

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

УДК 539.27

*“Наука начинается с тех пор, как начинают измерять.
Точная наука немислима без меры”.*
Д.И. Менделеев

СТАНДАРТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА РАССЕЯНИЯ
В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ГАЗОВОЙ ЭЛЕКТРОНОГРАФИИ

© 2019 г. А. А. Иванов^{а,*}

^аМосковский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

* e-mail: ivanovark@mail.ru

Поступила в редакцию 04.02.2019 г.

После доработки 04.02.2019 г.

Принята к публикации 12.02.2019 г.

Статья посвящена решению проблем в экспериментальной части газовой электронографии. Эксперимент представлен согласно требованиям Международной организации по стандартизации измерительных процессов и измерительному оборудованию. Процесс рассеяния выражен через плотности потоков объемных плотностей зарядов, переносимых через объем облучения. Показаны преимущества использования молекулярного пучка в качестве мишени для быстрых электронов зонда. Для количественной оценки эффективности измерительной системы предлагается использовать отношение “достигнутого результата” к “используемым ресурсам”. Получены значения эффективности осветительной системы электронографа, мишени и приборного фона, изготовленного в лаборатории МГУ, $\sigma_{1(S28\text{\AA}-1)} = 6.36 \times 10^{-18}$, $\sigma_{2(S28\text{\AA}-1)} = 2.24 \times 10^{-11}$ и $\sigma_{0(S28\text{\AA}-1)\text{фон}} = 1.06 \times 10^{-20}$. Установлено, для регистрации полезного сигнала в области $S = 28 \text{\AA}^{-1}$, необходимо переместить через объем облучения заряд зонда равный 2.2×10^5 Кл, при этом, заряд мишени составил 6.25×10^{-2} Кл; отношение сигнал/шум при $S = 28 \text{\AA}^{-1}$ равно 870.

Ключевые слова: газовая электронография, электронограф, электронный зонд, эффективность измерительной системы

DOI: 10.1134/S004445371911013X

Электронографический метод определения строения свободных молекул основан на сравнении экспериментальной интенсивности рассеяния быстрых электронов в свободных молекулах с теоретическим аналогом. Интенсивное развитие вычислительной химии в области строения молекул часто позволяет обходиться без экспериментальных данных. Однако, прецизионный, контролируемый эксперимент крайне необходим не только для оценки качества теоретических расчетов, но и для дальнейшего развития структурного метода. Традиционное использование в эксперименте в качестве мишени вязкой струи пара, приводящее к делокализации струи в объеме облучения, исключает возможность измерять, стандартизировать и оценивать качество электронографической измерительной системы (ИС) с целью постоянного усовершенствования эксперимента.

Традиционная система проведения эксперимента является ярким примером неэффективно-

сти получения экспериментальных данных. В случае вязкой струи пара размеры объема облучения и концентрации в нем молекул не поддаются количественной оценке. Не представляется возможным измерить посторонний приборный фон в процессе эксперимента. Другая проблема заключается в том, что латентные составляющие присутствуют на электронограмме в виде непредсказуемого постороннего приборного фона. Например: дифракции Фраунгофера и Френеля, возникающие на краю коллиматора и узкой щели лепестка сектора, или последствия явления не-взаимозаместимости, имеющие существенное значение в фотометрии для количественной оценки оптической плотности на электронограмме, или наличие конденсата исследуемого вещества на поверхности регистрирующего устройства, исключающего возможность использовать нефотографические системы регистрации дифракционной картины. В традиционном эксперименте невозможно определить ключевую ха-

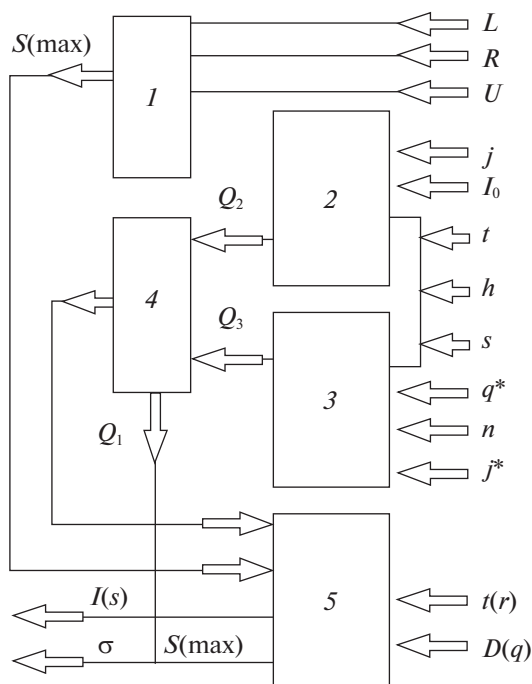


Рис. 1. Схема получения экспериментальных данных в ГЭ, где 1 – задается область регистрации, 2 – режим электронного зонда, 3 – режим газовой мишени, 4 – объем облучения, 5 – регистрация полезного сигнала.

рактическую меру чувствительности ИС – отношение уровня полезного сигнала к уровню приборного фона. Эта величина наиболее полно характеризует качество регистрируемого сигнала.

Нельзя контролировать процесс, если его невозможно оценить количественно. По этой причине электронограф, использующий вязкую струю пара, не может быть сертифицирован по международным стандартам качества. Если учесть, что в традиционной ГЭ (газовой электронографии) невозможно воспроизвести условия эксперимента в различных лабораториях, то становится ясным, что в настоящее время научные выводы о строении молекулы не могут считаться удовлетворительными. Недопустимо, чтобы химик-структурщик корректировал результаты эксперимента в процессе выделения молекулярной составляющей рассеяния, а также в процессе уточнения параметров молекулы. Эксперимент является оценкой теоретического знания.

Недостатки традиционного эксперимента в ГЭ можно устранить, если использовать в качестве мишени для электронного зонда молекулярный пучок, параметры которого подбираются так, чтобы длина свободного пути молекул была намного больше линейных размеров отверстия в источнике.

Впервые предложил использовать молекулярные пучки как направление развития структурного

метода Е.З. Засорин [1]. Его докторская диссертация посвящена созданию электронографа, разработке методики получения электронографических данных в условиях молекулярных пучков и методике структурного анализа. Автор пишет, что: “Реальная погрешность измерения основных межъядерных расстояний в исследованных нами молекулах составляет 0.1–0.2%, т.е. примерно на порядок меньше, чем в высокотемпературных исследованиях, выполненных до начала нашей работы”. По экспериментальным данным, в условиях молекулярного пучка (10^{-2} мм рт. ст.), было исследовано более 20 молекул.

С целью повышения достоверности определения структурных параметров следует обратиться к общепринятым требованиям Международной организации по стандартизации ISO 9000. Требования к измерительным процессам и измерительному оборудованию содержатся в стандарте ISO 10012 : 2003.

Предлагаемый стандартами процессный подход предусматривает рассмотрение ИС как совокупности взаимодействующих процессов, ориентированных на улучшение качества эксперимента на основе объективных физических измерений.

Рассмотрим ИС в газовой электронографии с позиции электротехники, которая связана с созданием и описанием принципов работы электронных приборов через величину электрического заряда Q (Кл) – количественную меру способности тел к электромагнитным силовым взаимодействиям.

На рис. 1 показана схема электронографического эксперимента, где можно выделить пять взаимосвязанных процессов и стадию измерения эффективности данной ИС.

В эксперименте присутствуют два потока разноименных электрических зарядов (на рисунке Q_1 и Q_2), пересекающихся под углом 90° в объеме облучения 3. Процесс 1 задает величину электрического заряда зонда Q_1 . Процесс 2 формирует заряд мишени Q_2 .

Процесс 3 – объем облучения. Кибернетический блок (“черный ящик”) – это блок, для которого установлены связанные причинно-следственным отношением входные и выходной сигналы. Выходной сигнал из четвертого блока несет всю информацию о внутренних физических процессах, происходящих в результате взаимодействия отрицательно заряженных частиц зонда с положительно заряженными протонами в мишени, поступающими из блоков 1 и 2.

Четвертый процесс конструктивно задает область регистрации максимального угла рассеяния $S_{\max} \text{ \AA}^{-1}$, где: L (см) – расстояние между центром рассеяния и плоскостью детектора, R (см) – радиус сектора, U (кВ) – ускоряющее напряжение.

Выход первого процесса является одним из входов пятого процесса – регистрации полезного сигнала в заданном интервале углов рассеяния и сканирования электронограммы. Угол рассеяния $S, \text{Å}^{-1}$ вычисляется по формуле

$$S = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2),$$

где λ – длина волн электронов, θ – полярный угол рассеяния электронов.

Пятый процесс – квантовая регистрация в заданном интервале углов рассеяния информационного сигнала, скомпенсированного по времени облучения (секторная функция). Процесс регистрации, помимо получения электронограммы, включает сканирование оптической плотности почернения калиброванной фотоэмульсии и перевод ее в поверхностную плотность зарегистрированного электрического заряда q_1 в области максимального угла рассеяния $S_{\max} \text{Å}^{-1}$, который используется для количественных оценок эффективности всей измерительной системы.

Необходимо отметить, что каждый из процессов имеет свои физические ограничения. Например: время облучения ограничено величиной электрического заряда приборного фона и чувствительностью детектора, т.е. техническими возможностями данного электронографа. Объем облучения не должен меняться, в зависимости от концентрации в нем молекул. Плотность потока электронов зонда в области облучения, расположенной на значительном расстоянии от магнитной линзы, ограничивается кулоновским взаимодействием одноименных зарядов – уширением зонда, т.е. уменьшением плотности потока электронов.

На рис. 2 представлена схема расположения измеряемых параметров в электронографическом эксперименте.

Электрический заряд зонда $Q_1 = n\bar{v}vt$ формируется за счет объемной плотности заряда, переносимого со скоростью \bar{v} через объем облучения v за время облучения t , где: $n\bar{v}$ (Кл · см⁻³ с⁻¹) – объемная плотность потока зарядов в зонде, n – плотность заряда в 1 см³, \bar{v} – скорость электронов. Чтобы определить количество электрического заряда в зонде, нужно измерить электрический ток зонда I_0 (А), s – площадь сечения зонда, \bar{v} – скорость электронов в потоке (ускоряющее напряжение) и объем облучения v (см³). Размеры объема облучения формируются за счет площади сечения зонда в объеме облучения и ширины щели в эффузионной камере.

В качестве дополнительного теста предлагается численно оценивать эффективность осветительной системы электронографа по числу электронов, попавших за время облучения в атом водорода объемом 0.622×10^{-24} см³ в любые

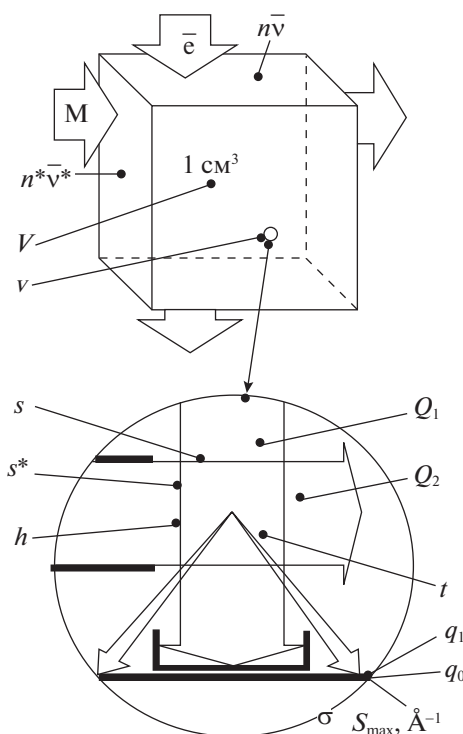


Рис. 2. Схема расположения измеряемых параметров в ЭГ эксперименте.

прицельные расстояния. Допустим, поток электронов пересекает объем куба равный 1 см³, в котором находится один атом водорода. В этом случае можно определить, сколько электронов зонда попадет в этот атом за время облучения.

Например: *Вариант 1.* Традиционная осветительная система электронографа. Ток зонда 0.1 мкА, диаметр зонда 0.2 мм, время облучения 30 секунд, ускоряющее напряжение 80 кВ ($\bar{v} = 1.67 \times 10^{10}$ см/с). В этом случае за время облучения в один атом водорода попадает 623 электрона зонда.

Вариант 2. Рассеяние зонда на молекулярном пучке. Ток зонда 22 мкА, диаметр зонда 1.4 мм², время облучения такое же 30 с. В атом водорода попадет 2860 электрона. Следовательно, второй вариант эффективнее в 4.6 раза.

Второй процесс задает электрический заряд мишени Q_2 (Кл). Заряд мишени формируется за счет интенсивности молекулярного пучка, объема облучения и времени облучения, т.е. зависит от числа молекул, переносимых через объем облучения и положительных электрических зарядов ядер в исследуемой молекуле. Предполагается, что электронная оболочка ядер прозрачна для быстрых электронов зонда.

Количество молекул, переносимых за секунду через объем в 1 см³ определяется по известной

формуле $M = [n\bar{v}^*s]/4$, где n – концентрация молекул в камере испарителя, $n/4$ – концентрация молекул в пучке, \bar{v}^* – скорость молекул, s – площадь отверстия в камере 1 см².

Положительный электрический заряд q^* в одной молекуле определяется порядковыми номерами атомов, из которых состоит молекула. Следовательно, электрический заряд мишени равен Q_2 (Кл) = $[n/4]\bar{v}^*q^*vt$.

Нет необходимости обсуждать условия образования молекулярного пучка на выходе из источника. В ГЭ всегда можно убедиться в его наличии. Для этого необходимо в процессе эксперимента переместить щель источника на доли миллиметра за пределы электронного зонда. Прекращение рассеяния зонда свидетельствует об отсутствии делокализации пучка молекул.

В ядерной физике, для оценки качества работы лабораторных установок, используют вероятностный показатель эффективного поперечного сечения рассеяния, как некий КПД системы. С этой целью, в ГЭ для количественной оценки эффективности работы измерительной системы, предлагается использовать общепринятое отношение “достигнутого результата” к “используемым ресурсам”. “Достигнутым результатом” является зарегистрированный рассеянный электрический заряд q_1 в области $S_{\max} \text{ \AA}^{-1}$. “Используемые ресурсы” состоят из трех независимых параметров: электрического заряда зонда Q_1 , заряда мишени Q_2 и рассеянного заряда от приборного фона Q_0 .

Эффективность осветительной системы электронографа (зонда) определяется по формуле:

$$\sigma_{1(S_{\max}\text{\AA}^{-1})} = q_1/Q_1 = \text{const.} \quad (1)$$

Эффективность мишени определяется по формуле:

$$\sigma_{2(S_{\max}\text{\AA}^{-1})} = q_1/Q_2 = \text{const.} \quad (2)$$

Эффективность приборного фона можно определить по формуле :

$$\sigma_{0(S_{28}\text{\AA}^{-1})} = q_0/Q_1. \quad (3)$$

Эффективность мишени – величина постоянная для данной ИС. Количество электрического заряда в различных молекулах, которое различается на два порядка, необходимо компенсировать одним или несколькими управляемыми параметрами I_0 (А), s (см²), U (кВ), v (мм³), t (с), p (мм рт. ст.). Контролировать величину q_1 позволяет поверхностная плотность рассеянного электрического заряда (плотность почернения фотоэмульсии) на угле $S_{\max} \text{ \AA}^{-1}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

К сожалению, традиционная экспериментальная техника проектируется исходя из условий проведения эксперимента [2], где автор считает, оптимальными условиями: ток зонда 0.1 мкА и упругость пара 15–60 мм рт. ст. В этом случае непременно будет наблюдаться делокализация струи пара, т.е. система будет, по определению, неэффективной. И совсем недопустимо направлять струю пара вдоль электронного зонда, используя сопло барабанного типа [3], где посторонний приборный фон невозможно ни измерить, ни предсказать.

Рассеяние электронного зонда на молекулярном пучке позволяет выбрать оптимальный режим рассеяния. Если сравнивать с традиционной электронно-оптической системой, то электрический заряд зонда увеличился в 4.6 раза. Объем облучения, увеличился в 112 раз, следовательно, электрический заряд мишени увеличился 112 раз. Общая эффективность системы, использующей молекулярный пучок, увеличилась в 116.6 раза.

Эксперименты проводились на реконструированном электронографе ЭГ100М МГУ [4]. Молекулярный пучок на выходе из эффузионной камеры Кнудсена был получен при давлении пара над веществом 10⁻² мм рт. ст. Позже были произведены измерения на другом реконструированном электронографе ЭР100 МГУ.

Применение дополнительных юстируемых диафрагм, отсекающих дифракционные кольца Фраунгофера и Френеля, длиннофокусной электронной пушки, электронной ловушки с запертым потенциалом и защитой от тормозного рентгеновского излучения, вакуумного манипулятора (для точной механической юстировки электронной ловушки относительно зонда), молибденового коллиматора толщиной 0.06 мм, нагреваемого до ≈500°С, уменьшение расстояния между объемом облучения и магнитной линзой, все это позволило значительно уменьшить посторонний приборный фон и увеличить плотность потока заряда в зонде.

В процессе эксперимента по рассеянию зонда в молекулах йода были измерены физические параметры ИС, содержащиеся в формуле (1). В режиме молекулярного пучка создавали такую плотность потока молекул, которая за время облучения 12 с, на заданном максимальном угле $S = 28 \text{ \AA}^{-1}$ обеспечивала плотность почернения фотоэмульсии 0.3 D, что соответствует заряду 1.4×10^{-12} Кл. Количество заряда, переносимого через объем облучения составило $Q_1 = 2.2 \times 10^5$ Кл, или 10²⁴ электронов. Эффективность зонда составила $\sigma_{1(S_{\max}\text{\AA}^{-1})} = 6.36 \times 10^{-18}$.

По расчетам, электрический заряд мишени Q_2 равен 6.25×10^{-2} Кл. Подставляя измеренные па-

раметры в формулу (2) установили, что количественный показатель эффективности мишени для угла рассеяния 28 \AA^{-1} равен $\sigma_{2(S28\text{ \AA}^{-1})} = 2.24 \times 10^{-11}$.

Измерение эффективности приборного фона заключалось в подборе такого времени облучения фотоэмульсии МР-10, при котором плотность почернения в области максимального угла рассеяния составляла примерно $0.0005D$ (2.33×10^{-15} Кл см $^{-2}$). Подставляя измеренные параметры в формулу (3), установили, что количественный показатель эффективности приборного фона для электронографа ЭГ100М МГУ составил 1.06×10^{-20} .

Чем меньше величина σ на больших углах рассеяния, тем выше относительный эффект (эффективность) измерительной системы.

Экспериментально установлено, что отношение сигнал/шум, равное 870, обеспечивает надежность выделения молекулярной составляющей в области минимальной интенсивности.

Категория эффективности к процессам неприменима, процессы происходят в системах. Один и тот же процесс может происходить в разных условиях. Например, в ГЭ физический процесс рассеяния быстрых электронов в молекулах существует в двух различных системах. Традиционная система, используемая повсеместно – рассеяние электронного зонда на вязкой струе пара и система рассеяния зонда на молекулярном пучке. В этом случае, допустимая концентрация молекул на выходе из щели источника ограничена условием числа Кнудсена $Kn = l/D > 1$. При увеличении концентрации молекул объем облучения должен оставаться неизменным. В противном случае, система будет, по определению, неэффективной.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Введение в газовую электронографию общепринятого в экспериментальной ядерной физике показателя эффективности работы лабораторного оборудования, открывает новые перспективы в развитии структурного метода.

Сопоставление изготовленных в лабораториях электронографов требует некоторый показа-

тель, который бы объективно характеризовал эффективность каждого электронографа.

Контроль над электронным зондом, молекулярным пучком и приборным фоном, позволяет применить требования, содержащиеся в Международном стандарте ISO “Требования к процессам измерения и измерительному оборудованию”. С помощью количественного показателя можно оптимизировать систему получения экспериментальных данных. Стандартизация программного обеспечения первичной обработки электронограммы и получения структурных параметров будет следующим шагом в повышении достоверности структурного метода ГЭ. Программное обеспечение, согласно требованиям ISO, должно содержать тестирование на стадиях выделения молекулярной составляющей рассеяния и структурного анализа.

Результаты моделирования эксперимента с помощью зарядовых величин могут быть использованы при проектировании лабораторного оборудования, позволяющего исследовать кластеры, внутримолекулярное движение лазерно-возбужденных молекул и короткоживущих радикалов, а также структурную кинетику в газовой фазе и конденсированном состоянии.

Такой электронограф может быть сертифицирован по международным стандартам качества, наряду с электронными микроскопами. По мнению автора, базовая оценка эффективности должна быть обязательной операцией в экспериментальной ГЭ. По мнению автора, внедрение подобных методик лишь дело времени.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Засорин Е.З.* Молекулярная структура ряда простых неорганических соединений по данным высокотемпературной газовой электронографии: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1990. 37 с.
2. *Вилков Л.В., Пентин Ю.А.* / Физические методы исследования в химии. М., 1987. С. 148.
3. Теоретические основы газовой электронографии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1974. С. 129.
4. *Иванов А.А., Спиридонов В.П., Засорин Е.З. и др.* // ПТЭ № 2. 1974. С. 270.