

В.Н. Купреев, И.М. Жарский,  
канд.хим.наук, Г.Е. Слепнев,  
канд.хим.наук

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕКОНСТРУИРОВАННОГО ЭЛЕКТРОНОГРАФА ЭГ-100А ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР

Одним из наиболее эффективных методов изучения строения молекул в газовой фазе является электронография, которая позволяет изучать структуру вещества в газообразном состоянии по дифракционной картине рассеяния быстрых электронов на молекулах исследуемого вещества. Отечественная промышленность выпускает универсальные электронографы [1,7]. Однако как и другие приборы широкого назначения, они не отвечают требованиям конкретного эксперимента. Это обусловило необходимость разработки ряда экспериментальных конструкций [2,3]

Конструкция электронографа, предназначенного для исследования строения молекул в газовой фазе, должна удовлетворять ряду специфических требований. Прежде всего — это наличие вакуумной системы высокой производительности, достаточной для обеспечения устойчивой работы осветительной системы при подаче в дифракционную камеру пара исследуемого вещества. Кроме того, прибор должен быть снабжен секторным устройством и приспособлением для получения в вакууме устойчивой струи пара исследуемого вещества. Необходима также повышенная стабильность питающей схемы, так как съемки с применением секторного устройства, изменяющего экспозицию фотопластины по заданному закону от центра к краям, требуют длительных выдержек (порядка нескольких минут).

Исследования при высоких температурах, когда свечение деталей испарителя достаточно интенсивно, связаны с разработкой различных методик для фотографической регистрации и визуального наблюдения дифракционной картины на фоне сильного светового излучения. Для достижения и поддержания высоких температур ампулы испарителя необходимы мощные нагреватели того или иного типа [4,5]. В связи с этим возникает необходимость компенсации возмущающего действия электромагнитных полей нагревателя на электронный луч.

С учетом опыта работы по реконструкции электронографов [2,3] нами был спроектирован, изготовлен и установлен на серийном

приборе ЭГ-100А высоковакуумный шлюз, позволяющий создать отдельный вакуум в электронной пушке и дифракционной камере. Для обеспечения высокого вакуума в электронной пушке установлен дополнительный диффузионный насос ЦВЛ-100, что позволяет производить смену фотомагазина и испарителя, не выключая электронного луча, и тем самым повышая стабильность энергии электронов. Кроме того, детали пушки все время находятся в вакууме. Это исключает возможность загрязнения в период поступления атмосферного воздуха, что значительно увеличивает надежность и долговечность работы электронной пушки.

При впуске в колонну электронографа через фильтр, наполненный селикагелем (которым снабжен серийный прибор), воздух не успевает полностью очиститься от влаги, а очистку от пыли, находящейся в воздухе помещения, фильтр такого типа вообще не обеспечивает. Присутствие влаги вызывает усиленную коррозию деталей, а диэлектрические пылинки, оседая на деталях дифракционной камеры, искажают дифракционную картину.

Для исключения подобных эффектов при заполнении колонны электронографа мы используем газообразный азот, полученный испарением сжиженного азота. Регулировка тока газа осуществляется электрическим нагревателем переменной мощности, введенным в сосуд Дьюара.

Для обеспечения минимального расстояния между сектором и экспонируемой фотопластинкой фотокамера была подвергнута серьезной реконструкции. Посадочное гнездо проекционного тубуса на крышке фотокамеры смещено к переднему краю. Шторки фотомагазина удалены. Защита фотопластинок от засветки осуществляется самой крышкой фотокамеры. Отсутствие шторок позволяет уменьшить расстояние сектор - фотопластинка до  $1,5 \div 2$  мм. Секторное устройство имеет центральную стойку с запрессованными шариковыми подшипниками с наружным диаметром 10 мм. Привод осуществляется резиновым пассиком. Чтобы избежать накопления заряда, пассик закрыт металлическим кожухом. Лепесток сектора максимального радиуса 70 мм изготовлен из дюралюминия. В центре сектора вставлена диафрагма с диаметром коллимирующего отверстия 0,2 мм. В ходе экспозиции нерассеянный луч запирается ловушкой, держатель которой крепится на оси. При повороте эксцентрика ловушка отводится в сторону, освобождая отверстие в диафрагме, замыкается на корпус через сопротивление 2 мом. Измерение

падения напряжения на сопротивлении позволяет определить величину тока нерассеянного электронного луча. В дне фотокамеры прорезано смотровое окно, на котором размещается флюоресцирующий экран. Для отделения световой составляющей он покрывается тонким слоем графита (мелкодисперсная сажа). Призма или зеркало расположены под углом  $45^\circ$ , обеспечивая достаточно удобную юстировку луча относительно центра сектора и визуальное наблюдение за дифракционной картиной. Для юстировки сопла ампулы испарителя относительно электронного луча имеется второй флюоресцирующий экран, смонтированный на подвижном кронштейне и расположенный над сектором. При вертикальном положении экран выводится из зоны регистрации дифракционной картины.

Важным узлом электронографа для проведения структурных исследований в газовой фазе является испаритель, формирующий устойчивый пучок пара исследуемого вещества. Серийный электронограф ЭГ-100 укомплектован испарителем легколетучих веществ с игольчатым клапаном. Он может быть использован для исследования паров в интервале от комнатной температуры до  $300^\circ\text{C}$ . Основным недостатком испарителя является большая длина паропровода, приводящая к конденсации вещества. Конструктивные усовершенствования испарителя подробно описаны в работах [9,6,8].

Для проведения структурных исследований труднолетучих соединений нами изготовлен высокотемпературный испаритель. Рубашка охлаждения составляет одно целое с заглушкой патрубка дифракционной камеры. Механизм его юстировки аналогичен механизму юстировки испарителя легколетучих веществ серийного прибора. Конструкция рубашки охлаждения позволяет монтировать испарители двух типов: с электронной бомбардировкой [4] и со встроенным плоским нагревателем [5]. Для уменьшения градиента температуры мы применяли два встроенных нагревателя: для обогрева тела ампулы и для обогрева сопла ампулы. Изменяя электрические параметры нагревателей, мы можем получить желаемый температурный градиент. В отдельных случаях это позволяет сдвинуть равновесие в сторону образования необходимого для исследования молекулярного компонента [10].

Измерение расстояния сопло ампулы испарителя — фотопластинка производится при помощи измерительного оптического микроскопа с ценой деления  $0,01$  мм. Микроскоп смонтирован на заглушке патрубка дифракционной камеры и может быть

установлен в любое из трех возможных положений на колонне электронографа. Для предотвращения напыления исследуемого вещества предусмотрена шторка на смотровое окно, которая открывается только на время измерения.

Применение бифиллярных нагревателей в испарителях всех типов не исключает возмущающего влияния на электронный луч. Поэтому в процессе съемки возникает необходимость его юстировки относительно центра сектора. Некоторые авторы разрабатывают устройства механической юстировки секторного устройства относительно электронного луча [8,11]. Мы используем блок электромагнитной юстировки, состоящий из двух взаимоперпендикулярных соленоидов и установленный в резьбовое отверстие для гайки, которая фиксировала полюсный наконечник второй фокусирующей линзы.

Нанесение центра дифракционной картины на экспонируемую фотопластинку и установка экспозиции первоначально осуществлялись при помощи блока юстировочных соленоидов. Однако необходимость использования больших токов (200—300 мА) для запираания луча приводило к довольно быстрому намагничиванию колонны электронографа. В настоящее время мы применяем механический затвор электронного луча, который хорошо зарекомендовал себя в работе.

Эффективность описанных выше усовершенствований была проверена в ходе эксплуатации электронографа. Величина систематической ошибки эксперимента, рассчитанная по методике [12], составляет 0,18%. Эта оценка была подтверждена при исследовании структуры газообразного хлорида цезия и молекулярного иода, выбранных нами в качестве стандартных веществ для температуры 800 и 20°С. Получена хорошая сходимость со спектроскопическими данными [13].

#### В ы в о д ы

1. Сформулированы основные требования, предъявляемые к электронографам для проведения структурных исследований в газовой фазе.

2. Применена независимая система обеспечения высокого вакуума в области электронной пушки и дифракционной камеры.

3. Применен сухой газообразный азот для заполнения колонны электронографа, что улучшило вакуумную гигиену электронографа.

4. Реконструированы фотокамера и секторное устройство. Это позволило уменьшить расстояние сектор — фотопластинка до 1,5÷2 мм.

5. Описана методика измерения величины тока нерассеянного электронного луча и визуального наблюдения дифракционной картины на фоне светового излучения деталей испарителя.

6. Прибор снабжен комплектом испарителей для проведения структурных исследований в интервале 20--2000°C.

7. Для юстировки луча относительно центра сектора использован блок электромагнитной юстировки. Запирание луча осуществляется механическим затвором.

### Л и т е р а т у р а

1. Кушнир Ю.М., Алексеев Н.В., Левкин Н.П. Современные электронографы. - ПТЭ, 1967, № 1, с. 5. 2. Акишин П.А. и др. Электронограф для исследования строения труднолетучих соединений. - ПТЭ, 1958, № 2, с. 70. 3. Иванов А.А. и др. Реконструированный электронограф ЭГ-100 для исследования строения труднолетучих соединений. - ПТЭ, 1974, № 2, с. 270. 4. Левкин Н.В. и др. Высокотемпературные испарители для электронографа ЭГ-100А. - ПТЭ, 1967, № 6, с. 130. 5. Иванов А.А. Высокотемпературные ячейки для испарения труднолетучих соединений. - ПТЭ, 1974, № 2, с. 237. 6. Наумов В.А. Некоторые усовершенствования электронографа ЭГ-100. - ПТЭ, 1965, № 4, с. 246. 7. Зеленцов В.А. Модернизированный электронограф ЭГ-100М. - ПТЭ, 1970, № 2, с. 263. 8. Харгиттай И., Треммел И. Приспособление электронографа Zeiss F4 для исследования строения молекул легколетучих соединений. - ПТЭ, 1968, № 2, с. 206. 9. Фомин Н.В., Алексеев Н.В., Ронова И.А. Усовершенствование испарителя для электронографа ЭГ-100М. - ПТЭ, 1970, № 3, с. 272. 10. Рамбиди Н.Г., Засорин Е.З. Исследование перегрева пара в двойной эффузионной камере для исследования строения мономерных молекул хлоридов алюминия и железа. - "Теплофизика высоких температур", 1964, 2, № 5, с. 705. 11. Харгиттай И., Хернади И., Колонич М. Секторное устройство для электронографа ЭГ-100А. - ПТЭ, 1972, № 1, с. 239. 12. Morino Y., Ukaji T., Ito T. Molecular Structure Determination by Gas Electron Diffraction at High Temperature. 1. Arsenic. - Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, 39, № 1, p. 64. 13. International Tables of selected Constants. 17. Spectroscopic data relative to diatomic molecules. Edit. B. Rosen. Pergamon Press. Oxford-New-York.