

В. М. ДУКЕЛЬСКИЙ и Э. Я. ЗАНДБЕРГ

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ С АТОМАМИ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 12 VII 1954)

При столкновениях молекулярных отрицательных ионов с атомами газа, наряду с другими процессами, возможно расщепление (диссоциация) ионов на части. Если какая-либо из этих частей обладает сродством к электрону, то она может удерживать избыточный электрон исходного иона. В литературе описаны лишь отдельные качественные наблюдения этого явления при энергии ионов 15—30 кэв (^{1,2}).

Нами было поставлено исследование диссоциации молекулярных отрицательных ионов с меньшими энергиями — от 300 до 800 эв; в этом случае легче заметить превращения энергии, сопровождающие процесс диссоциации. Кроме того, в этой области энергий возможен лишь один параллельно идущий процесс — отщепление избыточного электрона от отрицательного иона (³).

Опыты производились в гелии и аргоне с молекулярными ионами Te_2^- , Sb_2^- , Sb_3^- , Bi_2^- , NaJ^- и NaJ_2^- . Прибор, которым мы пользовались, изображен на рис. 1. Отрицательные ионы создавались в газоразрядном источнике И, ускорялись до заданной энергии, а затем через щель Щ_1 направлялись в камеру столкновений К. Часть ионов, прошедших через камеру, попадала в магнитный масс-анализатор МА, где подвергалась разложению в спектр. Ионы, прошедшие через масс-анализатор, регистрировались приемником П, соединенным с ламповым электрометром (предельная чувствительность $2 \cdot 10^{-14}$ а/мм). Разрешающая сила масс-анализатора была около 70. Прибор откачивался двумя вакуумными насосами H_1 и H_2 . При впуске газа в камеру столкновений при работающих насосах между камерой и остальными частями прибора устанавливался достаточно большой перепад давления из-за сопротивления в щелях Щ_1 и Щ_2 .

Предварительно весь прибор откачивался до давления $1-2 \cdot 10^{-6}$ тор и исследовался спектр отрицательных ионов, испускаемых источником. Подбирался такой режим работы источника, чтобы в спектре получались возможно более интенсивные линии молекулярных ионов рабочего вещества. Затем камера столкновений наполнялась газом (давление несколько единиц $\times 10^{-4}$ тор). При этом в спектре масс, регистрируемом приемником П, наряду с линиями первичных ионов, появлялись новые линии от вторичных ионов, возникавших при диссоциации первичных молекулярных ионов.

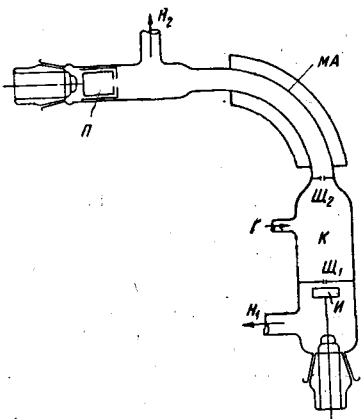


Рис. 1. Схема прибора

Линии, соответствовавшие вторичным ионам, были лишь немного шире (по шкале магнитного поля), чем линии первичных ионов. Это показывало, что наблюдавшиеся вторичные ионы образовывались в результате столкновений, при которых атом газа не приобретал сколь угодно значительной доли импульса первичного иона. Предположив, что диссоциация происходит на две части и что кинетическая энергия T первичного иона расходуется только на совершение работы диссоциации L , можно определить массу вторичных ионов. Первичный

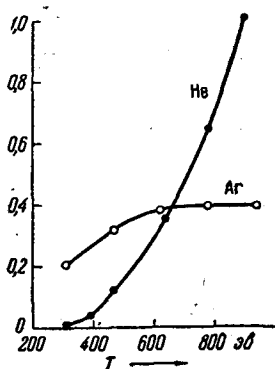


Рис. 2. Зависимость «выхода» вторичных ионов Te^- (в произвольных единицах) от энергии первичных ионов Te_2^- . Давление гелия $1,6 \cdot 10^{-8}$ тор, аргона $3,7 \cdot 10^{-4}$ тор

ион с массой M проходит через масс-анализатор при напряженности магнитного поля $H = k \sqrt{MT}$. Энергия вторичного иона с массой m_1 , образовавшегося при диссоциации иона, равна $T_1 = \frac{m_1}{M}(T - L)$. Этому иону соответствует напряженность магнитного поля $H_1 = k \sqrt{m_1 T_1} = k \sqrt{m_1^2 \left(1 - \frac{L}{T}\right) \frac{T}{M}}$.

Величину $\frac{m_1^2}{M} \left(1 - \frac{L}{T}\right) = m^*$ можно назвать «кажущейся массой» вторичного иона*. Если $T \gg L$, то

$$m^* \approx \frac{m_1^2}{M} \quad (1)$$

Приводим результаты наблюдения вторичных линий, возникавших при диссоциации исследованных нами молекулярных отрицательных ионов.

Ионы Te_2^- . Источник ионов с парами теллура в качестве рабочего вещества давал интенсивную молекулярную линию Te_2^- ($M = 255$). Для этого иона возможен только один процесс диссоциации:



в результате которого должны появляться атомные ионы Te^- . При наполнении камеры столкновений аргоном или гелием, действительно, наблюдалась только одна вторичная линия с $m^* = 63$. В пределах ошибок измерений эта величина совпадает с вычисленной по формуле (1). Так как отождествление вторичной линии в данном случае не может вызывать сомнений, то это совпадение доказывает правильность предположений, приводящих к формуле (1).

Применявшийся нами прибор не был предназначен для определения эффективных сечений процессов диссоциации. Пользуясь им, можно было только определить качественно зависимость «выхода» вторичных ионов от энергии первичных ионов. «Выход» определялся как отношение силы тока в максимуме вторичной линии Te^- к силе тока в максимуме линии Te_2^- при наполнении камеры газом.

На рис. 2 приведены кривые, полученные в гелии и аргоне. В случае гелия «выход» быстро падает с уменьшением энергии первичных ионов Te_2^- . Ниже 320 эв вторичную линию уже нельзя было обнаружить (при имевшейся чувствительности электрометра). Повидимому, для процесса диссоциации (2) около 300 эв имеется порог, подобный порогу, найденным нами для процесса разрушения отрицательных ионов (4). Этому значению пороговой энергии соответствует энергия

* Такой массой обладал бы первичный ион с энергией T , прошедший через масс-анализатор при напряженности магнитного поля H_1 .

относительного движения иона Te_2^- и атома гелия, равная 4,6 эв, что является верхним пределом для энергии диссоциации иона Te_2^- на ион Te^- и атом Te .

В случае аргона отношение массы атома к массе иона много больше, чем в случае гелия, и поэтому порог должен лежать в области значительно меньших энергий ионов; действительно, «выход» вторичных ионов при энергии первичных, равной 300 эв, сохраняет в случае аргона еще значительную величину.

Следует заметить, что кривые на рис. 2, вероятно, не передают зависимости эффективного сечения диссоциации от энергии ионов. Мы не могли определить изменения коэффициента пропускания масс-анализатора с энергией ионов и не учитывали различного при разных энергиях ослабления пучка первичных ионов из-за разрушения в камере столкновений.

И о н ы Sb_2^- и Sb_3^- . В спектре первичных ионов из источника с парами сурьмы имелись две интенсивные линии — Sb_2^- и Sb_3^- . При впуске в камеру столкновений аргона или гелия наблюдались три вторичные линии, соответствовавшие кажущимся массам 40, 62 и 162. Согласно формуле (1), первую из них следует приписать иону Sb^- , образовавшемуся в процессе диссоциации $\text{Sb}_3^- \rightarrow \text{Sb}^- + \text{Sb}_2$, вторую — иону Sb^- , получившемуся при диссоциации иона Sb_2^- , и третью — иону Sb_2^- , возникшему в результате процесса $\text{Sb}_3^- \rightarrow \text{Sb}_2^- + \text{Sb}$.

При давлении аргона $5 \cdot 10^{-4}$ тор и энергии первичных ионов 780 эв «выход» ионов Sb_2^- составлял 3%; линия Sb^- ($m^* = 62$) была слабее (выход $\sim 1\%$), а линия Sb^- ($m^* = 40$) была наиболее слабой ($\sim 0,3\%$).

Для вторичных ионов Sb_2^- в гелии была обследована зависимость «выхода» от энергии первичных ионов Sb_3^- . «Выход» быстро падал с уменьшением энергии и при 300 эв становился очень малым. Повидимому, и для этого процесса диссоциации мы дошли до порога, которому соответствует энергия относительного движения иона Sb_3^- и атома He , равная 3,2 эв.

И о н ы Bi_2^- . Из источника с металлическим висмутом можно было получить интенсивную линию Bi_2^- . При впуске в камеру столкновений гелия (давление $1,4 \cdot 10^{-4}$ тор) наблюдалась очень слабая линия Bi^- (при энергии ионов Bi_2^- , равной 1100 эв).

И о н ы NaJ^- и NaJ_2^- . Опыты с этими ионами были поставлены для того, чтобы выяснить, могут ли возникать при их диссоциации вторичные ионы Na^- . Из источника с иодистым натрием (при повышенной упругости пара этого вещества) можно было получить пучки молекулярных ионов NaJ^- и NaJ_2^- значительной интенсивности (сила тока $\sim 10^{-10}$ а). При наполнении камеры столкновений аргоном ($5 \cdot 10^{-4}$ тор) были наблюдаемы вторичные линии J^- и NaJ^- : $m^* = 59$ ($\text{NaJ}_2^- \rightarrow \text{J}^- + \text{NaJ}$); $m^* = 82$ ($\text{NaJ}_2^- \rightarrow \text{NaJ}^- + \text{J}$) и $m^* = 107$ ($\text{NaJ}^- \rightarrow \text{J}^- + \text{Na}$). Вторичных линий Na^- ($m^* = 3,5$ и $1,9$), несмотря на тщательные поиски, мы не обнаружили. При диссоциации иона NaJ^- избыточный электрон остается у атома иода, обладающего значительно большей энергией электронного сродства (3,2 эв), чем атом натрия ($\sim 0,5$ эв). Ион NaJ_2^- диссоциирует на две части: NaJ и J , каждая из которых может удержать избыточный электрон исходного иона.

Диссоциацию молекулярных ионов при столкновениях с атомами можно рассматривать: 1) как результат взаимодействия между ядрами иона и атома газа, без изменения электронного состояния иона, или 2) как переход молекулярного иона при столкновении на более высокий неустойчивый электронный уровень с последующим распадом

возбужденного иона на части (подобно тому, как это имеет место при диссоциации молекул электронным ударом). Наблюдаемые нами случаи диссоциации отрицательных ионов следует, повидимому, объяснять по второй схеме, так как мы не замечали сколько-нибудь значительного изменения скорости вторичных ионов по сравнению с первичными. При столкновении с атомом происходило возбуждение молекулярного иона; процесс спонтанной диссоциации этого возбужденного иона протекал уже без участия атома, с которым произошло столкновение.

В наших опытах мы могли обнаружить только те процессы диссоциации, которые приводили к появлению вторичных ионов. Наряду с этими процессами, вероятно, происходила, но оставалась незамеченной, диссоциация с отщеплением избыточного электрона молекулярного иона и образованием двух нейтральных осколков (например: $\text{Te}_2^- \rightarrow \text{Te} + \text{Te} + e$).

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
9 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Т. Речинский, Ann. Physik, 48, 550 (1915). ² А. Henglein, Zs. Naturforsch., 7a, 165 (1952). ³ В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг, ЖЭТФ, 21, 1270 (1951). ⁴ В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг, ЖЭТФ, 24, 339 (1953).