

Г. В. КАРАЧЕВЦЕВ, В. К. ПОТАПОВ, В. В. СОРОКИН

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА $SF_6$ ПРИ ФОТОННОМ УДАРЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 14 III 1972)

В исследованиях энергетических уровней молекулы методом электронного удара стали широко применять метод  $SF_6$  (<sup>1</sup>), в котором моноэнергетический пучок электронов проходит через смесь газов исследуемых молекул и молекул  $SF_6$ . Когда энергия электронов равна потенциалу возбуждения электронного уровня молекулы, электрон при столкновении с исследуемой молекулой может потерять почти всю свою кинетическую энергию и затем прилипнуть к молекуле  $SF_6$  с образованием  $SF_6^-$ . Сечение захвата электронов  $SF_6$  максимально при нулевой энергии и резко спадает с ростом энергии (ширина пика  $\lesssim 0,01$  эв), поэтому, регистрируя образование  $SF_6^-$  при изменении энергии пучка электронов, можно получить весьма высокую разрешающую способность при определении порогов электронного возбуждения. Мы применили метод добавки  $SF_6$  при фотонном ударе. Эксперименты проводились на масс-спектрометре с фотоионизацией MX-1311, модифицированном для регистрации отрицательных ионов. В источник ионов напускалась смесь ацетона с  $SF_6$  в соотношении 1 : 1 при полном давлении  $5 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Регистрация ионов  $SF_6^-$  осуществлялась в зависимости от длины волны ионизирующих фотонов в режиме выпрямления спектра водородной лампы. Энергетический разброс пучка фотонов  $\sim 0,03$  эв.

В случае процесса прямой фотоионизации кривая тока  $SF_6^-$  должна быть подобна первой производной сечения фотоионизации по энергии, так как пороговый закон прямой ионизации описывается шаговой функцией, а  $SF_6^-$  образуются только из электронов, образованных у порога. Из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 1 видно, что у порога ионизации ацетона эти функции действительно имеют сходный характер, а два первых максимума, соответствующие образованию молекулярных ионов ацетона в основном колебательном состоянии и первом колебательно-возбужденном состоянии, совпадают с точностью не хуже  $\sim 0,02$  эв. При более высоких энергиях кривые заметно различаются и не имеют ярко выраженной структуры. Это указывает на вклад в образование положительных и отрицательных ионов процессов, отличных от прямой ионизации. При энергиях фотонов, превышающих потенциал ионизации, могут образовываться сверхвозбужденные состояния молекул. Сечение поглощения фотонов при возбуждении изолированного сверхвозбужденного уровня описывается резонансным пиком, однако связь формулы этого пика с формой кривой фотоионизации и кривой тока  $SF_6^-$  зависит от механизма дезактивации сверхвозбужденного состояния. Если происходит автоионизация этого состояния и при этом избыточная энергия возбуждения остается у молекулярного иона, а электрон вылетает с близкой к нулевой энергией, то кривая фотоионизации будет подобна кривой тока  $SF_6^-$ . Если избыточная энергия при распаде автоионизационного состояния передается электрону, то  $SF_6^-$  не будут образовываться, а положительные ионы ацетона будут. Наконец, если сверхвозбужденное состояние долгоживущее или молекула при поглощении фотона распадается на нейтральные осколки, то не будет образовываться ни положительных ионов, ни электронов. В этом случае  $SF_6^-$  могут образовываться при столкновении  $SF_6$  с возбужденной нейтральной частицей. Разделить процессы образования отрицательных ионов прилипанием элект-

ронов и столкновением с возбужденной частицей можно попытаться, например, путем создания в реакционной камере электрического поля, которое будет сильно уменьшать время пребывания медленных электронов в камере и, следовательно, уменьшит эффективность образования отрицательных ионов прилипанием медленных электронов. При этом следует предположить, что вытягивающее электрическое поле ( $\sim 10$  в/см) существенно не влияет на элементарные процессы фотоионизации. Изменение вытягивающего поля в реакционной камере показало (рис. 2), что ток  $SF_6^-$  при малых энергиях фотонов с уменьшением величины вытягивающего поля вначале возрастает, проходит через максимум, а затем убывает (кривая 1). Ток  $SF_6^-$  при больших энергиях фотонов с уменьшением вытягивающего поля монотонно убывает (рис. 2, 2) примерно так, как это происходит с первичными положительными ионами из-за уменьшения эффективности вытягивания (рис. 2, 3). Максимум на кривой 1 рис. 2, естественно объяснить конкуренцией уменьшения эффективности вытягивания и увеличения вероятности образования  $SF_6^-$  путем прилипания медленных электронов. На основании этих данных можно, по-видимому, считать, что при малых вытягивающих напряжениях (рис. 1. 2) и при малых энергиях фотонов пики, соответствующие колебательной структуре иона, связаны с образованием  $SF_6^-$  прилипанием медленных электронов. Образование  $SF_6^-$  при больших энергиях фотонов, вероятно, происходит в значительной степени при столкновениях  $SF_6$  с нейтральными возбужденными частицами. Отношение токов отрицательных ионов, полученных по механизму столкновения с медленным электроном ( $i_-^e$ ) и возбужденной частицей ( $i_-^*$ ), равно:

$$i_-^e/i_-^* = \sigma_1\sigma_2/\sigma_3\sigma_4, \quad (1)$$

где  $\sigma_1$  — сечение фотоионизации с образованием медленного фотоэлектрона;  $\sigma_2$  — сечение захвата медленного электрона молекулой  $SF_6$ ;  $\sigma_3$  — сечение образования возбужденной частицы с временем спонтанной дезактивации, превышающим время ухода на стенки;  $\sigma_4$  — сечение реакции возбужденной частицы с  $SF_6$ , приводящей к образованию  $SF_6^-$ . Для порогового сечения фотоионизации ацетона с образованием молекулярного иона в основном состоянии можно принять величину  $\sigma_1 \approx 10^{-17}$  см<sup>2</sup> и для сечения прилипания медленного электрона — величину  $\sigma_2 \approx 10^{-15}$  см<sup>2</sup> (1). На кривой 2 рис. 1 видно, что первый пик примерно в два раза больше ионного тока; обусловленного процессом образования при столкновении возбужденных частиц с  $SF_6$ . Поэтому, если положить  $\sigma_4 \approx 10^{-15}$  см<sup>2</sup>, получим из (1)  $\sigma_3 \approx 5 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. Оценку сечения образования возбужденных частиц можно получить также из отношения величин токов  $SF_6^-$  и положительных ионов ацетона ( $i_+$ ):

$$i_-^*/i_+ = n\sigma_3\sigma_4 l/\sigma_1, \quad (2)$$

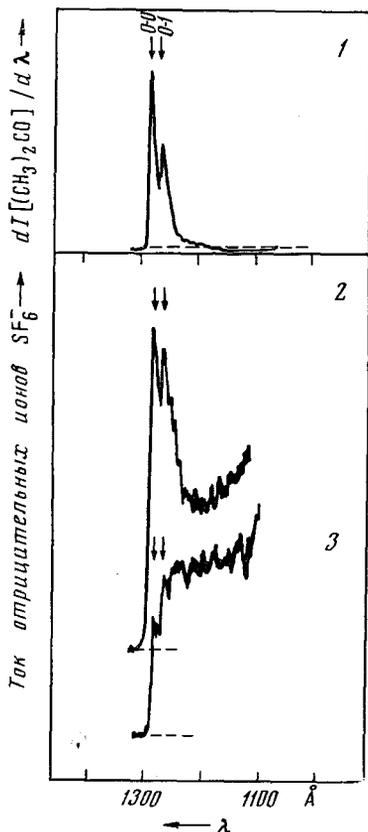


Рис. 1. Зависимости от длины волны фотонов  $\lambda$  производной полного тока положительных ионов ацетона (1); тока отрицательных ионов  $SF_6^-$  в смеси ацетон +  $SF_6$  при малых вытягивающих напряжениях (2) и тока  $SF_6^-$  при больших вытягивающих напряжениях (3)

где  $n$  — концентрация  $SF_6$ ;  $l$  — характерная длина пути, на котором образуются ионы  $SF_6^-$ . Положив  $i_-^*/i_+ \simeq 10^{-3}$ ;  $n = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ ;  $l = 0,5 \text{ см}$ ;  $\sigma_1 \simeq 10^{-17} \text{ см}^2$ , получим из (2)  $\sigma_3 \simeq 4 \cdot 10^{-18} \text{ см}^2$ , что согласуется с предыдущей оценкой. Если считать, что время спонтанной дезактивации возбуждения меньше, чем время дезактивации на стенке, то сечение  $\sigma_3$ , оцененное по формулам, аналогичным (1) и (2), будет иметь большую величину. Возбужденными частицами, приводящими к образованию отрицательных ионов, могут быть сверхвозбужденные долгоживущие молекулы ацетона или возбужденные долгоживущие продукты диссоциации из сверхвозбужденных состояний.

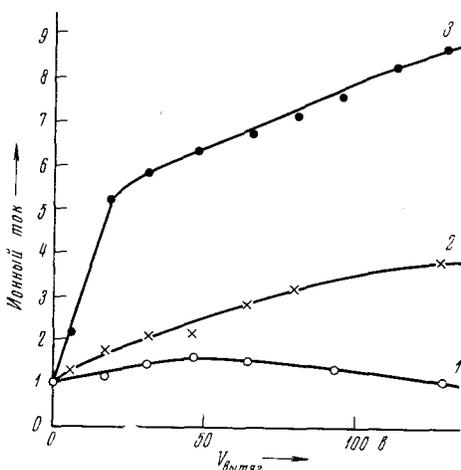


Рис. 2. Зависимости от вытягивающего напряжения относительного тока  $SF_6^-$  в смеси  $SF_6$  + ацетон при  $\lambda$  1266 Å (1), при  $\lambda$  1216 Å (2) и относительного тока положительных молекулярных ионов ацетона (3) при изменении полярностей напряжений

ацетона или возбужденные долгоживущие продукты диссоциации из сверхвозбужденных состояний.

Из полученных в настоящей работе экспериментальных данных нельзя оценить отдельно доли этих возбужденных частиц. Кроме того, оценка сечения образования возбужденных частиц проведена с использованием  $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$ ,  $\sigma_4$ , величины которых довольно неопределены. Однако сам факт наблюдения процессов, идущих через сверхвозбужденные состояния молекул, представляет интерес <sup>(2)</sup>. Вообще говоря, возможны и некоторые другие пути образования  $SF_6^-$ , кроме рассмотренных выше.

Анализ масс-спектра отрицательных ионов смеси ацетон +  $SF_6$  показывает, что процесс перезарядки не дает заметного вклада в образование  $SF_6^-$  в данных экспериментальных условиях. Этого, по-видимому, и следовало ожидать, так как по данным работы

<sup>(3)</sup> эффективность образования отрицательных ионов в процессе рождения пар при фотонном ударе мала.

Зависимость тока  $SF_6^-$  от полного давления оказывается квадратичной при любой энергии фотонов. Это показывает, что  $SF_6^-$  не образуется путем торможения быстрого электрона при столкновении с молекулой и последующего захвата медленного электрона.

В заключение отметим, что предложенный метод позволяет получить дополнительную информацию о процессе фотоионизации и о возбужденных состояниях нейтральных частиц.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
Москва

Поступило  
13 III 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. N. Compton, R. H. Huebner, *Advances in Rad. Chem.*, 2, N. Y.—London—Toronto, 1970, p. 281. <sup>2</sup> В. И. Макаров, Л. С. Полак, *Хим. высоких энергий*, 4, 3 (1970). <sup>3</sup> М. Е. Акоюнц, Ф. И. Вилесов, Ю. Л. Сергеев, *Теор. экп. хим.*, 271 (1971).