

УДК 539.27

ПОКАЗАТЕЛЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА В ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

А.А. Иванов

(кафедра физической химии; e-mail: ivanovark@mail.ru)

Показана неэффективность традиционного эксперимента по рассеянию электронов зонда на свободных молекулах (атомах), препятствующая развитию дифракционного структурного метода газовой электронографии. Использование молекулярного пучка позволило определить количественный показатель эффективности процесса получения интенсивности рассеяния. В качестве технической характеристики комплекса электронографического оборудования предложена величина эффективного сечения на молекулах остаточного газа $\sigma_{\text{ext}}(S_{\text{макс}}, \text{Å}^{-1})$. Составлена номограмма определения числа молекул для вещества в объеме облучения, необходимого для достижения на детекторе (в области максимального радиуса сектора) заданной плотности рассеянного заряда.

Ключевые слова: *газовая электронография, эффективность процесса, молекулярный пучок, сечение рассеяния.*

Благодаря успехам квантовой химии, газовая электронография (ГЭ) как дифракционный метод определения строения молекул и их внутренней динамики может стать одним из важных структурных методов, поэтому качество получаемого экспериментального материала приобретает особое значение.

Использование показателя эффективности в ГЭ в качестве критерия оптимального условия получения интенсивности рассеяния сводит к минимуму влияние технологического процесса и человеческого фактора. В силу того что технологические условия эксперимента в разных лабораториях существенно различаются, электронографический эксперимент не может воспроизводиться другими исследователями, поэтому результат можно квалифицировать как случайный. На основании таких экспериментов нельзя выдвигать научные гипотезы о строении вещества.

В современной ГЭ не представляется возможным оценить показатель эффективности эксперимента без знания физических параметров мишени в случае вязкой струи.

Технология проведения традиционного эксперимента, использующего вязкую струю пара, существует со времени зарождения метода. Отмечено [1], что оптимальными условиями эксперимента являются: упругость пара (15–60 мм рт. ст.) и ток зонда (0,1 мкА). С учетом этих условий проектируется экспериментальная техника. В ГЭ традиционно используется электронно-оптическая система, применяемая для исследования твердой фазы, когда объем облучения может быть равен объему молекул (тон-

кая фольга). При использовании молекулярных пучков этот объем может быть в 10^{10} раз меньше объема облучения, поэтому электронно-оптическая система электронографа должна формировать более мощный электронный зонд.

Традиционная технология рассеяния зонда на вязкой струе пара из-за делокализации струи исключает возможность измерения вероятностного процесса взаимодействия частиц – дифференциального эффективного поперечного сечения (σ , см²). Условия рассеяния зонда в случае вязкой струи пара и молекулярного пучка представлены на рис. 1.

На рис. 1, б показаны условия рассеяния на молекулярном пучке с использованием традиционной электронно-оптической системы электронографа. Плотность почернения фотоэмульсии 0,3 D достигается на угле $S \approx 10 \text{ Å}^{-1}$. На рис. 1, в молекулярный пучок тот же самый, но сила тока в 100 раз больше. В этом случае плотность почернения 0,3 D достигается на угле $S \approx 30 \text{ Å}^{-1}$. Если в обоих случаях интенсивность потока электронов в зондах одинакова, то объем облучения в третьем случае (рис. 1, в) будет в 100 раз большим, т.е. в 100 раз большим будет и число молекул-мишеней. Сила тока зонда составляет соответственно $I_2 = 0,2 \text{ мкА}$ и $I_3 = 20 \text{ мкА}$. Для реконструкции серийного электронографа «ЭР-100» были использованы следующие усовершенствования:

длиннофокусная электронная пушка и система юстируемых диафрагм;

ловушка зонда и тормозное рентгеновское излучение;

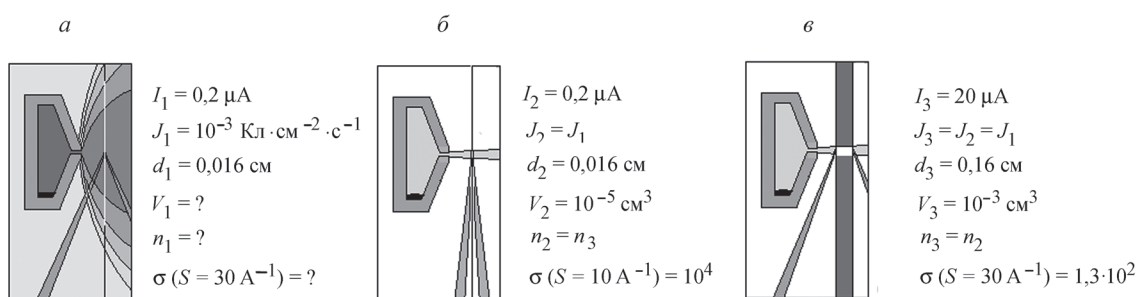


Рис. 1. Условия рассеяния на вязкой струе пара и молекулярном пучке: P – давление пара в испарителе; I – ток зонда; j – плотность потока электронов зонда; d – диаметр зонда; V – объем облучения; n – концентрация молекул в объеме облучения; σ – дифференциальное эффективное сечение рассеяния на угле S , Å^{-1}

манипулятор для точной механической юстировки электронной ловушки относительно зонда;

перемещение сектора за пределы дифракционной картины;

новые конструкции испарителей;

улучшение вакуума в дифракционной камере до 10^{-6} мм рт. ст.;

применение калиброванной фотоэмульсии в условиях электронографического эксперимента.

Эффективное поперечное сечение рассеяния в экспериментальной ГЭ

Рассмотрим с точки зрения классической теории рассеяния микрочастиц условия упругого рассеяния кулоновского взаимодействия частиц в экспериментальной газовой электронографии.

Пусть мишенью является центр рассеяния, расположенный внутри кубического объема облучения с длиной ребра 1 см. На одну из граней этого куба под прямым углом в единицу времени падает равномерный плоскопараллельный пучок электронов плотностью j $\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$. В результате взаимодействия зонда с центром рассеяния некоторое число (N^*) электронов изменят направление, поэтому вероятность (σ) взаимодействия зонда с одним центром рассеяния составит

$$\sigma = N^*/j. \quad (1)$$

Именно это отношение является эффективным сечением рассеяния.

Реальная мишень содержит большое число центров рассеяния, а облучение производится за время t , поэтому формулу (1) можно представить в виде

$$\sigma = (N/t)/j \cdot n \cdot s^* \cdot l = (N/t)/j \cdot N_3, \quad (2)$$

где σ (см^2) – эффективное сечение рассеяния; N/t – число рассеянных электронов за 1 с; t – время облучения; j – интенсивность потока заряженных частиц;

n – число единичных зарядов q_e в единице объема; s^* – площадь поперечного сечения зонда в области облучения; l – высота объема облучения; N_3 – число единичных зарядов в объеме облучения.

Число электронов N_1 , рассеянных в единицу времени под углом θ относительно направления z их первоначального движения внутрь телесного угла $d\Omega$, равно

$$dN_1(\theta)/d\Omega = (d\sigma(\theta)/d\Omega) \cdot j \cdot N_3. \quad (3)$$

При расчетах количественный показатель дифференциального эффективного сечения удобно представить в виде числа единичных электрических зарядов. В целях выбора условий проведения эксперимента ограничимся измерениями сечения процесса только на заданном максимальном угле $S_{\text{макс}}$, т.е. на максимальном радиусе сектора, где плотность почернения фотоэмульсии должна быть $\sim 0,3 D$. Это позволяет зафиксировать как постоянные приборные параметры: угол рассеяния θ , телесный угол Ω (шаг сканирования угла θ) и число электронов N_1 , отклонившихся за 1 с в область максимального угла рассеяния.

Уравнение (3) перепишем через измеряемые в процессе эксперимента параметры:

$$q_0/s^{**} \cdot t \cdot q_e = \sigma(S_{\text{макс}}) \cdot (I_0/s^* q_e) N_m \cdot \sum |q_m|. \quad (4)$$

Здесь $q_0/s^{**} \cdot t \cdot q_e$ – число единичных зарядов, рассеянных на угол $S_{\text{макс}}$ в телесный угол Ω за 1 с и сканированных с площади s^{**} электронограммы, t – время экспозиции, q_0 – плотность заряда на электронограмме, соответствующая плотности почернения фотоэмульсии, q_e – заряд электрона; $\sigma(S_{\text{макс}})$ – количественный показатель дифференциального эффективного сечения рассеяния, $S_{\text{макс}}$ – угол рассеяния, который вычисляется по формуле $S, \text{Å}^{-1} = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$, где λ – длина волны электронов, θ – полярный угол рассеяния электронов; $I_0/s^* q_e$ – плотность потока единичных зарядов, численно равная интенсивности

потока зарядов зонда, где s^* – площадь сечения зонда в объеме облучения; $N_m \cdot \sum |q_m| = N_3$ – число единичных зарядов в объеме облучения (постоянный приборный параметр), где N_m – число молекул в объеме облучения, $\sum |q_m|$ – число единичных зарядов в молекуле. Уравнение (4) перепишем относительно $\sigma(S_{\text{макс}})$

$$\sigma(S_{\text{макс}}) = q_0 \cdot s^* / (s^{**} \cdot t \cdot I_0 \cdot N_m \cdot \sum |q_m|), \quad (5)$$

где $N_m = n \cdot V$ – число молекул в объеме облучения, n – концентрация молекул в объеме облучения, V – объем облучения.

Количественный показатель эффективности комплекса оборудования

Оценкой эффективности комплекса электронографического оборудования может служить экспериментальная величина сечения $\sigma_{\text{ext}}(S_{\text{макс}})$, полученная без напуска пара и без сектора в условиях реального эксперимента. Для этого время облучения t подбирается таким, чтобы плотность почернения фотоэмульсии на максимальном радиусе сектора была в пределах чувствительности сканера $\sim 0,0005$ D. Выбранная экспозиция является постоянным приборным параметром.

Согласно калибровочному графику $Df(q/\text{см}^2)$, где плотность почернения 0,3 D соответствует плотности заряда 10^{-12} Кл/см², плотность рассеянного заряда за время облучения на угле $S_{\text{макс}}$ будет $q_0 = 1,6 \cdot 10^{-15}$ Кл/см². Роль мишени выполняют молекулы воздуха (N_2 – 79%, O_2 – 20% и Ar – 1%), находящиеся в объеме облучения исследуемого вещества при вакууме в дифракционной камере 10^{-6} мм рт. ст., тогда в объеме облучения $V = 10^{-3}$ см³ будет находиться $3 \cdot 10^7$ молекул.

Подставляя в уравнение (5) параметры электронографа «ЭР-100», получим количественный показатель эффективности данного оборудования $\sigma_{\text{ext}}(28 \text{ \AA}^{-1}) = 5 \cdot 10^{-23}$ см².

Результаты эксперимента по рассеянию электронов на молекулярном пучке

В области высокотемпературной газовой электронографии объективной необходимостью является регистрация больших углов рассеяния при более низкой температуре испарения, т.е. при более низком давлении пара исследуемого вещества.

На основании данных, приведенных в [2–4], найдены следующие условия эксперимента с молекулами йода: угол рассеяния $S_{\text{макс}} = 28 \text{ \AA}^{-1}$, плотность заряда на электронограмме $q_0 = 10^{-12}$ Кл/см² (0,3 D), время облучения $t = 12$ с, сила тока зонда $20 \cdot 10^{-6}$ А, площадь сечения зонда в объеме облучения $s^* = 2 \cdot 10^{-2}$ см², площадь сканирования максимального угла рассея-

ния $s^{**} = 0,9$ см², объем облучения $V = 10^{-3}$ см³, число молекул йода в объеме облучения $N_m = 3 \cdot 10^9$, суммарное число единичных зарядов в молекуле йода-212. Количественный показатель эффективности системы, рассчитанный по формуле (5), составил $1,4 \cdot 10^{-22}$ см².

В результате появляется возможность оценивать условия рассеяния для любого исследуемого вещества. На рис. 2 представлена номограмма определения необходимого количества молекул в объеме облучения, чтобы на максимальном радиусе сектора плотность почернения фотоэмульсии составила 0,3 D. На центральной шкале номограммы отмечено экспериментальное значение числа $\sigma(S_{\text{макс}} \text{ \AA}^{-1})$, имеющее 100%-ю вероятность рассеяния $6 \cdot 10^6$ электронов, оно служит местом отсчета. На шкале слева обозначена $\sum |q_m|$ – сумма единичных зарядов в молекуле, справа – число молекул N_m в объеме облучения. Линия, соединяющая значения $\sum |q_m|$ и N_m , пересекает шкалу S в точке 28 \AA^{-1} . Если провести прямую линию от числа единичных зарядов любой молекулы (шкала слева) через центральную точку 28 \AA^{-1} до шкалы N_m , то место пересечения на шкале N_m покажет необходимое число молекул в объеме облучения.

Например, для молекулы $C_{28}H_{28}N_4Cu$ при использовании номограммы допустимое количество молекул в объеме облучения составляет $3,5 \cdot 10^{10}$, т.е. для данной конструкции испарителя эта концентрация молекул не нарушает условия образования молекулярного пучка и позволяет увеличить угол рассеяния.

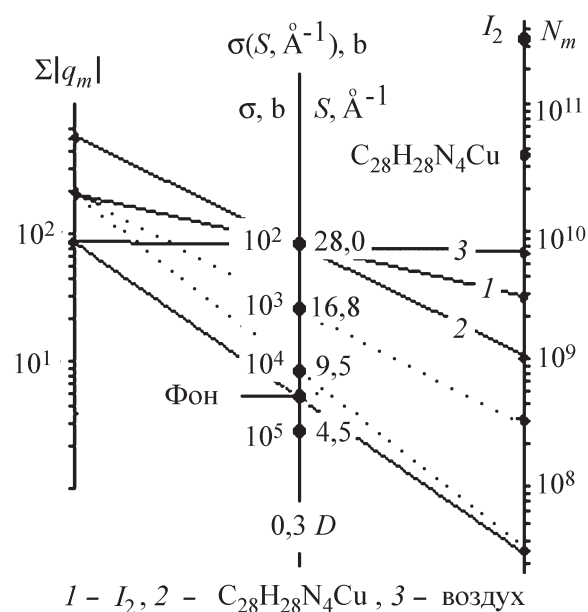


Рис. 2. Номограмма определения количества молекул для получения плотности почернения ФЭ 0,3D на заданном угле рассеяния

Таким образом, показано, что технология получения экспериментальной интенсивности рассеяния электронов в традиционном эксперименте в ГЭ неэффективна и препятствует развитию метода. Повышение ее эффективности связано с качественным измерением максимального числа электронов, рассеянных на исследуемых молекулах в область максимального угла. Естественно, что должны устраняться и такие недостатки традиционного эксперимента, как нарушение условий термодинамического равновесия, неопределенность в составе пара, отсутствие возможности исследования термически неустойчивых соединений, искажение дифракционной картины за счет многократного рассеяния электронов в плотной струе пара, возникновение неопределенности в проведении линии фона, невозможность использования современных электронных методов регистрации дифракционной картины из-за образующегося конденсата исследуемого вещества на поверхности детектора и др.

Невозможность оценки эффективности системы проявляется в случае увеличения давления пара в испарителе, когда число Кнудсена становится <5 ,

т.е. молекулярный поток переходит в режим вязкой струи, вследствие чего появляется неконтролируемый посторонний приборный фон, уменьшающий отношение полезного сигнала к шуму.

В качестве технической характеристики экспериментального оборудования предложен количественный показатель $\sigma_{\text{ext}}(S\text{\AA}^{-1})$ фоновой эффективности сечения рассеяния на остаточном газе (воздухе). Созданное оборудование на примере молекулы йода позволяет экспериментально показать возможность получения в условиях рассеяния зонда на молекулярном пучке электронограмм с углом рассеяния более 30\AA^{-1} .

Построенная номограмма служит для оценки необходимого количества исследуемого вещества в объеме облучения, чтобы на максимальном угле рассеяния была заданная плотность почернения фотоэмульсии (плотность заряда).

По мнению автора, целесообразно согласовать единый показатель эффективности системы получения экспериментальной интенсивности рассеяния.

Автор выражает искреннюю благодарность за ценные замечания проф. Н.Ф. Степанову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. / Физические методы исследования в химии. М., 1987. С. 148.
2. Иванов А.А. // Устройство для определения строения молекулы электронографическим методом и способ его эксплуатации. Пат. № 2377688. 2009.
3. Иванов А.А., Ковтун Д.М., Кочиков И.В., Тарасов Ю.И. Тез. докл. VII нац. конф. РСНЭ-НБИК. М., 2009. С. 584.
4. Иванов А.А. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2011. 52. № 1. С. 21.

Поступила в редакцию 19.04.12

INDICATOR OF EFFICIENCY OF EXPERIMENT IN THE GAS ELECTRON DIFFRACTION (GED)

A.A. Ivanov

(Division of Physical Chemistry)

The ineffectiveness of the traditional probe electron diffraction experiment on free molecules (atoms) has been shown, which prevents the development of the diffraction structural method in gas phase electron diffraction. Molecular beam application allowed to determine the quantitative performance indicator of the scattering process on the given experimental equipment. The quantitative value of effective cross-section on residual gas molecules $\sigma_{\text{ext}}(S_{\text{max}}\text{\AA}^{-1})$ has been suggested as a technical characteristic for the electron diffraction equipment complex. A nomographic chart for determining the number of molecules of any substance has been drawn up, in order to obtain a given density of scattered charge on the detector within the maximum sector radius. The author refers to the GED-community of the need to agree on a single estimate of the efficiency of electron scattering experiment at the free molecules.

Key words: gas phase electron diffraction, efficiency of process, molecular beam, scattering cross-section.

Сведения об авторе: Иванов Аркадий Александрович – ст. науч. сотр. кафедры физической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (ivanovark@mail.ru).