

МЕТОД ДОСЛІДЖЕННЯ ЗБУДЖЕНИХ СТАНІВ ДЕСОРБОВАНИХ З МЕТАЛОГІДРИДІВ МОЛЕКУЛ ВОДНЮ

К.О.Зарубіна, Ю.Ф.Шмалько, Е.В.Клочко

Інститут проблем машинобудування ім. А.М.Підгорного НАН України
вул. Д. Пожарського, 2/10, Харків-46, 61046
e-mail: smalko@ipmach.kharkov.ua

Створено метод виявлення тонкої структури експериментальних кривих ефективності іонізації в припущенні максвеллівського розподілу іонізуючих електронів за енергіями, але без безпосереднього виконання перетворення Фур'є. Отримано формальний розв'язок рівняння згортки, що є основою для побудови наближених скінченно-різницевих операторів відновлення тонкої структури залежності перерізу іонізації від енергії іонізуючих електронів. На прикладі оператора Вогта-Паскуаля продемонстровано ефективність запропонованого алгоритму. Показано, що модифікований оператор, на відміну від оператора Вогта-Паскуаля, дозволяє відновлювати залежності від енергії у вигляді δ -функції.

Вступ

При дослідженні кінетики газофазних реакцій визначальною є інформація про енергетичні стани частинок, що реагують [1–3]. Це особливо стосується процесів іонізації газів різноманітними методами, у тому числі термодіємними. Отримана мас-спектрометричним методом крива ефективності іонізації (КЕІ) являє собою залежність струму іонів відповідної маси від енергій іонізуючих частинок (наприклад, електронів).

Метод іонізації електронним ударом дозволяє регулювати енергію іонізуючих електронів з високою точністю в широких межах. Але термокатоди, що звичайно використовуються як джерела електронів у мас-спектрометрах, емітують електрони з розкидом за енергіями близько 0,6 еВ. Це істотно знижує точність та достовірність вимірів у випадках, коли енергія іонізуючих електронів близька до порогу іонізації.

У багатьох випадках прийнятним є виявлення тонкої структури експериментальних КЕІ шляхом їхньої математичної обробки [3, 4]. Це завдання зводиться до

розв'язання інтегрального рівняння вигляду

$$i(v) = \int_0^{\infty} I(u+v)m(u)du, \quad (1)$$

де $i(v)$ – залежність іонного струму, що вимірюється, від енергії іонізуючих електронів v ; $I(u+v)$ – ймовірність іонізації, яка є функцією повної енергії іонізуючих електронів $E = u+v$; $m(u)$ – розподіл іонізуючих електронів за тепловими енергіями u .

Взагалі для розв'язання рівняння цього типу необхідно використовувати теорію перетворення Фур'є та теорему про згортку. У цьому випадку необхідні розрахунки на комп'ютері з використанням обчислювальних методів. Метою даної роботи є розробка методу виявлення тонкої структури експериментальних КЕІ в припущенні максвеллівського розподілу іонізуючих електронів за енергіями, але без безпосереднього виконання перетворення Фур'є. Одним з ефективних алгоритмів формального виключення впливу максвеллівського розподілу електронів за

енергіями на форму спостережуваних КЕІ є застосування до точок цієї кривої тричленного кінцево-різницевого оператора, запропонованого Вогтом і Паскуалем [5]. У цьому випадку результуюча крива зображується у вигляді зваженої знакозмінної суми вихідної кривої та двох таких самих кривих, зміщених на один та два кроки реєстрації у бік збільшення енергії.

Метод розв'язання

Загальний метод розв'язання рівняння (1) полягає у використанні прямого і зворотного перетворення Фур'є, а також теореми про згортку. Застосовуючи пряме перетворення Фур'є:

$$T[f(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-ix} dx \quad (2)$$

до рівняння (1), отримуємо

$$\begin{aligned} T[i(v)] &= \int_{-\infty}^{\infty} i(v)e^{-ivv} dv = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} I(u+v)m(u)du \right\} e^{-ivv} dv = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} m(u)e^{iuv} du \int_{-\infty}^{\infty} I(u+v)e^{-i(u+v)v} d(u+v). \end{aligned}$$

Звідси

$$T[i(v)] = \int_{-\infty}^{\infty} m(u)e^{iuv} du \int_{-\infty}^{\infty} I(E)e^{-iE} dE, \quad (3)$$

де $E = u + v$ – повна енергія іонізуючого електрона.

Використовуючи властивості комплексно спряжених функцій, рівняння (3) можна записати в такому вигляді:

$$T[i(v)] = \overline{T[m(u)]} \cdot T[I(E)], \quad (4)$$

де $\overline{T[m(u)]}$ означає комплексно спряжений Фур'є-образ розподілу електронів за тепловими енергіями.

З рівняння (4), користуючись зворотним перетворенням Фур'є

$$T^{-1}[T(f(x))] = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} T[f(x)]e^{-ix} dx,$$

одержуємо:

$$T[I(E)] = T[i(v)] \cdot T\left[T^{-1}\left(\frac{1}{T[m(u)]}\right)\right]. \quad (5)$$

Уведемо позначення:

$$n(u) = T^{-1}\left(\frac{1}{T[m(u)]}\right). \quad (6)$$

Тоді рівняння (5) набуде вигляду

$$T[I(E)] = T[i(v)] \cdot T[n(u)]. \quad (7)$$

Застосування теореми про згортку

$$T[f_1 * f_2] = T[f_1] * T[f_2]$$

до рівняння (7) дозволяє одержати залежність імовірності іонізації від енергії іонізуючих електронів $I(E)$:

$$T[I(E)] = T[i(v)] * T[n(u)].$$

Однак, у загальному випадку відновлення ймовірності іонізації за її Фур'є-образом пов'язане зі значними математичними труднощами і реально може бути здійснене тільки при використанні розрахунків на комп'ютері методом швидкого перетворення Фур'є.

У припущенні максвеллівського розподілу іонізуючих електронів за тепловими енергіями задача допускає точний аналітичний розв'язок.

Запишемо вигляд перетворення Фур'є максвеллівського розподілу таким чином:

$$T[m(u)] = \int_{-\infty}^{\infty} du \cdot e^{-iuv} \cdot u \cdot e^{-\beta u}, \quad (8)$$

де $\beta = \frac{1}{kT}$, k – константа Больцмана; T – абсолютна температура катода електронної гармати.

Інтегрування (8) дає результат:

$$T[m(u)] = \frac{1}{(\beta + iw)^2}. \quad (9)$$

Звідси отримуємо:

$$\frac{1}{T[m(u)]} = (\beta - iw)^2. \quad (10)$$

Застосовуючи до рівняння (10) зворотне перетворення Фур'є, маємо:

$$n(u) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (\beta - iw)^2 e^{-iwu} dw,$$

звідки:

$$n(u) = \frac{\beta^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iwu} dw - i \frac{\beta}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} w e^{iwu} dw - \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} w^2 e^{iwu} dw. \quad (11)$$

Використовуючи Фур'є-перетворення δ -функції та її похідних

$$\begin{aligned} \delta(u) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iwu} du, \\ \delta'(u) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} i w e^{iwu} du, \\ \delta''(u) &= -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} w^2 e^{iwu} du, \end{aligned}$$

з рівняння (11) отримуємо:

$$n(u) = \beta^2 \left[\delta(u) - \frac{2}{\beta} \delta'(u) + \frac{1}{\beta^2} \delta''(u) \right]. \quad (12)$$

Користуючись рівняннями (7), (12) та теоремою про згортку, отримуємо:

$$\begin{aligned} &\int_{-\infty}^{\infty} n(E-u) i(u) du = \beta^2 \times \\ &\times \int_{-\infty}^{\infty} \left[\delta(E-u) - \frac{2}{\beta} \delta'(E-u) + \frac{1}{\beta^2} \delta''(E-u) \right] i(u) du. \end{aligned}$$

Використовуючи властивість δ -функції:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta^{(n)}(u) i(E-u) du = (-1)^n i^{(n)}(E),$$

приведемо розв'язок рівняння (1) до остаточного вигляду:

$$I(E) = \beta^2 \left(i(E) - \frac{2}{\beta} i'(E) + i''(E) \right). \quad (13)$$

Результати та обговорення

Розглянемо скінченно-різницеву апроксимацію рівняння (13). Представимо похідні від іонного струму за енергіями електронів, що входять у рівняння (13), у вигляді

$$\frac{di}{dE} \approx \frac{i(E + \Delta E) - i(E)}{\Delta E}, \quad (14)$$

$$\frac{d^2i}{dE^2} \approx \frac{i(E) - 2i(E + \Delta E) + i(E + 2\Delta E)}{(\Delta E)^2}. \quad (15)$$

Підставляючи (14) та (15) у вираз (13), маємо:

$$\begin{aligned} I(E) &= \beta^2 \left\{ i(E) - \frac{2}{\beta} \cdot \frac{i(E + \Delta E) - i(E)}{\Delta E} + \frac{1}{\beta^2} \cdot \frac{i(E) - 2i(E + \Delta E) + i(E + 2\Delta E)}{(\Delta E)^2} \right\} = \\ &= \beta^2 \frac{(1 + \beta \Delta E)^2}{(\beta \Delta E)^2} \left\{ i(E) - \frac{2}{1 + \beta \Delta E} i(E + \Delta E) + \frac{1}{(1 + \beta \Delta E)^2} i(E + 2\Delta E) \right\}. \quad (16) \end{aligned}$$

Припускаючи, що $\beta \Delta E \ll 1$ та залишаючи тільки члени, що є лінійними за $\beta \Delta E$, а також враховуючи, що $(1 + \beta \Delta E) \approx e^{\beta \Delta E}$, зведемо вираз (16) до наступного вигляду:

$$I(E) = \frac{e^{2\beta\Delta E}}{(\Delta E)^2} \{i(E) - 2e^{-\beta\Delta E} i(E + \Delta E) + e^{-2\beta\Delta E} i(E + 2\Delta E)\}. \quad (17)$$

Припускаючи ймовірність іонізації $I(E)$ пропорційною до $\delta(E - E_0)$, а також враховуючи вираз для рівняння (1), одержуємо наступний аналітичний вираз для правої частини (1):

$$i(E) = (E_0 - E)e^{-\frac{E_0 - E}{kT}} \theta(E_0 - E). \quad (18)$$

Підставивши цей вираз у рівняння (17), маємо:

$$I(E, \Delta E) = \frac{e^{2\beta\Delta E}}{(\Delta E)^2} \{ (E_0 - E)\theta(E_0 - E) - 2(E_0 - E - \Delta E)\theta(E_0 - E - \Delta E) + (E_0 - E - 2\Delta E)\theta(E_0 - E - 2\Delta E) \} \cdot e^{-\beta(E_0 - E)}. \quad (19)$$

Тричленний скінченно-різницевий оператор (19) відрізняється від оператора запропонованого в роботі Вогта-Паскуаля [5] множником $\frac{e^{2\beta\Delta E}}{(\Delta E)^2}$. Графік функції (19), зображений на рис. 1, вказує на те, що функція має три характерні ділянки: а) на ділянках $E > E_0 - 2\Delta E$ та $E > E_0$ функція $I(E)$ дорівнює нулю; б) на ділянці $[E_0 - 2\Delta E; E_0 - \Delta E]$ функція $I(E)$ зростає, тобто $I(E) = \frac{E - E_0 + 2\Delta E}{(\Delta E)^2} e^{2\beta\Delta E}$; в) на ділянці $[E_0 - \Delta E; E_0]$ функція $I(E)$ спадає та має вигляд $I(E) = \frac{E - E_0}{(\Delta E)^2} e^{2\beta\Delta E}$.

На рис.2 зображено сім'ю функцій вигляду $I(E, \Delta E)$ при різних значеннях параметра ΔE . Площу під кривою $I(E, \Delta E)$ при довільному значенні параметра ΔE можна виразити у вигляді

$$S = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^{\beta\Delta E}}{\Delta E} \cdot 2\Delta E. \quad (20)$$

З рис. 2 та аналітичного виразу для площі (20) випливає, що при $\Delta E \rightarrow 0$ площа залишається постійною, максимальне значення функції зростає необме-

жено, а положення максимуму прямує до $E = E_0$.

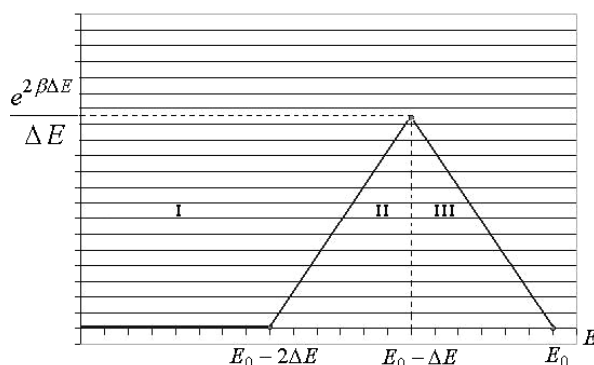


Рис. 1. Енергетична залежність імовірності іонізації, одержана з використанням модифікованого оператора.

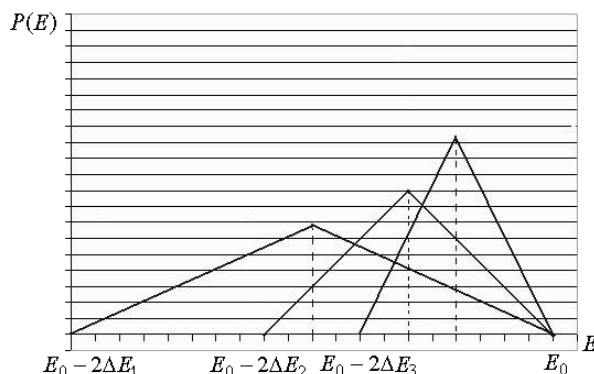


Рис. 2. Однопараметрична сім'я залежностей імовірності іонізації при різних значеннях параметра ΔE .

Таким чином, при $\Delta E \rightarrow 0$ ми знову отримуємо $\delta(E - E_0)$.

Покажемо, що скінченно-різницевий оператор, запропонований Вогтом-Паскуалем,

не дає такого результату. Дійсно, нехай ймовірність іонізації $I(E)$ пропорційна $\delta(E - E_0)$. Підставляючи вираз (18) у формальний розв'язок (13), отримуємо:

$$I(E) = e^{-\beta(E_0-E)} \{ (E_0 - E)\theta(E_0 - E) - 2(E_0 - E - \Delta E)\theta(E_0 - E - \Delta E) + (E_0 - E - 2\Delta E)\theta(E_0 - E - 2\Delta E) \}. \quad (21)$$

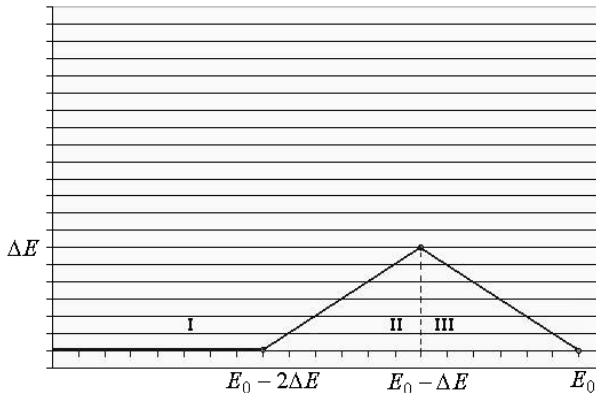


Рис. 3. Енергетична залежність ймовірності іонізації, одержана з використанням оператора Вогта-Паскуаля.

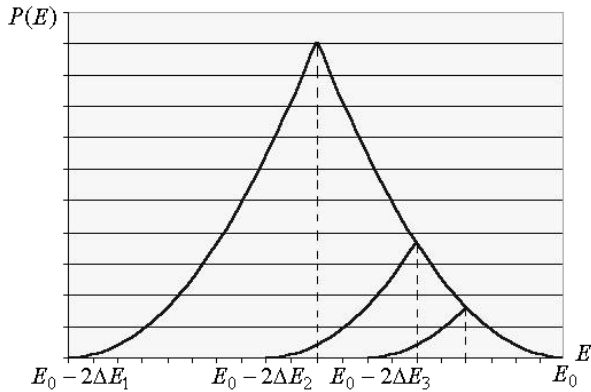


Рис. 4. Результат відновлення ймовірності іонізації за допомогою модифікованого оператора в припущенні про δ -подібну залежність перерізу іонізації від енергії електронів.

З графіка функції (21), який зображено на рис. 3, можна побачити, що на ділянці $E_0 - 2\Delta E < E$ функція $I(E)$ дорівнює нулю, а на ділянці $[E_0 - 2\Delta E; E_0]$ функція

відмінна від нуля. Також із цього графіка випливає, що площа під кривою $I(E)$ при довільному значенні параметра ΔE виражається у такому вигляді:

$$S = \frac{1}{2} \cdot \Delta E \cdot 2\Delta E.$$

Використання оператора Вогта-Паскуаля приводить до такого виразу для $\delta(E - E_0)$, що при $\delta(E - E_0) \rightarrow 0$ площа під кривою прямує до нуля (рис. 4).

Таким чином, оператор Вогта-Паскуаля не дозволяє одержати вихідну залежність у вигляді δ -функції, що була нами припущена вище.

Висновки

У роботі отримано формальний розв'язок рівняння згортки, що є основою для побудови наближених скінченно-різницевих операторів, які дозволяють відновлювати тонку структуру згладжених експериментальних кривих ефективності іонізації, знятих мас-спектрометричним методом.

На прикладі оператора Вогта-Паскуаля продемонстровано ефективність запропонованого алгоритму. Показано, що модифікований оператор, на відміну від оператора Вогта-Паскуаля, дозволяє відновлювати залежності від енергії у вигляді δ -функції.

Література

1. А.Ф.Додонов, В.В.Зеленов, А.С.Кукуй, Е.А.Пономарев, В.Л.Тальрозе, В кн.: Масс-спектрометрия и химическая кинетика, под ред. В.Л.Тальрозе (Наука, Москва, 1985), с.26–39.
2. В.В.Зеленов, Г.Н.Саргсян, А.Ф.Додонов, Хим. физика 5, 1956 (1986).
3. Yu.F.Shmal'ko, V.V.Solovey, M.V.Lotosky, Ye.V.Klochko, Int. J. Hydrogen Energy 20, 357 (1995).
4. В.В.Резников, А.Ф.Додонов, В.В.Зеленов, В кн.: Масс-спектрометрия и химическая кинетика, под ред. В.Л.Тальрозе (Наука, Москва, 1985), с. 129–137.
5. J.Vogt, C.Pascual, Int. J.Mass-Spectrom. and Ion. Phys.9, 441 (1972).

METHOD OF STUDIES OF THE EXCITED STATES OF HYDROGEN MOLECULES DESORBED FROM METAL HYDRIDES

К.А.Zarubina, Yu.F.Shmal'ko, Ye.V.Klochko

A. Podgorny Institute for Mechanical Engineering Problems,
Ukr. Nat. Acad. Sci., Pozharsky Str. 2/10, Kharkiv, 61046
E-mail: smalko@ipmach.kharkov.ua

A method for finding fine structure of experimental curves of ionization efficiency is presented in the assumption of the Maxwell distribution of the ionizing electrons on energies without direct Fourier transformation. A formal solution of convolution equation is obtained being the basis for the construction of finite-difference operators of restoration of the fine structure of the ionization cross-section dependence on the energy of the ionizing electrons. The efficiency of the proposed algorithm is demonstrated on the example of Vogt-Pascual operator. It is shown that unlike the Vogt-Pascual operator, the modified operator enables the energy dependences to be restored as δ like functions.