной мере проявили себя тогда, когда обоими методами изучались одни и те же соединения. Одно из них — парабензохинон, в котором с помощью секторного магнитного масс-спектрометра было зарегистрировано 10 типов ранее неизвестных для этого объекта отрицательных фрагментарных ионов [28]. Другой пример — С1-этилены, для которых впервые были записаны кривые эффективного выхода отрицательных ионов в высокоэнергетичной области, что позволило установить соответствующие механизмы электронного захвата [24].

## 7. Заключение

В статье представлена оригинальная экспериментальная техника, предназначенная для исследования долгоживущих автораспадных состояний отрицательных ионов, времена жизни которых  $\tau_a$  относительно автоотщепления добавочного электрона составляют несколько микросекунд и более, т.е. на восемь-девять порядков превышают времена жизни "обычных" автораспадных состояний, образующихся в процессе прилипания медленных электронов к молекулам по резонансному механизму [4]. Такие долгоживущие отрицательные ионы представляют большой интерес, поскольку их фундаментальную роль в радиационной химии, аэрономии, спектроскопии электронного удара, биофизике и многих других областях трудно переоценить, в связи с чем их строение, а также механизмы образования и распада стали предметом пристального внимания ряда исследовательских групп в течение нескольких последних десятилетий.

Величина  $\tau_a$  является наиважнейшей характеристикой долгоживущих ионов. Оценки  $\tau_a$ , экспериментальные и теоретические, позволяют судить о структуре материнской молекулы, её стереоизомерии. Эти оценки используются для качественного анализа особо чистых веществ и, что наиболее существенно с теоретической точки зрения, позволяют делать выводы о том, к какому типу относится наблюдаемый резонанс.

В то же время в течение ряда лет исследователи сталкивались с проблемой экспериментального разброса измеряемой величины  $\tau_a$ . Эксперименты, выполненные в настоящей работе с использованием вышеупомянутой техники, показали, что одной из причин указанного разброса является тот факт, что некоторая часть ионов, образующихся в камере ионизации прибора, адсорбируется на поверхности камеры, где ионы стабилизируются до "вечноживущих", и, частично десорбируясь затем снова в вакуум, вливаются в общий ионный поток. Вместе с "обычными", временно живущими, ионами такие ионы достигают системы регистрации, где измеряется  $\tau_a$ , и искажают своим вкладом значение  $\tau_a$ , увеличивая его за счёт своего "бесконечно большого" времени жизни. Погрешность измерения  $\tau_a$  при этом может быть самой разной по величине, поскольку зависит от количества адсорбированных/десорбированных ионов. А последнее в свою очередь зависит от условий эксперимента, что часто приводит в итоге к довольно непредсказуемому разбросу. Следует отметить, что сам по себе факт адсорбции ионов на поверхности камеры ионизации не является чем-то необычным и неизвестным. Новым здесь является то, что, вопреки негласно сложившемуся мнению, не все ионы, адсорбированные на поверхности, нейтрализуются там и довольно большая их часть способна отрываться от поверхности и уходить обратно в вакуум, внося тем самым негативный вклад в результаты эксперимента.

Учёт обнаруженного явления адсорбции ионов на поверхности камеры ионизации с их последующим вредоносным выходом к системе регистрации открывает в определённой степени новые перспективы в исследовании автораспадных состояний долгоживущих отрицательных ионов. Во-первых, учёт этого явления позволяет понять некоторые до сих пор неясные особенности масс-спектрометрического эксперимента. Во-вторых, он даёт возможность выйти на более точные измерения  $\tau_a$ . Уточнение методики может осуществляться посредством подбора условий эксперимента, минимизирующих вклад десорбированных ионов. Это может быть напуск в камеру ионизации инертного газа, который, по нашим данным, увеличивает нейтрализацию ионов на поверхности благодаря смыванию с неё плёнки вещества, что в итоге уменьшает число десорбированных ионов. Также перспективным может быть смещение потенциалов на линзах источника ионов в сторону отрицательных значений, подобно тому как это было сделано с аналогичными целями ранее в работе [93]. Тогда может быть сведена к минимуму сама адсорбция. Полученные результаты имеют, по-видимому, и теоретическое значение, поскольку позволяют иначе взглянуть на проблему температурной заселённости колебательных уровней материнской молекулы, образующей отрицательный молекулярный ион, и, главное, на то, какое влияние эта заселённость может оказывать на время жизни автораспадного состояния.

**Благодарности.** Авторы благодарят сотрудников Института физики молекул и кристаллов УНЦ РАН П.В. Щукина и Р.В. Хатымова за детальное обсуждение работы, которое обеспечило более полное понимание её результатов. Авторы выражают признательность рецензенту за глубокие и очень точные замечания, которые способствовали, как мы считаем, выведению работы на более высокий качественный уровень. Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант 11-02-97071-р Поволжье а) и ФАНО (проект № 0248-2014-005: 14.5).

## Список литературы

- Massey H S W *Negative Ions* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1976)
- Smirnov B M *Negative Ions* (New York: McGraw-Hill, 1982)
- Schulz G J *Rev. Mod. Phys.* **45** 423 (1973)
- Илленбергер Е, Смирнов Б М *УФН* **168** 731 (1998); Illenberger E, Smirnov B M *Phys. Usp.* **41** 651 (1998)
- Хвостенко В И, Толстикова Г А *Успехи химии* **45** 251 (1976); Khvostenko V I, Tolstikova G A *Russ. Chem. Rev.* **45** 127 (1976)
- Simons J *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62** 107 (2011)
- Christophorou L G, Grant M W, McCorkle D L *Adv. Chem. Phys.* **36** 413 (1977)
- Christophorou L G, in *Advances in Electronics and Electron Physics* (Ed. L Marton) (New York: Academic Press, 1978) p. 55
- Compton R N, Cooper C D *J. Chem. Phys.* **59** 4140 (1973)
- Feshbach H *Ann. Physics* **5** 357 (1958)
- Fano U *Phys. Rev.* **124** 1866 (1961)
- Feshbach H *Ann. Physics* **19** 287 (1962)
- Демков Ю Н *ЖЭТФ* **49** 885 (1965); Demkov Yu N *Sov. Phys. JETP* **22** 615 (1966)
- Demkov Yu N *Phys. Lett.* **15** 235 (1965)
- Taylor H S, Nazaroff G V, Golebiewski A J *J. Chem. Phys.* **45** 2872 (1966)
- O'Malley T F *Phys. Rev.* **150** 14 (1966)
- Bardsley J N, Mandl F *Rep. Prog. Phys.* **31** 471 (1968)
- Herzenberg A J *J. Chem. Phys.* **51** 4942 (1969)
- Taylor H S, Thomas L D *Phys. Rev. Lett.* **28** 1091 (1972)
- Друкарев Г Ф *Столкновения электронов с атомами и молекулами* (М.: Наука, 1978); Пер. на англ. яз.: Drukarev G F *Collisions of Electrons with Atoms and Molecules* (New York: Plenum Press, 1987)
- Илленбергер Е, Смирнов Б М *ТМФ* **38** 862 (2000); Illenberger E, Smirnov B M *High Temp.* **38** 829 (2000)
- Dressler R, Allan M, Tronc M J *J. Phys. B* **20** 393 (1987)
- Khvostenko V I, Vorob'ev A S, Khvostenko O G *J. Phys. B* **23** 1975 (1990)
- Khvostenko O G et al. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **199** 1 (2015)
- Sweetman D R *Proc. Phys. Soc. London* **76** 998 (1960)
- Allan M *J. Chem. Phys.* **84** 311 (1984)
- Khvostenko O G, Tuimedov G M *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **20** 3699 (2006)
- Хвостенко О Г, Туймедов Г М, Джемилев У М *Докл. РАН* **414** 784 (2007); Khvostenko O G, Tuimedov G M, Dzhemilev U M *Dokl. Phys. Chem.* **414** 162 (2007)
- Khvostenko O G et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **273** 69 (2008)
- Khvostenko O G, Lukin V G, Tseplin E E *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **26** 2535 (2012)
- Vardya M S, Krishna S K S *J. Chem. Phys. Lett.* **73** 626 (1980)
- Sarre P J *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **77** 769 (1980)
- Пикаев А К *Современная радиационная химия. Основные положения. Экспериментальная техника и методы* (М.: Наука, 1985)
- Каплан И Г *Химия высоких энергий* **17** 210 (1983)
- Nickam W M, Fox R E *J. Chem. Phys.* **25** 642 (1956)
- Edelson D, Griffiths J E, McAfee R B *J. Chem. Phys.* **37** 917 (1962)
- Хвостенко В И *Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии* (М.: Наука, 1981)
- Liu Y, Suess L, Dunning F B *J. Chem. Phys.* **122** 214313 (2005)
- Pajput J, Lammich L, Andersen L H *Phys. Rev. Lett.* **100** 153001 (2008)
- Menk S et al. *Phys. Rev. A* **89** 022502 (2014)
- Henis J M S, Mabie C A J *J. Chem. Phys.* **53** 2999 (1970)
- Odom P W, Smith D L, Futrell J H *J. Chem. Phys. Lett.* **24** 227 (1974)
- Odom P W, Smith D L, Futrell J H *J. Phys. B* **8** 1349 (1975)
- Compton R N et al. *J. Chem. Phys.* **45** 4634 (1966)
- Naff W T, Compton R N, Cooper C D *J. Chem. Phys.* **54** 212 (1971)
- Harland P W, Thyne J C J *J. Phys. Chem.* **75** 3517 (1971)
- Хвостенко В И и др. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* **3** 680 (1973)
- Воробьев А С и др. *ЖТФ* **79** 11 (2009); Vorob'ev A S *Tech. Phys.* **54** 1255 (2009)
- Naff W T, Cooper C D, Compton R N *J. Chem. Phys.* **49** 2784 (1968)
- Лукин В Г, Воробьев А С, Ломакин Г С *ИТЭ* (4) 121 (2009); Lukin V G, Vorob'ev A S, Lomakin G S *Instrum. Exp. Tech.* **52** 560 (2009)
- Thyne J C J, Harland P W *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **11** 137 (1973)
- Christophorou L G *Atomic and Molecular Radiation Physics* (London: Wiley-Interscience, 1978)
- Compton R N, Bouby L *Comp. Rend. Acad. Sci.* **264** 1153 (1967)
- Hadjiantoniou A, Christophorou L G, Carter J G *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **69** 1704 (1973)
- Cooper C D, Compton R N *J. Chem. Phys.* **59** 3550 (1973)
- Christophorou L G, Hadjiantoniou A, Carter J G *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **69** 1713 (1973)
- Hadjiantoniou A, Christophorou L G, Carter J G *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **69** 1691 (1973)
- Stockdale J A, Compton R N, Schwinler H C *J. Chem. Phys.* **53** 1502 (1970)
- Christophorou L G *Atomic and Molecular Radiation Physics* (London: Wiley-Interscience, 1971)
- Harland P W, Thyne J C J *Inorgan. Nucl. Chem. Lett.* **7** 29 (1971)
- Kukhta A V et al. *Int. J. Mass Spectrom.* **230** 41 (2003)
- Хатымов Р В, Туктаров Р Ф, Муфтахов М В *Письма в ЖЭТФ* **93** 482 (2011); Khatymov R V, Tuktarov R F, Muftakhov M V *JETP Lett.* **93** 437 (2011)
- Пшеничнюк С А и др. *Химическая физика* **29** (11) 82 (2010); Pshenichnyuk S A et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **4** 1014 (2010)
- Christophorou L G, Carter J G, Christodoulides A A *J. Chem. Phys. Lett.* **3** 237 (1969)
- Collins P M et al. *J. Chem. Phys. Lett.* **4** 646 (1970)
- Cooper C D, Naff W T, Compton R N *J. Chem. Phys.* **63** 2752 (1975)
- Khvostenko O G, Lukin V G, Tseplin E E *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **26** 2535 (2012)
- Begun G M, Compton R N *J. Chem. Phys.* **58** 2271 (1973)
- Хвостенко В И и др. *Изв. АН СССР. Сер. Химия* (3) 717 (1977); Khvostenko V I et al. *Bull. Acad. Sci. USSR Chem. Ser.* **26** 655 (1977)
- Compton R N, Cooper C D *J. Chem. Phys.* **66** 4325 (1977)
- Хвостенко О Г и др. *Бутлеровские сообщения* **35** (8) 9 (2013)
- Мазунов В А и др. *Изв. АН СССР. Сер. хим.* (1) 223 (1983); Mazunov V A et al. *Bull. Acad. Sci. USSR Chem. Sci.* **32** 197 (1983)
- Vasil'ev Y V, Mazunov V A, Nazirov E R *Org. Mass Spectrom.* **26** 739 (1991)
- Туктаров Р Ф и др. *Письма в ЖЭТФ* **90** 564 (2009); Tuktarov R F et al. *JETP Lett.* **90** 515 (2009)
- Vasil'ev Y V et al. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* **12** 229 (2004)
- Foster M S, Beanchamp J L *J. Chem. Phys. Lett.* **31** 482 (1975)
- Le Garrec J-L, Steinhurst D A, Smith M A *J. Chem. Phys.* **114** 8831 (2001)
- Suess L, Parthasarathy R, Dunning F B *J. Chem. Phys.* **117** 11222 (2002)
- Cannon M et al. *J. Phys. Chem.* **127** 064314 (2007)
- Klots C E *J. Phys. Chem.* **46** 1197 (1967)
- Лукин В Г, Ломакин Г С *ИТЭ* (3) 88 (2010); Lukin V G, Lomakin G S *Instrum. Exp. Tech.* **53** 401 (2010)
- Lukin V G, Khvostenko O G, Tuimedov G M *Int. J. Mass Spectrom.* **399** 17 (2016)

83. Лукин В Г, Хвостенко О Г, Туймедов Г М *Письма в ЖТФ* **42** (4) 96 (2016); Lukin V G, Khvostenko O G, Tuimedov G M *Tech. Phys. Lett.* **42** 215 (2016)
84. Барзилович П П и др. *Приборы и системы управления* (1) 24 (1971)
85. Савин О Р *Приборы и системы управления* (10) 13 (1983)
86. Хвостенко В И и др. *Хим. физика*. (7) 915 (1982)
87. Лукин В Г, Туймедов Г М *ПТЭ* (5) 77 (2013); Lukin V G, Tuimedov G M *Instrum. Exp. Tech.* **56** 565 (2013)
88. Устройство интерфейсное (техническое описание и инструкция по эксплуатации) (Черноголовка: НТО АН СССР, 1989)
89. Трохов С Е и др. *ПТЭ* (3) 255 (1975)
90. Лукин В Г, Фалько В С, Вязовкин Д Е *Автометрия* (1) 111 (1992)
91. Руководство по эксплуатации цифрового осциллографа серии GDS-820S (М., 2007)
92. Грановский В Л *Электрический ток в газе (установившийся ток)* (М.: Наука, 1971)
93. Каштанов П В, Смирнов Б М, Хипpler Р *УФН* **177** 499 (2007); Kashtanov P V, Smirnov B M, Hippler R *Phys. Usp.* **50** 455 (2007)
94. Roberts T D, Burch B S *Rev. Sci. Instrum.* **35** 1067 (1964); Пер. с англ.: Робертс Т Д, Бурч Б С *Приборы для научных исследований* (8) 140 (1964)
95. Sanche L J *Phys. B* **23** 1597 (1990)
96. Datta S et al. *Phys. Rev. Lett.* **79** 2530 (1997)
97. Waddill G D, Kesmodel L L *Phys. Rev. B* **32** 2107 (1985)
98. Dushman S *Scientific Foundations of Vacuum Technique* (New York: Wiley, 1962); Пер. на русск. яз.: Дэшман С *Научные основы вакуумной техники* (М.: Мир, 1964)
99. Clarkson J, Smith W E J. *Mol. Struct.* **655** 413 (2003)
100. *Physik und Technik von Sorptions- und Desorptionsvorgängen bei niederen Drücken* (Esch: R. A. Lang, 1963); Пер. на русск. яз.: *Сорбционные процессы в вакууме* (М.: Атомиздат, 1966) с. 87

### Negative ion adsorption by the ion source surface as a factor influencing ion lifetime measurements

V.G. Lukin, O.G. Khvostenko

*Institute of Molecular and Crystal Physics, Ufa Research Center, Russian Academy of Sciences, prosp. Oktyabrya 71, 450075 Ufa, Russian Federation*  
E-mail: lukin@anrb.ru

It is well known that negative ions that form in the gas phase due to low-energy electron capture by molecules show a scatter in the measured lifetimes of their autodetachment states. In considering this problem, it is found that when using a static sector magnetic mass spectrometer, some of the ions that form on the ionization chamber walls are adsorbed and stabilized there and then join the registered ion flow, thereby distorting the measured lifetime. Because the number of the adsorbed ions depends on the experimental conditions, their contribution to the total flow is to some extent uncontrollable — hence the scatter.

**Keywords:** negative ions, resonance electron capture, mass spectrometry

PACS numbers: **34.35. + a**, **37.20. + j**, 34.80.Gs

Bibliography — 100 references

*Received 24 May 2016, revised 9 January 2017*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **187** (9) 981–1002 (2017)

*Physics – Uspekhi* **60** (9) (2017)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2017.01.038045>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2017.01.038045>