Доклады Академии наук СССР
1955. Том 103, № 3

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. Е. КУПРИЯНОВ и В. К. ПОТАПОВ

ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ НА ЩЕЛИ ИСТОЧНИКА МАСС-СПЕКТРОМЕТРА

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 3 III 1955)

Появление отрицательных ионов при ударе соответствующих положительных ионов о металлическую поверхность исследовалось рядом авторов, разбор работ которых можно найти в монографиях ([1-3]). Однако происходящие при этом процессы нельзя считать полностью выясненными.

При исследовании спектра масс бромистого метилена нами были обнаружены отрицательные ионы, среди которых выделялись острые пики около масс 79 и 81, образованные отрицательными ионами брома. Эти ионы, как будет показано ниже, образуются захватом двух электронов положительными ионами брома при их прохождении через входную щель анализатора. Насколько нам известно, при данных условиях опыта таких процессов еще никто не наблюдал.

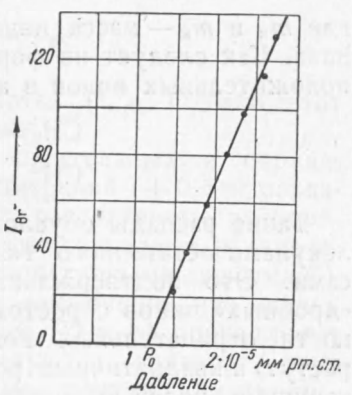


Рис. 1

Исследование проводилось на типовом масс-спектрометре МС-1 при давлении в источнике $P_и = 5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., токе электронной эмиссии $\sim 0{,}5$ ма, энергии ионизирующих электронов 70 эв и ускоряющем ионы электрическом поле 2500 в.

Прежде чем попасть в анализатор, ионы проходили через две щели размером $0{,}08 \times 15$ мм в эквипотенциальных пластинках из нихрома. При этом направление анализирующего магнитного поля было таким, что на приемник попадали только отрицательные ионы, образовавшиеся после полного ускорения положительных ионов, вылетающих из источника. Ионные токи регистрировались автопотенциометром и измерялись в максимуме пиков до линии рассеяния (общего фона).

Из рис. 1, на котором показана зависимость ионного тока отрицательных ионов брома I_{Br^-} от давления в анализаторе, видно, что они образуются не путем соударения положительных ионов с молекулами остаточного газа, так как в этом случае зависимость была бы параболической, а иным путем. При этом давление в анализаторе изменялось линейно с изменением давления в источнике. Экстраполяция прямой (рис. 1) на ось абсцисс дала значение давления в анализаторе, совпадающее с имевшимся в нем начальным давлением P_0 до напуска бромистого метилена в источник масс-спектрометра.

Полученная зависимость удовлетворяет уравнению

$$I_{Br^-} = \alpha (P - P_0). \qquad (1)$$

Увеличение давления в анализаторе от $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ до $7{,}2 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст. напуском в него постороннего газа (воздуха) помимо источника при постоянном давлении бромистого метилена не приводило к увеличению интенсивностей ни положительных, ни отрицательных ионов брома, как этого и следовало ожидать из предложенного нами механизма образования отрицательных ионов брома. Интенсивности как положительных, так и отрицательных ионов брома при этом даже уменьшались, что обусловлено их рассеянием. Аналогично вели себя отрицательные ионы, образующие широкую полосу около массы 69, что указывает либо на спонтанный распад ионов по схеме

$$CH_2Br^+ \rightarrow Br^-, \quad CHBr^+ \rightarrow Br^-, \quad CBr^+ \rightarrow Br^-, \qquad \text{(а)}$$

либо на распад этих же ионов, но после прилипания к ним одного или двух электронов при прохождении соответствующих положительных ионов через щель. Можно думать, что эти распады обусловлены влиянием щели.

Здесь же отметим, что в этих опытах среди первичных положительных ионов были обнаружены и вторичные ионы, приходящиеся не на целочисленные массы, а на «дробные»: $10^2/_7$ и $11^1/_{13}$, положение которых, так же как и в случае распадов (а), определяется формулой для «кажущейся» массы:

$$m^* = \frac{m_к^2}{m_н}, \qquad (2)$$

где $m_н$ и $m_к$ — масса иона, соответственно, до распада и после распада. Как следует из формулы (2), этим пикам удовлетворяют распады положительных ионов в анализаторе по схеме:

$$CH_2^+ \rightarrow C^+ + 2H, \qquad m^* = 10^2/_7;$$

$$CH^+ \rightarrow C^+ + H, \qquad m_* = 11^1/_{13}.$$

Такие распады обусловлены соударениями указанных ионов с молекулами остаточного газа в анализаторе, т. е. вторичными процессами. Это подтверждается линейным увеличением интенсивностей «дробных» пиков с ростом давления воздуха в анализаторе (интенсивности отрицательных ионов брома при этом, как выше указано, не растут) и квадратичным ростом при увеличении давления в анализаторе напуском через источник бромистого метилена (отрицательные пики брома при этом растут с давлением линейно, см. рис. 1).

Рассчитанное нами эффективное сечение процесса образования пика около массы $11^1/_{13}$ порядка газокинетического, что согласуется с данными работы (4), в которой исследован распад аналогичных ионов в метане.

Проведенные опыты позволили однозначно установить, что образование отрицательных ионов брома не связано с соударением ускоренных ионов с молекулами остаточного газа.

Укажем, что пики отрицательных ионов брома симметричны, но они размыты несколько более, чем пики положительных ионов брома, однако это размытие гораздо меньше, чем у «дробных» пиков. Размытие пиков отрицательных ионов брома, повидимому, связано с худшей фокусировкой их, что обусловлено местом и характером их образования.

На рис. 2 показана зависимость относительного выхода отрицательных ионов брома от энергии исходных положительных ионов I_{Br^+}, определяемая уравнением:

$$\frac{I_{Br^-}}{I_{Br^+}} = 1{,}18 \cdot 10^{-5} (\sqrt{E_и} - 12{,}7), \qquad (3)$$

где $E_в$ — энергия положительных ионов брома в вольтах. Как видно из рисунка, наши экспериментальные данные хорошо ложатся на эту кривую.

Увеличение относительного выхода отрицательных ионов (Hg^-, CO_2^-, O^- и др.) с ростом энергии положительных ионов при бомбардировке последними поверхности никеля наблюдалось и ранее ([5]).

Рис. 3 иллюстрирует независимость выхода отрицательных ионов брома от энергии ионизирующих электронов. Это могло бы привести к выводу, что выход не зависит от энергетического состояния положительных ионов, если бы удалось показать, что распределение по состояниям положительных ионов сохраняется за время долета их до щели. Влияние энергетического состояния некоторых молекулярных положительных ионов на их распад в ана-

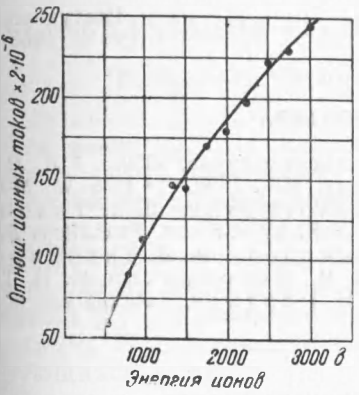


Рис. 2



Рис. 3

лизаторе масс-спектрометра показано в работах ([6,7]). Однако этот вопрос заслуживает более детального изучения.

Отметим, что потенциалы появления положительных и отрицательных ионов брома в пределах точности измерений ($\pm 0{,}3$ в) совпадают. Изотопные соотношения атомов 79 и 81, рассчитанные по отрицательным и положительным ионам брома, также совпадают и удовлетворительно согласуются (в пределах 1%) с литературными данными ([8]).

Все приведенное выше дает право сделать заключение, что наблюдавшиеся нами отрицательные пики около масс 79 и 81 принадлежат отрицательным ионам брома, которые образуются захватом двух электронов соответствующими положительными ионами при их прохождении через входную щель анализатора по схеме

$$Br^+ + 2e \rightarrow Br^-.$$

При таком захвате не происходит заметного изменения кинетической энергии ионов. Условием процесса прилипания двух электронов, очевидно, является соотношение $E_i + E_c > 2\varphi_e$, где E_i — энергия ионизации атома, E_c — сродство к электрону и φ_e — работа выхода электрона из металла. В нашем случае положительные ионы обладают к тому же кинетической энергией.

Отметим кстати, что в масс-спектре бромистого метилена, кроме вышеуказанных ионов, были обнаружены отрицательные ионы около масс 1 и 36. О природе первых пока ничего сказать нельзя, а вторые вызваны диссоциацией по схеме

$$CH_2Br_2^+ \rightarrow Br^-; \quad CHBr_2^+ \rightarrow Br^-, \quad CBr_2^+ \rightarrow Br^-$$

или распадом, аналогичным распаду типа (а).

При ионизации четыреххлористого углерода и CO_2 в приведенных выше условиях нами обнаружены отрицательные ионы хлора, кислорода и др. Можно думать, что отрицательные ионы хлора, имеющие

выход $5{,}3 \cdot 10^{-4}$ при $E_и = 2500$ в, а также кислорода образуются захватом двух электронов соответствующими положительными ионами при их пролете через щель.

В заключение отметим, что, наряду с исследованными процессами образования отрицательных ионов, повидимому, с большей вероятностью происходят процессы нейтрализации положительных ионов. Исследование этих процессов представляет существенный интерес.

Считаем своим приятным долгом выразить глубокую признательность нашему руководителю проф. Н. Н. Туницкому за постоянный интерес к работе.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
16 II 1955

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и вакууме, 1950. [2] Л. Лёб, Основные процессы электрических разрядов в газах, ИЛ, 1950. [3] H. S. W. Massey, Negative Ions, Cambridge, 1938. [4] В. М. Колотыркин, М. В. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, ДАН, 92, 1193 (1953). [5] F. L. Arnot, Proc. Roy. Soc., A, 158, 137 (1937). [6] Н. Н. Туницкий, Р. М. Смирнова, М. В. Тихомиров, ДАН, 101, № 6 (1955). [7] М. В. Тихомиров, В. М. Колотыркин, Н. Н. Туницкий, ДАН, 101, № 5 (1955). [8] Г. Сиборг, И. Перлман, Таблица изотопов, ИЛ, 1951.