

В. Л. ТАЛЬРОЗЕ и А. К. ЛЮБИМОВА

## ВТОРИЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННОМ ИСТОЧНИКЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 27 VIII 1952)

Нами исследованы вторичные процессы в газовом ионном источнике масс-спектрометра в случаях, когда ионизации подвергаются индивидуальные предельные (метан, этан, пропан, бутан) и непредельные (этилен, пропилен, изобутилен) углеводороды, а также вода.

При этом было показано, что при повышении давления исследуемого вещества в источнике в спектре воды начинает увеличиваться относительная интенсивность линии 19, свидетельствующей о появлении иона  $\text{H}_3\text{O}^+$ , в спектре пропилена растет относительная интенсивность линии 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7^+$ ), в спектре изобутилена — линии 57 ( $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ). Все эти вторичные ионы отвечают по своему составу молекулам исходных соединений, «утяжеленным» одним протоном.

В случае этилена таких ионов обнаружено не было. В случае предельных углеводородов, «утяжеленные» ионы которых должны отвечать общей формуле  $\text{C}_n\text{H}_{2n+3}^+$ , этих ионов также не было найдено, за интересным исключением низшего представителя этого гомологического ряда — метана; повышение давления метана в источнике приводит к образованию иона  $\text{CH}_5^+$ .

Опыты проводились с обычным газовым ионным источником<sup>(1)</sup>, анод которого представлял собой нихромовую коробочку  $20 \times 10 \times 5$  мм, в торцевых стенках которой были сделаны щели  $7 \times 1$  мм для впуска электронов от нити накала и выхода их на электронную ловушку. Исследуемый газ подавался через капилляр, входивший в коробочку через отверстие диаметром 2 мм в ее стенке. Ионы вытягивались из коробочки слабым, провисавшим в коробочку, электрическим полем через щель  $10 \times 1$  мм в направлении, перпендикулярном электронному пучку. Ток электронной эмиссии в разных опытах был в пределах 0,1—1,0 ма. Давление измерялось либо ионизационным манометром, причем вносились поправки на сопротивление коммуникации между областью ионизации и манометром\*, либо ртутным манометром за капилляром; в последнем случае давление в источнике вычислялось при помощи предварительной градуировки.

На рис. 1 демонстрируется линейная зависимость от давления отношения  $\eta$  интенсивности линий «утяжеленных» ионов к интенсивности линий соответствующих первичных ионов для воды (3), пропилена (1) и метана (2). Кривые получены при энергии ионизирующих электронов  $U_e = 70$  эв. По оси ординат отложены отношения интен-

\* Поправки на различия в сечениях ионизации при измерении ионизационным манометром не вводились, поэтому сопоставление полученных  $\eta$  для разных веществ возможно лишь с точностью до коэффициента 2—3.

сивностей линий 19 и 18 в случае воды, 43 и 42 в случае пропилена и 17 и 16 в случае метана. Отрезки, получаемые на оси ординат экстраполяцией прямых, равны относительному содержанию соответствующих изотопных молекул (в пропилене нормальное содержание молекул  $C_3^{13}H_6$  равно 3,3%, в метане нормальное содержание молекул  $C^{13}H_4$  равно 1,1%). Поскольку линия 17 всегда присутствует в спектрах из-за наличия следов воды в приборе (ионы  $OH^+$ ), во всех случаях интенсивность линии 17 «исправлялась» путем вычитания из наблюдаемой интенсивности доли ее, обусловленной ионами  $OH^+$ . Это можно было сделать с большой точностью, поскольку линия 18 ( $H_2O^+$ ) также снималась, а распределение интенсивности между линиями в спектре воды было предварительно тщательно промерено. На рис. 2 приведены записанные с помощью автопотенциометра участок масс-спектра метана при  $p \approx 10^{-4}$  мм рт. ст.,  $U_e = 60$  эв (C-1), и участок спектра воды (C-2) в отсутствие метана ( $U_e$  то же), показывающий соотношения между интенсивностями линий 17 и 18, а также наличие линии 19, обусловленной ионами  $H_3O^+$ . Различные штриховки

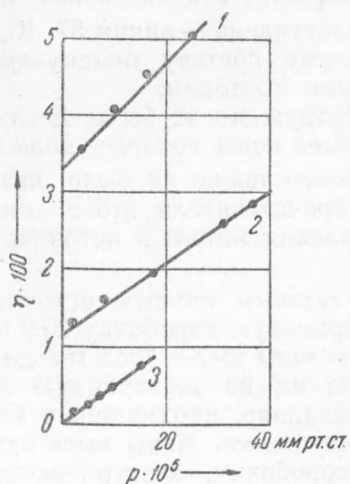


Рис. 1

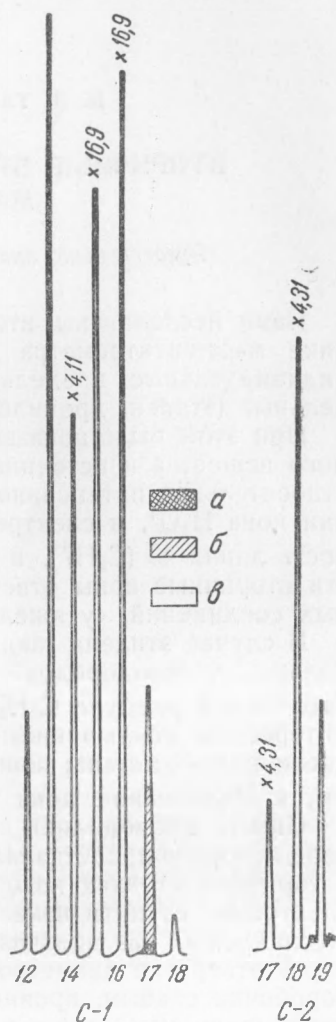
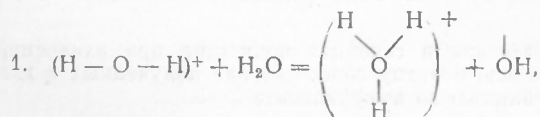
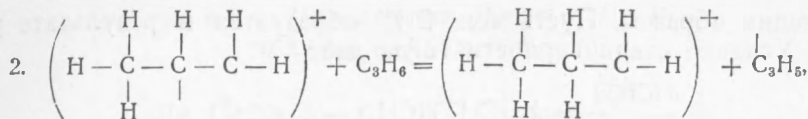


Рис. 2

на линии 17 в C-1<sub>4</sub> показывают доли различных ионов в ее интенсивности (а —  $OH^+$ , б —  $C^{13}H_4^+$ , в —  $C^{12}H_5^+$ ).

Существование иона  $H_3O^+$  в растворах общеизвестно, на образование его в ионном источнике также указывалось (2). Существование этого иона, а также обнаруженное нами образование ионов  $C_nH_{2n+1}^+$  в случае олефинов укладывается в рамки обычных валентных представлений, и соответствующие вторичные процессы могут быть записаны, исходя из пропорциональности  $\eta$  и  $p$ , например, следующим образом:





причем в образовании новой связи  $\text{O}-\text{H}$  в гидроксонии участвуют  $2p$ -электроны кислорода, не участвующие в образовании связей в воде.

Иначе обстоит дело в случае образования иона  $\text{CH}_5^+$ , который мы назвали бы метониевым ионом. Поскольку участие  $1s$ -электрона углерода в образовании связи исключено, мы, повидимому, имеем здесь дело со строением того же типа, что и строение известного иона  $\text{H}_3^+$ , в котором три протона связаны двумя электронами.

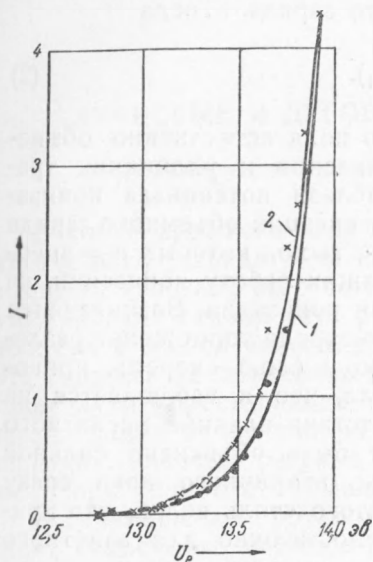


Рис. 3

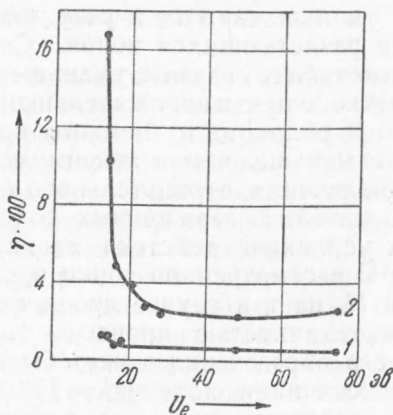
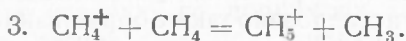


Рис. 4

С целью выяснения природы вторичного процесса, ведущего к образованию  $\text{CH}_5^+$ , были сняты кривые зависимости ионного тока  $\text{CH}_4^+$  и  $\text{CH}_5^+$  от энергии ионизирующих электронов. Начальные участки этих кривых, приводимые на рис. 3 ( $I$  — ток  $\text{CH}_4^+$ ; 2 — ток  $\text{CH}_5^{+*}$  в увеличенном масштабе; ионный ток  $I$  — в произвольных единицах), свидетельствуют о совпадении в пределах точности опыта ( $\pm 0,05$  в) потенциала появления  $\text{CH}_5$  и потенциала ионизации метана. Это говорит о процессе



С этой точки зрения неожиданным оказывается вид  $\eta = f(U_e)$ , резко спадающего при увеличении  $U_e$ . Оказывается также, что весьма резко повышает  $\eta$ , особенно в области малых  $U_e$ , помещение источника в магнитное поле, совпадающее по направлению с движением ионизирующих электронов.

На рис. 4 приведены кривые зависимости  $\eta^{**}$  в случае метана от  $U_e$  без магнитного поля (1) и в его присутствии (2), демонстрирующие оба эти эффекта. Аналогичные явления наблюдаются в случае изобутилена, но отсутствуют в случае пропилена.

Несмотря на эти явления, мы не считаем пока возможным говорить о каком-то особом, отличном от процесса 3, механизме образования  $\text{CH}_5^+$ , поскольку наблюдаемые эффекты могут быть объяснены

\* За вычетом поправки на  $\text{C}^{13}\text{H}_4^+$ .

\*\* С учетом изотопной поправки на  $\text{C}^{13}\text{H}_4^+$ .

следующим образом. Пусть ион  $\text{CH}_5^+$  образуется в результате реакции 3. Условие стационарности тогда дает

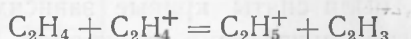
$$\frac{d(\text{CH}_5^+)}{dt} = k_3 (\text{CH}_4^+) (\text{CH}_4) - k_2 (\text{CH}_5^+) = 0, \quad (1)$$

где формулы в скобках — концентрации,  $k_3$  — константа скорости процесса 3,  $k_2$  — «константа скорости» процесса вылета иона  $\text{CH}_5^+$  из области ионизации, зависящая от начальной скорости образующихся ионов  $\text{CH}_5^+$ , вытягивающего ионы поля, размеров области ионизации, формы траектории иона в этой области и объемного заряда. Тогда

$$\eta \equiv \frac{(\text{CH}_5^+)}{(\text{CH}_4^+)} = \frac{k_3}{k_2} (\text{CH}_4). \quad (2)$$

Увеличение  $\eta$  под действием магнитного поля естественно объясняется уменьшением  $k_2$  в результате искривления и удлинения траектории разлетающихся ионов. Скачок  $\eta$  вблизи потенциала ионизации может быть связан с уменьшением компенсации объемного заряда электронного пучка положительными ионами, выход которых при энергиях электронов, лишь немного превосходящих работу ионизации, на порядки меньше, чем в максимуме функции ионизации. Возникающее из-за увеличения отрицательного объемного заряда торможение разлета положительно заряженных ионов должно, в свою очередь, приводить к усилению действия магнитного поля, что и наблюдается на опыте. С рассмотренной точки зрения отсутствие влияния магнитного поля и  $U_c$  на  $\eta$  в случае пропилена может быть объяснено сильной экзотергичностью процесса 1. Импульс вторичного иона сразу после его образования может быть из-за этого столь велик, что применявшееся нами поле ( $H = 250$  эрст.) недостаточно для заметного удлинения траектории иона, а относительное изменение скорости под влиянием объемного заряда мало.

Отсутствие линии  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  в спектре  $\text{C}_2\text{H}_4$  при повышенном давлении может быть объяснено тем, что процесс



эндотергичен, как следует из сопоставления данных (<sup>3-6</sup>), на 0,9 эв.

Наше представление о причине влияния на  $\eta$  магнитного поля в случае его подтверждения на других объектах позволит получить прямой метод для оценки теплоты исследуемых вторичных процессов, состоящий в воздействии на  $\eta$  (т. е. на  $k_2$ ) магнитным полем разной напряженности. Нами было исследовано также образование  $\text{H}_3\text{O}^+$  в случае ионизации смеси  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . При этом была найдена, в частности, линейная связь между отношением  $\frac{(\text{H}_3\text{O}^+)}{(\text{H}_2\text{O}^+)}$  и давлением метана, что свидетельствует о процессе



Авторы выражают благодарность чл.-корр. АН СССР В. Н. Кондратьеву за ценные советы и участие в обсуждении результатов.

Поступило  
14 VI 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> См., например, Получение и определение меченых атомов, сборн. статей, пер. с англ., М., 1948. <sup>2</sup> М. М. Мэпп, А. Нуструлид, J. T. Tate, Phys. Rev., 58, 340 (1940). <sup>3</sup> R. E. Honig, J. Chem. Phys., 16, 105 (1948). <sup>4</sup> G. C. Eltenton, ibid., 15, 455 (1947). <sup>5</sup> В. В. Коробов, А. В. Фрост, Свободные энергии органических соединений, М., 1949. <sup>6</sup> M. Szwarc, Chem. Rev., 47, 75 (1950).