

УДК 539.196

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КАМЕРЕ ИОНИЗАЦИИ ИСТОЧНИКА ИОНОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

© 2022 г. В. Г. Лукин^а, *, О. Г. Хвостенко^а, Г. М. Туймедов^а

^а Институт физики молекул и кристаллов – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, Проспект Октября, 151, Уфа, 450075 Россия

*E-mail: Lukin@anrb.ru

Поступила в редакцию 31.08.2021 г.

После доработки 29.10.2021 г.

Принята к публикации 02.11.2021 г.

Методом масс-спектрометрии отрицательных ионов исследовано резонансное взаимодействие ионизирующих электронов с молекулами 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана (tetracyanoquinodimethane, TCNQ). Установка энергетического фильтра в источнике ионов подтвердила возможность протекания процесса диссоциации на поверхности камеры ионизации источника ионов. Показана возможность образования фрагментных отрицательных ионов через реализацию канала диссоциации на основе эффекта Шоттки.

Ключевые слова: тетрацианохинодиметан, резонансный захват электронов, диссоциация отрицательных молекулярных ионов на поверхности

DOI: 10.31857/S0023119322020085

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] сообщалось, что часть газофазных отрицательных молекулярных ионов ($^aM^-$), образующихся первоначально в высоком вакууме в процессах резонансного захвата электронов молекулами (обозначенных ниже как “объемные”), может адсорбироваться на поверхности камеры ионизации (КИ) используемого масс-спектрометра, после чего либо нейтрализуются на ней, либо десорбируются обратно в объем. Процессы адсорбции, нейтрализации и десорбции ионов $^aM^-$ были исследованы с помощью серии проведенных экспериментов, связанных с проблемой большого разброса в измеренных величинах среднего времени жизни ионов $^aM^-$ относительно автоотщепления электрона (τ_a), что было выполнено на примере таких объектов, как гексафторид серы (SF_6), нитробензол, дурохинон и 7,7,8,8-тетрацианохинодиметан (TCNQ) [2–4].

При проведении исследований TCNQ в работе [6], авторами для объяснения образования фрагментного отрицательного иона (ФОИ) $(C_{10}H_3N_4)^-$, по результатам расчета энергетического баланса реакции $TCNQ + e^- \rightarrow (TCNQ^-)^* \rightarrow C_{10}H_3N_4^- + C_2H$, было выдвинуто предположение, что его образование – процесс диссоциации ионов $^aM^-$ на поверхности КИ. В частности, на разнообразных явлениях, происходящих на поверхности КИ

в традиционной масс-спектрометрии положительных ионов, наряду с вышеуказанными, включая и поверхностную диссоциацию, обращали внимание Д.М. Мазур с сотрудниками [7].

В данной работе была поставлена задача проверить возможность процесса диссоциации на поверхности КИ с использованием такой же приборной техники и того же объекта – TCNQ, как и в работе [6]. С этой целью была применена методика, разработанная ранее для изучения поверхностных явлений, возникающих в экспериментах по резонансному захвату выполняемых методом масс-спектрометрии отрицательных ионов (МСОИ) [8, 9]. В основе методики – разделение поверхностных и объемных ионов используя энергетический фильтр, разработанный для выявления причин, влияющих на воспроизводимость результатов измерения величин τ_a . Фильтр был сконструирован на основе замены одного из электродов ионного источника (расщепленного электрода). Предполагалось, что применение энергетического фильтра позволит выявить процессы, протекающие на поверхности КИ, выступающей в роли адсорбента молекул. Для этого были использованы не только TCNQ, но и реперный газ SF_6 . То есть предполагалось экспериментально выявить возможность диссоциации, как еще одного поверхностного эффекта и, опираясь на эффект Шоттки,

показать возможность образования ФОИ через реализацию канала диссоциации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

С детальным описанием экспериментального метода масс-спектрометрии отрицательных ионов, использованным в настоящей работе, можно ознакомиться в [10]. Кратко: пучок ионизирующих электронов с распределением по энергии $\epsilon_{эл} = 0.3\text{--}0.5$ эВ пропускается через пары исследуемого вещества в условиях высокого вакуума. Образующиеся по резонансному механизму [11–13] отрицательные ионы, как молекулярные $^aM^-$ (если таковые являются долгоживущими), так и фрагментарные, регистрируются с помощью модифицированного масс-спектрометра МИ-1201В с 90-градусным секторным магнитным полем и источником ионов (ИИ), позволяющим работать в режиме диссоциативного захвата электронов молекулами [8]. Положения максимума резонансных пиков определяются с точностью $\epsilon_{эл} \pm 0.008$ эВ по кривым эффективного выхода (КЭВ). КЭВ, как функция интенсивности отрицательных ионов, прошедших через камеру анализатора масс-спектрометра, от энергии ионизирующих электронов записываются в диапазоне от $\epsilon_{эл} = 0$ до 14 эВ. Калибровка шкалы ионизирующих электронов по энергии проводится по максимумам КЭВ SF_6^-/SF_6 ($\epsilon_{эл} \approx 0$ эВ) и Ph^-/C_6H_6 ($\epsilon_{эл} = 8.0$ эВ) [10, 12]. Реперный газ SF_6 напускается одновременно с исследуемым веществом. Исследуемое вещество вводится либо через систему дозирования, так называемую “гребенку напуска” [14], либо посредством прямого ввода [15] (как это осуществлялось в настоящей работе), за счет чего обеспечивается напуск труднотлетучих веществ ($t \leq 250^\circ C$). В масс-спектрометре используется дифференциальная откачка паромасляными насосами области ИИ и камеры анализатора с системой регистрации, которая позволяет достигать остаточное давление $P \leq 10^{-6}$ Па в области высоковакуумных ловушек согласно показаниям магнитоионизационного датчика. Измерения проводятся при постоянной откачке высоковакуумных ловушек, заполненных жидким азотом.

В настоящей работе использовался образец TCNQ от компании Sigma-Aldrich 98% чистоты. Сублимация исследуемого объекта TCNQ, задающая упругость пара молекул в ИИ, осуществлялась при температуре $(90.00 \pm 0.05)^\circ C$ (температура штока: прямой ввод). Температура стенок КИ достигала $\sim 80 \pm 0.5^\circ C$ вследствие теплового излучения, исходящего от катода и штока. Исследования проводились с использованием ИИ повышенной светосилы, конструкция которого описана в [16]. Исходя из общепринятой практики, для исключения отражения вторичных электронов от металлических поверхностей, внутренний объем

КИ и диафрагмы электронной оптики ИИ покрывались сажей. При работающем ИИ давление, по данным магнитоионизационного датчика, в области высоковакуумной ловушки составляло $\leq 6.5 \times 10^{-6}$ Па, в области КИ – на порядок выше.

МАСС-СПЕКТРЫ И ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОГО ВЫХОДА ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ TCNQ

Решение поставленной в работе задачи проводилось в два этапа. Вначале была проведена запись масс-спектра ОИ TCNQ с классическим ИИ [16], а затем с заменой в нем расщепленного электрода энергетическим фильтром [8, 9].

Классическая запись масс-спектра ОИ TCNQ авторами проводилась неоднократно и всегда сопровождалась хорошей воспроизводимостью, в том числе с масс-спектром из работы [17]. Экспериментальный материал, полученный с энергетическим фильтром в ИИ, полностью воспроизводит “классический” вид масс-спектра, поэтому в настоящей работе приводятся результаты только второго этапа: масс-спектр, табл. 1 и наиболее интенсивные КЭВ, рис. 1, 2. Причем в таблицу сведены структуры тех ОИ, КЭВ которые регистрировались при потенциале $\phi = -3.5$ В на энергетическом фильтре.

Запись масс-спектра на втором этапе проводилась при выставлении на энергетическом фильтре потенциала $\phi = 0$ В, поскольку исключение фокусирующего электрода из ионной оптики ИИ приводит к существенной потере его светосилы, в том числе и при потенциале $\phi = 0$ на фильтре. Необходимость записи масс-спектра ОИ при потенциале $\phi = 0$ В связана с особенностями МСОИ диссоциативного захвата электронов молекулами, в основе которой резонансный характер образования ОИ при взаимодействии электронов с молекулами. Одна из особенностей – низкая интенсивность сечения захвата, $\sigma_z \leq 10^{-14}$ см² [9]. Другая – при исследовании соединений неизвестно, при каких энергиях РЗЭ молекулами ожидается появление как молекулярных, так и ФОИ. Ранее [18], для решения этой проблемы предлагалось записывать кривые эффективного выхода полного тока отрицательных ионов, а затем по установленным энергиям проводить поиск отдельных резонансных областей захвата. Однако, как отметили сами авторы, “реально получаемая кривая полного тока отрицательных ионов не всегда выявляет все резонансные области захвата” ионизирующих электронов молекулами.

В настоящее время, при записи масс-спектра применяется “кажущееся широкое распределение электронов по энергиям” [19], получаемое за счет сканирования ионизирующих электронов по энер-

Таблица 1. Эффективный выход отрицательных ионов TCNQ при потенциале $\varphi = 0$ и $\varphi = -3.5$ В на энергетическом фильтре, при температуре $T = 333$ К камеры ионизации и давлении $P \leq 10^{-5}$ Па в источнике ионов

Масса иона, m/z	Состав отрицательного иона	$I\%$ ($\epsilon_{эл}$), $\varphi = 0$ В	$I\%$ ($\epsilon_{эл}$), $\varphi = -3.5$ В
204	$^aM^-$	2.44×10^3 (0.00)	217.54 (0.00)
		3.44×10^3 (0.64)	441.96 (0.61)
		0.8×10^3 (1.54)	374.46 (1.55)
		0.52×10^3 (3.47)	129.41(3.10)
203	$[^aM^- - H]^-$	0.82 (0.00)	0.11 (0.00)
		10.08 (4.72)	1.39 (3.81)
202*	$[^aM^- - 2H]^-$	1.57 (0.00)	0.03 (0.00)
		1.24 (4.38)	0.6 (0.288)
179	$[^aM^- - C_2H]^-$	833 (0.00)	143.94 (0.112)
177	$[^aM^- - HCN]^-$	100.00 (4.58)	22.18 (4.45)
176*	$[^aM^- - C_2H_4]^-$	3.22 (0.00)	0.17 (0.00)
		5.10 (5.14)	1.12 (5.06)
		5.82 (6.03)	0.6 (7.67)
		3.90 (7.36)	0.43 (9.26)
155*	$[^aM^- - C_4H]^-$	116.08 (0.00)	13.16 (0.00)
154	$[^aM^- - (C_2H)_2]^-$	1074.38 (0.10)	115.13 (0.1)
115	$[^aM^- - C_2H-C(CN)_2]^-$	2.17 (0.10)	—
		2.51 (1.04)	—
		5.16 (4.37)	~1.0 (4.5)
26	CN^-	120.12 (0.00)	24.08 (0.38)
		74.55 (2.00)	—
		254.34 (4.98)	13.16 (4.96)
		253.65 (6.8)	12.12 (6.9)

Примечания. 1. $I\%$ ($\epsilon_{эл}$) – относительная интенсивность в максимуме кривой эффективного выхода (КЭВ) отрицательных ионов 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана ($C_{12}H_4N_4$). 2. максимум КЭВ иона $C_{10}HN_4^-/C_{12}H_4N_4$ ($m/z = 177$) принят за 100%. 3. $\epsilon_{эл} \pm 0.008$ эВ – энергия ионизирующих электронов. 4. m/z^* – фрагментные отрицательные ионы нерегистрируемые ранее.

гии. Реальное распределение электронов по энергии остается тем же, $\epsilon_{эл} = 0.3-0.5$ эВ, а эффект расширения его достигается благодаря записи масс-спектра определенной массы за счет сканирования по энергии ионизирующих электронов в диапазоне от $\epsilon_{эл} = 0$ до 14 эВ. Реализация процедуры сканирования ионизирующих электронов по энергии осуществляется переводом энергии из аналогового вида в цифровой – дискретный по времени и квантованный по величине $\Delta\epsilon_{эл} = 0.016$ эВ посредством развязанного по высокому напряжению ($U_{уск} \leq 5$ кВ, ускоряющее ионы напряжение) цифро-аналогового преобразователя, управляемого

от IBM PC в стандарте КАМАК¹ [20]. В отличие от работы [19], гальваническая развязка (постоянная времени ≤ 1 мкс) выполнена с применением оптической пары свето- фотодиод в области инфракрасного диапазона.

На практике величина дискретности по времени при сканировании ионизирующих электронов по энергии ограничена быстродействием канала регистрации тока отрицательных ионов: постоян-

¹ КАМАК – стандарт, определяющий организацию магистрально-модульной шины, предназначенной для связи измерительных устройств с цифровой аппаратурой в системах сбора данных.

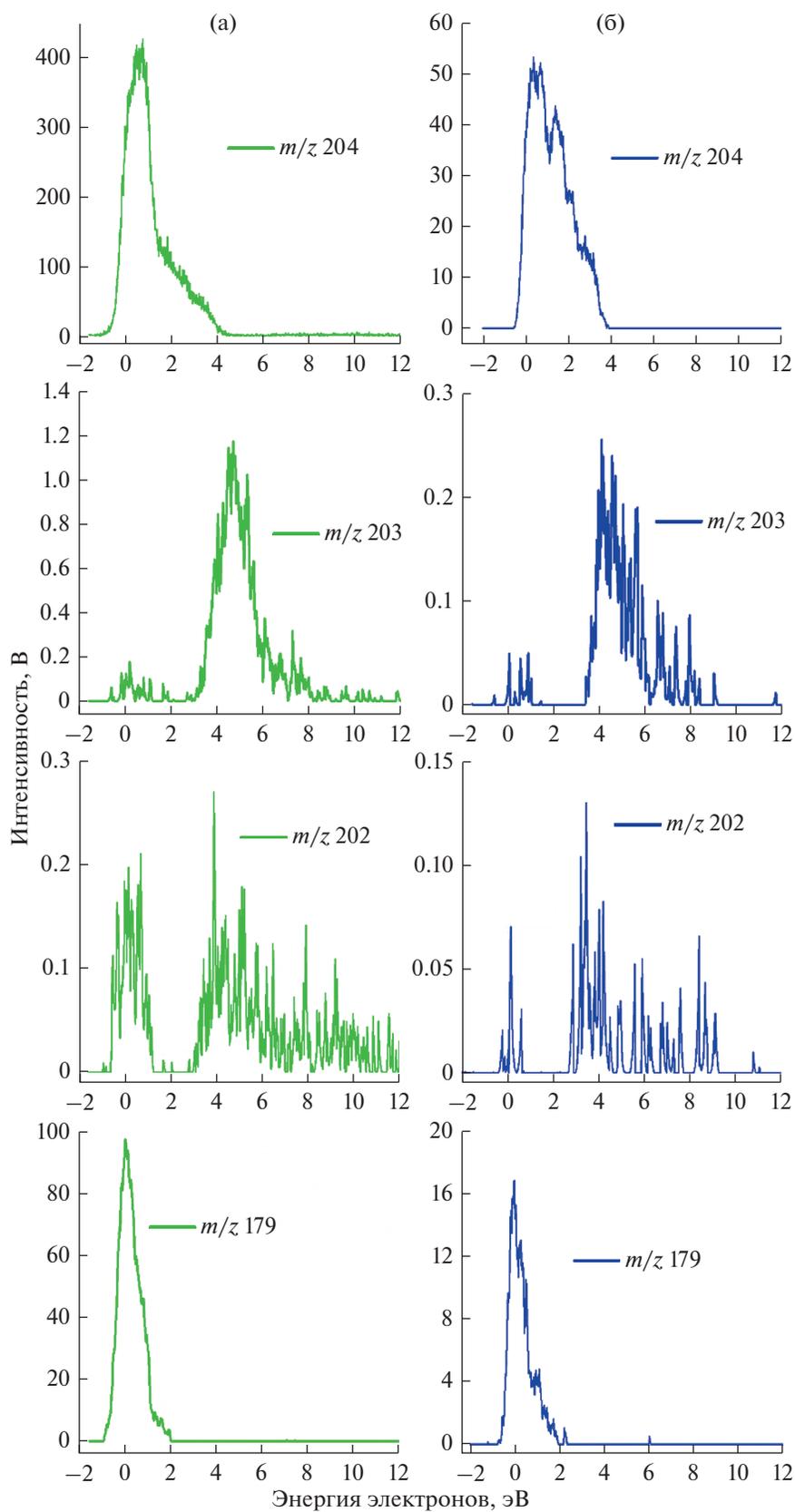


Рис. 1. Зависимость эффективного выхода отрицательных ионов 7,7,8,8-тетрацианохинодиметана ($C_{12}H_4N_4$) от энергии ионизирующих электронов при потенциале $\phi = 0$ (а) и $\phi = -3.5$ В (б) на энергетическом фильтре.

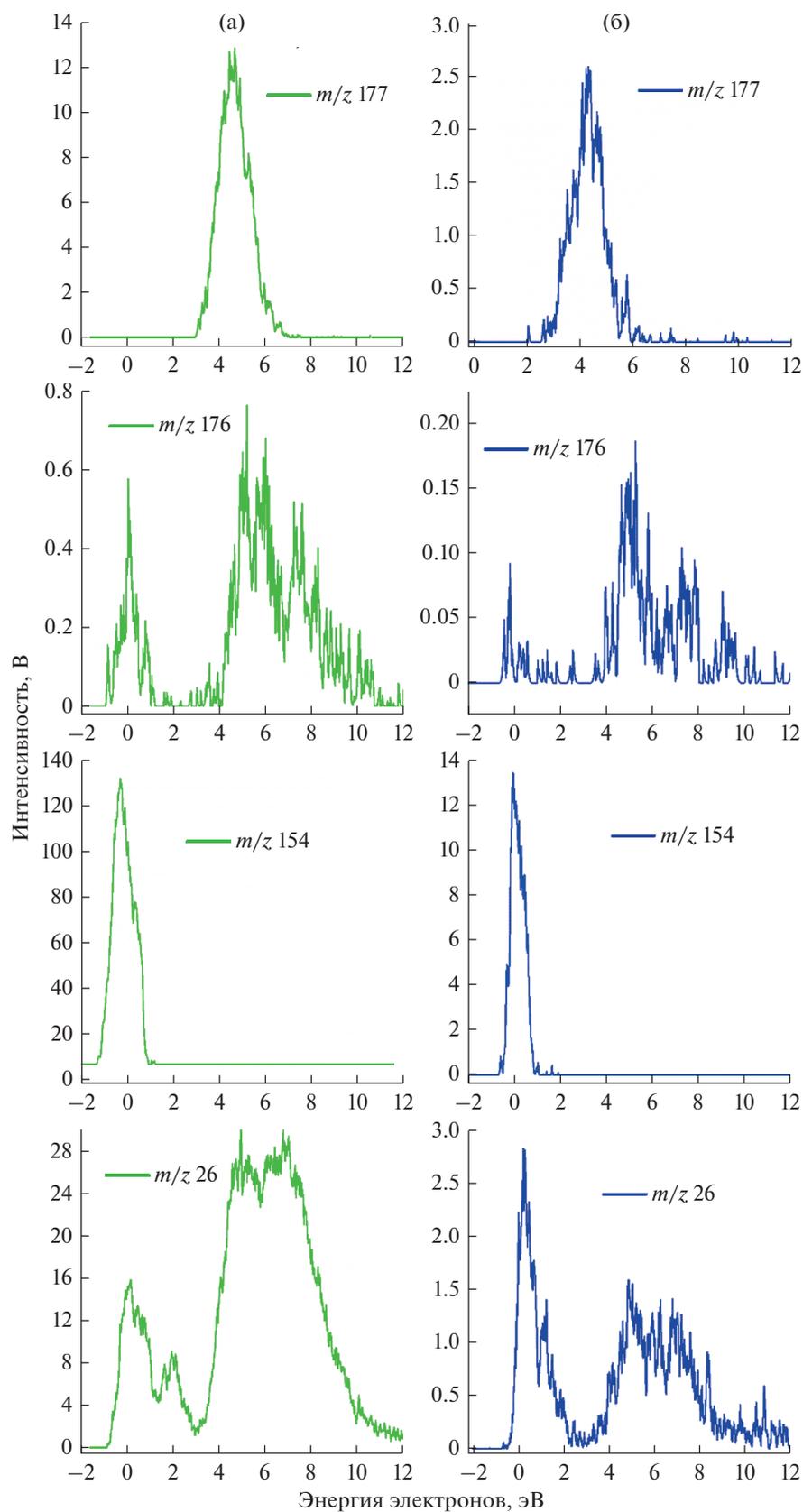


Рис. 2. Зависимость эффективного выхода отрицательных ионов 7,7,8,8-тетрацианохинодимерана ($C_{12}H_4N_4$) от энергии ионизирующих электронов при потенциале $\phi = 0$ (а) и $\phi = -3.5$ В (б) на энергетическом фильтре.

ной времени ЭМУ ($\tau_{\text{ЭМУ}}$): электрометрического усилителя (масс-спектрометры серии МИ-1201 укомплектованы ЭМУ, $\tau_{\text{ЭМУ}}$ которых можно изменять в пределах от $\tau_{\text{ЭМУ}} = 0.6$ до 1.0 с [13]). Кроме этого, за редким исключением, малое сечение захвата $\sigma_3 \leq 10^{-14}$ см² электронов молекулами затрудняет проводить исследования без применения вторичного электронного умножителя (ВЭУ) с необходимостью реверсивного подключения его к источнику питания – вход ВЭУ заземляется, коллектор под высоким потенциалом. Такая схема включения ВЭУ небезопасна, требует двойного экранирования для защиты измерительной цепи от наводок и токов утечки, применения устройства сопряжения ЭМУ с модулем КАМАК [21]. Однако реализация именно этой схемы включения ВЭУ, позволяющая достигнуть почти одинаковой чувствительности детектора к заряженным и нейтральным частицам ($k_1 \approx k_2$, где k_1 и k_2 – коэффициенты вторичной эмиссии умножителя при попадании на первый диод N^- – заряженных и N^0 – нейтральных частиц соответственно), как частицам с одной и той же кинетической энергией [22]. Равенство коэффициентов k_1 и k_2 обеспечивает корректное измерение τ_a ОИ относительно автоотщепления избыточного электрона.

Алгоритм процедуры записи масс-спектра ОИ в указанном диапазоне массовых чисел m/z в целом такой же, как и для положительных ионов [13]. Однако, поскольку масс-спектр ОИ диссоциативного захвата электронов молекулами фактически является суммой нескольких масс-спектров в соответствии с числом резонансных пиков образования ионов $^aM^-$ исследуемого вещества, поэтому с целью сокращения времени записи многомерный масс-спектр записывается в один прием. При таком режиме записи каждому значению величины диспергирующего магнитного поля в рабочей части камеры анализатора на ионном пике соответствует точка, полученная как результат сканирования ионизирующих электронов по энергии от $\epsilon_{\text{эл}} = 0$ до 14 эВ. Таким образом, ионные пики масс-спектра на шкале массовых чисел представляют собой кривые полного ионного тока, являющиеся основанием для записи в режиме *off-line* КЭВ, при интерпретации которых определяются энергия резонанса и его интенсивность (либо резонансов и интенсивностей, если на КЭВ их несколько, например, КЭВ ионов TCNQ⁻, рис. 1).

Диапазон $\Delta m/z$ записи масс-спектра, время дискретизации на один квант цифро-аналогового преобразователя и количество точек дискретизации на ионный пик задаются оператором через таблицу, отображающуюся в окне программы. Рабочие и тестирующие программы отображаются пиктограммами в отдельном поле.

ИЗМЕРЕНИЯ И ИХ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ

Оба вида записи масс-спектров отрицательных ионов TCNQ в целом согласуются с данными работ [6, 17, 23–25], но в то же время имеются и отличия. Во-первых, использование ИИ с более высокой светосилой позволило зарегистрировать низкоинтенсивные, неизвестные ранее ФОИ с m/z^* 202, 190, 180, 176, 166, 155, 152, 151, 150, 137, 102, 100, 90, 89, 76, 75, 74 и 64. Причем КЭВ некоторых ФОИ, из вновь зафиксированных, имеют ярко выраженную особенность: для них регистрируется как максимум выхода ионов при характерных для TCNQ энергиях $\epsilon_{\text{эл}} \sim 4$ эВ, так и добавочный максимум при $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ эВ. К такому относятся ионы с m/z^* 190, 180, 166, 137 и 100. И, во-вторых, еще большие отличия наблюдаются при записи масс-спектра TCNQ с установкой в ИИ энергетического фильтра. И эти отличия ясно видны несмотря на значительную потерю светосилы источника и при потенциале $\phi = 0$ В на фильтре. В этом случае на КЭВ еще нескольких ФОИ наблюдаются максимумы выхода ионов при $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ эВ, которых нет при записи масс-спектра классическим способом, т.е. без энергетического фильтра. Это – ионы с m/z^* 203, 202, 153, 152, 151, 150, 140, 114 и 26. Из них ионы с m/z 203, 154, 150 и 26 были зарегистрированы ранее во всех работах [6, 17, 22–25], но без резонанса при $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ эВ.

Картина существенно изменяется при выставлении на энергетическом фильтре потенциала $\phi = -3.5$ В с целью отделения поверхностных ионов от объемных, рис. 16, 26. Выбор такой величины потенциала определялся оптимальной настройкой ионной оптики ИИ, при которой наблюдался максимум эффективного выхода ионов при характерном для ионов TCNQ значении величины энергии электронов $\epsilon_{\text{эл}} \geq 4$ эВ. Как видно из рисунков, при потенциале $\phi = -3.5$ В на фильтре форма КЭВ в области $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ эВ на шкале энергии ионизирующих электронов существенно изменяется для всех ФОИ, подтверждая тем самым протекание процесса диссоциации на поверхности КИ. Особенно наглядно это проявляется для ФОИ с m/z^* 202, 176. Наблюдаемые же низкоинтенсивные максимумы выхода ионов при столь большой величине задерживающего потенциала $\phi = -3.5$ В на фильтре, по-видимому, обусловлены некоторой неопределенностью в величине потенциала задержки, связанной с тем, что ячейка сетки энергетического фильтра не является строго эквипотенциальной поверхностью. Расчет показывает, что эта неопределенность не превышает 10%. А также возможно сказывается еще и недостаточное расстояние между вытягивающим электродом и энергетическим фильтром (~ 1 мм, техническая характеристика ИИ). В связи с этим ионы $^aM^-$ (m/z 204) могут достигать сетки энергетического фильтра, в области ячеек которой воз-

можно прохождение процесса диссоциации, как на поверхности крышке КИ, и затем регистрироваться, как ФОИ, но с меньшим значением величины m/z . Вероятность такого процесса реальна, поскольку на поверхности крышки КИ (в особенности в области выходной щели) может не оказаться вакантных мест для ионов ${}^a\text{M}^-$, которые могли бы адсорбироваться, ввиду большого значения величины эффективного выхода ионов с m/z 204, рис. 16, 26.

Возможность образования ионов в области $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ эВ на шкале энергии ионизирующих электронов рассмотрим на примере реакции $\text{TCNQ}^- \rightarrow [({}^a\text{M}-\text{H})^* + e^-] + \text{H} \rightarrow ({}^a\text{M}-\text{H})^- + \text{H}$, протекающей на поверхности КИ, рис. 16. Минимальная энергия, необходимая для протекания этой реакции равна $\epsilon_{\text{эл}} = 1.6$ эВ, если принять $E_A(\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4)$ равной 2.8 эВ [26], а энергию разрыва связи $D(\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_4-\text{H}) = 4.4$ эВ [27] как для молекулы бензола, поскольку TCNQ содержит такое же ароматическое ядро. При адсорбции ионов ${}^a\text{M}^-$ на поверхности КИ значение величины, на которую уменьшится энергия реакции, составит $\Delta W_{\text{к}} \approx 1.7$ эВ, вычисленная по выражению, приведенном в справочнике М. Кноля (М. Knoll) [28]:

$$\Delta W_{\text{к}} = 3.8 \times 10^{-4} \sqrt{E}, \quad (1)$$

где $E(\text{В/см})$ – напряженность электрического поля, возникающая между ионом ${}^a\text{M}^-$ и зеркально расположенным относительно поверхности крышки КИ (материал КИ – молибден) мнимого положительного заряда. Величина напряженности электрического поля, изменяющегося с расстоянием d_s между ионом и металлической поверхностью по закону $E = 2e/4\pi\epsilon_0\epsilon d_s^2 = e/2\pi\epsilon_0\epsilon d_s^2$, и если d_s выражено в ангстремах, будет вычисляться [5]:

$$E = 2.88 \times 10^9 / d_s^2, \quad (2)$$

где $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл – элементарный электрический заряд; $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость среды ($\epsilon = 1.0$ – в вакууме).

Принимая во внимание, что на расстоянии $d_s \approx (5-10)$ Å иона от металла происходит процесс нейтрализации с образованием молекулы в основном или возбужденном состоянии [5]; величина $d_s \sim 12$ Å будет соответствовать верхней границе действия силы зеркального изображения. Применительно к нашей реакции, вычисленная для этой величины энергия $\Delta W_{\text{к}} \approx 1.7$ эВ превышает (на ~ 0.1 эВ) минимальную энергию $\epsilon_{\text{эл}} = 1.6$ эВ для которой на кривой ионизации наблюдается максимум эффективного выхода ионов $({}^a\text{M}-\text{H})^-$ при $\epsilon_{\text{эл}} = 0$ эВ.

Диссоциация ионов ${}^a\text{M}^-$ с большей вероятностью будет проходить на поверхности выходной щели крышки КИ, периметр которой не покры-

вается сажей. (В нашем случае толщина сажи ~ 20 мкм оценивалась по микрофотографии, полученной на сканирующем электронном микроскопе VEGA 35BH в режиме вторичных электронов.) А также, не исключается вероятность диссоциации ионов ${}^a\text{M}^-$, адсорбированных в промежутках между частицами шарообразной формы, из которых состоит сажа.

С большой вероятностью можно утверждать, что резонансы на КЭВ и других ФОИ с максимумом эффективного выхода $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ эВ образуются по механизму, подобному реакции $\text{TCNQ}^- \rightarrow [({}^a\text{M}-\text{H})^* + e^-] + \text{H} \rightarrow ({}^a\text{M}-\text{H})^- + \text{H}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В масс-спектре ионов TCNQ^- , полученного при установке энергетического фильтра в ИИ масс-спектрометра, на КЭВ фрагментных ионов наблюдаются резонансы с максимумом выхода в области энергии $\epsilon_{\text{эл}} \approx 0$ эВ ионизирующих электронов. Особенность образования этих ионов заключается в том, что резонансы на КЭВ в этой области энергий отображают диссоциацию ионов TCNQ^- на поверхности крышки КИ. Эти ионы представляют собой некоторую часть объемных ионов TCNQ^- , образующихся первоначально в газовой фазе при $\epsilon_{\text{эл}} = 0-3$ эВ с достаточно большими относительно автоотщепления избыточного электрона временами жизни, $\tau_a(\text{TCNQ}^-) \approx (330-4.8) \times 10^2$ мкс [29]. Измеренная авторами величина $\tau_a(\text{TCNQ}^-)$ более чем на порядок превышает время, необходимое для достижения и стенок, и крышки КИ с последующей диссоциацией на них. В то же время, и ФОИ, изначально образовавшиеся в газовой фазе, могут достигать поверхности КИ, в силу того, что, за редким исключением, они характеризуются “бесконечно большим” временем жизни ($\tau_a = \infty$). Можно предположить, что адсорбция таких ФОИ внесет погрешность в величины относительных интенсивностей ионов спектра. Этот эффект явно проявляется в падении интенсивности резонансных пиков при использовании энергетического фильтра, рис. 16, 26. Энергетический фильтр в настоящей работе был использован для выявления процессов, происходящих на поверхности, так как он исключает возможность влиться ионом ${}^a\text{M}^-$, десорбированным с кинетической энергией kT в поток объемных. Это приводит к изменениям в указанных процессах и, соответственно, к возможности выявления таковых изменений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукин В.Г., Хвостенко О.Г. // УФН. 2017. Т. 198. № 9. С. 981.

2. *Lukin V.G., Khvostenko O.G., Tuimedov G.M.* // Int. J. Mass Spectrom. 2016. V. 399–400. P. 17. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.02.005>
3. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Туймедов Г.М.* // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 4. С. 96.
4. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г., Туймедов Г.М.* // ЖТФ. 2017. Т. 87. № 7. С. 982. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.07.44666.1786>
5. *Гапонов В.И.* Электроника (часть I физические основы). М.: Физматгиз, 1960.
6. *Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.F., Kotolov A.S.* // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. № 34. P. 6810. <https://doi.org/10.1021/jp505841c>
7. *Мазур Д.М., Зименс М.Е., Латкин Т.Б. и др.* // Масс-спектрометрия. 2019. Т. 16. № 3. С. 214. <https://doi.org/10.25703/MS.2019.16.35>
8. *Лукин В.Г., Туймедов Г.М.* // ПТЭ. 2019. № 1. С. 1. <https://doi.org/10.1134/S0032816219010178>
9. *Лукин В.Г., Хвостенко О.Г.* // УФН. 2020. Т. 190. № 5. С. 525. <https://doi.org/10.3367/UFN.2019.07.038615>
10. *Хвостенко В.И.* Масс-спектрометрия отрицательных ионов в органической химии. М.: Наука, 1981.
11. *Илленбергер Е., Смирнов Б.М.* // УФН. Т. 168. Вып. 7. С. 731.
12. *Shultz G.J.* // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. № 3. P. 423.
13. *Christophorou L.G.* // Electron-Molecule Interactions and their Applications. Orlando: Academic Press, 1984.
14. Техническое описание и инструкция по эксплуатации масс-спектрометра МИ-1201В. Сумы: Производственное объединение “Электрон”, 1981.
15. *Трохов С.Е.* // ПТЭ. 1975. № 3. С. 255.
16. *Лукин В.Г., Туймедов Г.М.* // ПТЭ. 2013. № 5. С. 77. <https://doi.org/10.7868/S0032816213050066>
17. *Хатымова Л.З., Лукин В.Г., Туймедов Г.М., Хвостенко О.Г.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 1. С. 45. <https://doi.org/10.1134/S0023119319010054>
18. *Мазунов В.И., Хвостенко В.И., Фалько В.С.* // ПТЭ. 1985. № 4. С. 170.
19. *Полукаров А.Д., Горемыкин А.М., Елькин Ю.Н., Воинов В.Г., Васильев Б.К.* // ПТЭ. 1998. № 2. С. 142.
20. *Лукин В.Г., Фалько В.С., Вязовкин Д.Е.* // Журн. Автометрия; Новосибирск: “Наука”, Сибирское отделение АН СССР. 1992. № 1. С. 111.
21. *Лукин В.Г., Воробьев А.С., Ломакин Г.С.* // ПТЭ. 2009. № 4. С. 121.
22. *Compton R.N., Cooper C.D.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 10. P. 4325. <https://doi.org/10.1063/1.433743>
23. *Khvostenko O.G., Kinzyabulov R.R., Khatymova L.Z., Tseplin E.E.* // J. Phys. Chem. A. 2017. V. 121. P. 7349. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b05623>
24. *Khvostenko O.G., Khatymova L.Z., Lukin V.G. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2018. V. 711. P. 81. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.09.032>
25. *Хвостенко О.Г., Хатымова Л.З., Лукин В.Г.* // Известия РАН, сер. физ. 2020. Т. 84. № 5. С. 667. <https://doi.org/10.31857/S0367676520050166>
26. *Klots C.E., Compton R.N., Raaen V.F.* // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1177.
27. *Веденев В.И., Гурвич Л.В., Кондратьев В.Н. и др.* Энергия разрыва связей. Справочник, М.: АН СССР, 1962.
28. *Кноль М., Эйхмейер. И.* Техническая электроника (Т. II. Электронные приборы, пер. с нем. Ф.И. Лисовского). М.: Энергия, 1971.
29. *Хвостенко О.Г., Хатымова Л.З., Лукин В.Г., Цеплин Е.Е., Туймедов Г.М.* // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 35. № 8. С. 9.