

УДК 539.27

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАССЕЙЯНИЯ НА ОСТАТОЧНОМ ГАЗЕ  
В ЭЛЕКТРОНОГРАФИЧЕСКОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ**© 2007 Ю.И. Тарасов<sup>1\*</sup>, И.В. Кочиков<sup>2</sup>, Д.М. Ковтун<sup>1</sup><sup>1</sup>Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва<sup>2</sup>НИВЦ МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Статья поступила 15 июня 2006 г.

С доработки — 23 октября 2006 г.

Проведено моделирование рассеяния на столбе остаточного газа в колонне электронографа. Результаты сравнения с экспериментальными данными показывают, что именно этот вид рассеяния может вносить основной вклад в посторонний сигнал, неизбежно присутствующий в регистрируемой дифракционной картине. Даны практические рекомендации по совершенствованию конструкции электронографов.

**Ключевые слова:** газовая электронография, постороннее рассеяние, систематические ошибки, конструкция электронографа.

**ВВЕДЕНИЕ**

Газовая электронография относится к интегральным физическим методам структурной химии. Это означает, во-первых, что для исследования строения молекулы мы должны зарегистрировать дифракционную картину в довольно широком диапазоне углов рассеяния. Во-вторых, что сигнал, принимаемый каждой точкой регистрирующей системы (в простейшем случае — фотопластинки), является суперпозицией дифракционных картин от всех компонентов, присутствующих в существенном количестве в парах исследуемого препарата при температуре эксперимента, рассеяния первичного пучка электронов на всем пути от газовой мишени до электронной ловушки, а также некоторого рассеяния на элементах конструкции.

Целью настоящей статьи является теоретическое рассмотрение вопроса о вкладе рассеяния на остаточном газе в колонне электронографа в регистрируемый сигнал в условиях реального эксперимента, а также выработка практических рекомендаций по совершенствованию конструкции электронографов. В связи с тем, что в последние годы объектами структурного анализа становятся все более сложные соединения, и что благодаря успехам квантовой химии для исследования даже относительно простых соединений применяются все более развитые модели внутримолекулярной динамики, вопрос качества экспериментального материала и его первичной обработки приобретает особую важность.

**МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАССЕЙЯНИЯ НА ОСТАТОЧНОМ ГАЗЕ**

Предметом моделирования будет та составляющая регистрируемой в электронографическом эксперименте интенсивности рассеяния электронов, которая происходит от дифракции электронов на столбе остаточного газа в колонне электронографа.

Дифракция электронов на "точечной" области рассеяния задается формулой

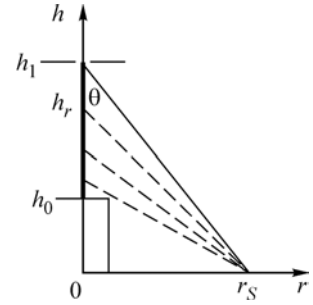
$$d\sigma = I(s)d\Omega,$$

где  $d\sigma$  — дифференциальное сечение рассеяния электронов;  $I(s)$  — интенсивность рассеяния на молекулярном газе;  $d\Omega$  — телесный угол; параметр рассеяния  $s$  вычисляется по формуле

---

\* E-mail: tarasov@phys.chem.msu.ru

Рис. 1. Рассеяние электронов на мишени (высота  $h_1$ ) и на остаточном газе ( $h_r$ , от мишени до ловушки первичного пучка,  $h_0$ )



$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ . Для телесного угла имеем выражение  $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ ,

где  $\theta$  — угол рассеяния электронов. На практике измеряется величина, пропорциональная числу электронов, попавших в единичную площадку на фотопластинке за время экспозиции.

Рассмотрим схему традиционного электронографического эксперимента (рис. 1). Мишень (поток исследуемых молекул) находится на высоте  $h_1$  от фотопластинки. В то же время первичный пучок электронов (вторичное рассеяние принимать во внимание не будем в виду его очевидной малости) рассеивается и на столбе остаточного газа, на высотах от  $h_0$  до  $h_1$  (электроны, рассеянные выше мишени, отсекаются диафрагмой).

Пусть  $h_r$  — расстояние от точки рассеяния до фотопластинки;  $r$  — расстояние на пластинке от центра электронного пучка. Если перейти к более удобным переменным,

$$\theta(r, h) = \arctg(r/h) \quad \text{и} \quad s(r, h) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta(r, h)}{2},$$

то плотность электронов, рассеянных в каждой точке столба, на единицу площади фотопластинки составит

$$\frac{dN}{dS}(r) = \frac{NI(s) \sin \theta d\theta d\varphi}{r dr d\varphi} = \frac{NI(s) \sin \theta d\theta}{h^2 \operatorname{tg} \theta d\theta / \cos^2 \theta} = \frac{NI(s)}{h^2} \cos^3 \theta.$$

Предположим, что плотность остаточного газа на пространстве от  $h_0$  до  $h_1$  (по высоте) постоянна и что за время эксперимента на всем столбе остаточного газа рассеивается  $N$  электронов, так что на единице длины столба рассеивается  $n = N/(h_1 - h_0)$  электронов. Просуммируем вклад в рассеяние от каждого отрезка величиной  $dh$ , находящегося на высоте  $h$ ; в результате получим

$$\frac{dN}{dS}(r) = n \int_{h_0}^{h_1} \frac{I(s(r, h))}{h^2} \cos^3 \theta(r, h) dh. \tag{1}$$

Учтем, что проекция секторного устройства на фотопластинку зависит от положения точки освещения (в нашем случае — от положения точки рассеяния электронов). Эта проекция увеличивается по отношению к геометрическим размерам самого сектора в пропорции  $h/(h-d)$ , если сектор находится на расстоянии  $d$  от фотопластинки, и рассматривается рассеяние от области, расположенной на высоте  $h$ . Будем считать, что функция раскрытия лепестка сектора на расстоянии  $r_s$  от его центра (имеются в виду физические координаты на секторе),  $f(r_s)$ , нам известна [ 1 ]. Луч, идущий с высоты  $h$  и падающий на фотопластинку в точке  $r$ , пересекает

вращающийся сектор в точках окружности радиуса  $r_s = r \frac{h-d}{h}$ , так что для такого луча действ-

ствующее значение секторной функции будет определяться как  $f\left(\frac{r(h-d)}{h}\right)$ . С учетом влияния

сектора для интенсивности рассеяния с высоты  $h$  получим выражение

$$\frac{dN}{dS}(r) = NI(s(r, h)) \frac{\cos^3 \theta(r, h)}{h^2} f\left(\frac{r(h-d)}{h}\right),$$

а вместо интегральной формулы (1)

$$\frac{dN}{dS}(r) = n \int_{h_0}^{h_1} I(s(r, h)) \frac{\cos^3 \theta(r, h)}{h^2} f\left(\frac{r(h-d)}{h}\right) dh. \tag{2}$$

Формула, аналогичная (2), была выведена в [ 2 ] и использована в [ 3 ] для моделирования влияния рассеяния на остаточном газе на результаты структурного анализа. В работе [ 3 ], одна-

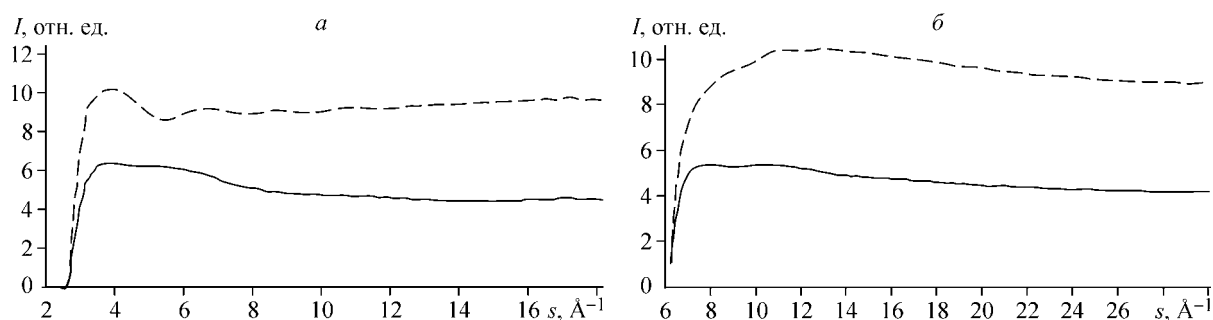


Рис. 2. Моделирование рассеяния электронов на столбе остаточного газа, состоящего из атмосферной смеси кислорода и азота (сплошная линия) и  $\text{CCl}_4$  (штриховая), в колонне электронографа (расстояние сопло—пластинка равно: *a* — 362,28 мм, *б* — 193,94 мм)

ко, моделировали рассеяние на атомарном газе и не учитывали конечные размеры электронной ловушки. Отметим, что значительная часть излучения, рассеянного на столбе остаточного газа, особенно на его нижней части, ближайшей к ловушке, перекрывается ею и не достигает зоны регистрации, что существенно сказывается на окончательном виде интенсивности рассеяния электронов на остаточном газе. Частично это "перекрытое" вторичное излучение рассеивается на краях электронной ловушки, что вносит в дифракционную картину дополнительные искажения, трудно поддающиеся анализу.

В более точной схеме учета постороннего рассеяния должны быть учтены конечные размеры электронной ловушки. В соответствии с этим, в интеграле (2) из области интегрирования необходимо исключить излучение от затененного нижнего участка столба так, что нижний предел интегрирования будет зависеть от положения точки регистрации и составит  $h_0(r) = h_0 \frac{r}{r - R_c}$ ,

где  $R_c$  — радиус ловушки.

Для численного расчета примем условия реального электронографа ЭГ-100М из лаборатории электронографии Химического факультета МГУ. Рассмотрим дифракционные картины в обеих применяемых конфигурациях электронографа, с расстоянием сопло—пластинка, равным  $h_1 = 362,28$  и  $193,94$  мм соответственно; длину волны  $\lambda$  примем равной  $0,050 \text{ \AA}$ . Высота расположения сектора над фотопластинкой может быть получена путем сравнения физических размеров сектора и его проекции; измерения дали  $3,4$  мм. Высоту расположения верхнего края ловушки примем равной  $63$  мм, радиус ловушки может быть определен по тени, которую она отбрасывает на фотопластинку.

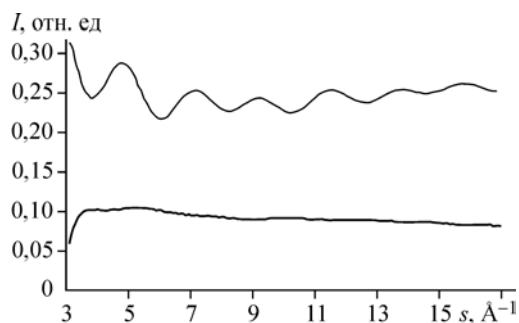
Предположительно, остаточный газ в колонне электронографа объясняется натеканием через уплотнения конструкции и состоит из атмосферной смеси азота и кислорода. Исследуемые препараты обычно менее летучи, причем значительная часть напуска улавливается специальной криогенной ловушкой. Тем не менее, они тоже могут вносить вклад в состав приборного вакуума.

Результаты моделирования интенсивности постороннего рассеяния с учетом секторного устройства и тени от электронной ловушки представлены на рис. 2. Обращают на себя внимание три обстоятельства.

Во-первых, влияние электронной ловушки сказывается на нерегулярном поведении кривой в области малых углов рассеяния, что затрудняет адекватное проведение линии фона при расшифровке реальных экспериментальных данных.

Во-вторых, заметно наличие осцилляций, являющихся усредненным проявлением молекулярной составляющей интенсивности рассеяния на остаточном газе. При существенной величине вклада постороннего рассеяния в регистрируемый сигнал (а именно так и происходит в действительности, см. [1]) эти осцилляции приводят к систематическому вкладу в разностную кривую экспериментальной и подгоночной интенсивностей. Систематическое же рассо-

Рис. 3. Постороннее рассеяние, выделенное из экспериментов по дифракции электронов на молекулах газового стандарта  $\text{CCl}_4$  (расстояние сопло—пластинка равно 362,28 мм)



гласование между теорией и экспериментом в зависимости от строения исследуемого соединения может приводить к неконтролируемому сдвигу определяемых структурных параметров. Рассмотрению этого эффекта будет посвящена отдельная статья. Особенно сильное влияние может быть оказано на наиболее интересные, но слабо проявляемые в дифракционной картине эффекты внутримолекулярной динамики нежестких и высоковозбужденных молекул.

И, наконец, из рис. 2 видно, что форма интенсивности рассеяния на "посторонних" молекулах  $\text{CCl}_4$  существенно различается для длинного и короткого расстояний сопло—пластинка.

#### СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ РЕЗУЛЬТАТАМИ ПО ВЫДЕЛЕНИЮ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОСТОРОННЕГО РАССЕЙНИЯ

Попытки экспериментального выделения постороннего рассеяния ранее предпринимались в ряде лабораторий (см., например, [ 4, 5 ]). Разработанная нами методика разделения полезного сигнала и постороннего рассеяния, а также полученные экспериментальные результаты изложены в [ 1 ]. Такое разделение возможно осуществить на веществах с известной структурой (или, по крайней мере, для них должны быть известны квантовохимические силовые поля), в частности — на стандартах, используемых для калибровки длины волны.

На рис. 3 показано выделенное нами постороннее рассеяние при использовании газового стандарта  $\text{CCl}_4$ . Сравнение рассчитанных результатов (см. рис. 2) с экспериментально определенными кривыми (см. рис. 3) показывает их несомненное качественное сходство. В настоящее время не представляется возможным делать какие-либо количественные заключения относительно параметров постороннего рассеяния, поскольку, с одной стороны, ограничена точность моделирования (интенсивность рассеяния на остаточном газе при малых значениях параметра  $s$  очень чувствительна к положению электронной ловушки и форме сектора, не учтена вторичная дифракция рассеянных электронов на краях электронной ловушки и сектора). С другой стороны, ограничена и точность выделения посторонней составляющей из полной экспериментальной интенсивности.

В состав посторонней части сигнала может входить, помимо рассеяния на остаточном газе, и прочая засветка, возможно, вовсе не связанная с электронной дифракцией. Конечный размер области "полезного" рассеяния также приводит к некоторому размытию регистрируемой дифракционной картины. Тем не менее, существенную (скорее всего — большую) часть засветки в проведенных экспериментах составляет вклад от рассеяния именно на столбе остаточного газа.

Отметим, что в остаточном газе характерное для атмосферы соотношение азота и кислорода может и не соблюдаться. Известно также, что при создании вакуума при помощи таких средств, как диффузионные (пароструйные), гетероионные, магниторазрядные, криогенные насосы одним из компонентов остаточного газа является аргон, причем в существенных количествах. Однако учет этих обоих обстоятельств не приводит к качественному изменению результатов и сделанных выводов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты заставляют по-новому взглянуть на известные проблемы качества откачки вакуума в колонне электронографа и улавливания первичного пучка электронов, не претерпевших рассеяния на мишени, и убедительно свидетельствуют о необходимости первоочередных мер по минимизации постороннего рассеяния на остаточном газе. Особую актуаль-

ность проблема постороннего рассеяния приобретает в электронографических исследованиях внутренней динамики нежестких и высоковозбужденных молекул [ 6 ], представляющих наибольший интерес в настоящее время.

В качестве практической рекомендации по совершенствованию электронографов можно предложить установку дополнительных вакуумных насосов, минимизацию натекания в колонну за счет повышения качества вакуумных уплотнений, а также изменение конструкции электронной ловушки. Можно порекомендовать придать ей конусообразную форму с утолщением в области торможения пучка электронов и уменьшением ее диаметра в верхней части, сделать стенки ее верхнего края более тонкими и приблизить его к соплу испарителя.

Авторы выражают признательность д.х.н. Г.В. Гиричеву (ИГХТУ) и д.х.н. А.А. Ищенко (МГАТХТ) за полезные обсуждения и ценные замечания.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований 05-03-33034.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасов Ю.И., Кочиков И.В., Ковтун Д.М., Рыков А.Н. // Журн. структур. химии. – (в печати).
2. Анашкин М.Г., Чаговец А.М. // Там же. – 1979. – **20**, № 4. – С. 582 – 586.
3. Гиричев Г.В., Костюшин Д.А. // Там же. – 1992. – **33**, № 5. – С. 55 – 62.
4. Gundersen S., Strand T.G. // J. Appl. Crystallogr. – 1996. – **29**. – P. 638 – 645.
5. Gundersen S., Strand T.G., Volden H.V. The Norwegian electron diffraction group. Annual report 1996. – Oslo, 1997. – P. 13 – 20.
6. Ewbank J.D., Schafer L., Ischenko A.A. // J. Mol. Struct. – 2000. – **524**. – P. 1 – 49.