Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 5

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. В. ТИХОМИРОВ, В. М. КОЛОТЫРКИН и Н. Н. ТУНИЦКИЙ

О ДИССОЦИАЦИИ ПЕРВИЧНЫХ ИОНОВ В МАСС-СПЕКТРОМЕТРЕ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 12 XI 1954)

Процессы диссоциации первичных ионов, приводящие к образованию в масс-спектре пиков, соответствующих нецелочисленным массам, объяснялись соударениями с молекулами остаточных газов ([1-3]) или спонтанным распадом ([4]). Ранее нами было показано ([5]), что в метане пики $11^1/_{13}$ и $10^2/_7$, связанные с распадом ионов, соответственно, $CH^+ \rightarrow C^+ + H$ и $CH_2^+ \rightarrow C^+ + 2H$, растут пропорционально интенсивности исходных пиков 13 и 14 и давлению. Это доказывает, что распад ионов CH^+ и CH_2^+ происходит вследствие соударений в анализаторе масс-спектрометра. В работе ([4]) был сделан вывод о спонтанном распаде метастабильных ионов $C_4H_{10}^+$ *н*-бутана:



Рис. 1

$$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_6^+ + [CH_4] \qquad (m = 30{,}4);$$

$$C_4H_{10}^+ \rightarrow C_3H_7^+ + [CH_3] \qquad (m = 31{,}9).$$

При этом доля метастабильных ионов была оценена в 5%, а период полураспада найден равным $1{,}6 \cdot 10^{-6}$ и $2 \cdot 10^{-6}$ сек. ([6]).

Для выяснения механизма диссоциации ионов $C_4H_{10}^+$ при более высоких давлениях нами исследована зависимость интенсивности «дробных» пиков *н*-бутана 30,4 и 31,9 от давления. Измерения проводились на масс-спектрометре, подобном описанному в работе ([7]), и на масс-спектрометре МС-1 с отдельной откачкой анализатора.

В первом случае из кривых зависимости относительной интенсивности «дробного» пика от давления следовало, что распад ионов $C_4H_{10}^+$ происходит не только спонтанно, но, частично, и за счет соударений. Во втором случае диссоциации, происходящей вследствие соударений, не наблюдалось, так как давление в трубке было мало ($1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.). При подаче в анализатор неона (до $3{,}0 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. по ионизационному манометру) и на этом приборе наблюдалась диссоциация, связанная с соударениями, что следует из зависимости относительной интенсивности «дробного» пика от давления (см. рис. 1).

Имея в виду, что диссоциация при соударении может, подобно спонтанному распаду, зависеть от возбуждения ионов, а возбуждение изменяться в зависимости от энергии ионизирующих электронов, мы

исследовали зависимость интенсивности «дробных» пиков от энергии электронного пучка.

На рис. 2 дана зависимость относительной интенсивности дробного пика $11^1/_{13}$ от энергии электронов. Измерения были выполнены на масс-спектрометре МС-1 при общей электронной эмиссии, равной 1,0 ма. Давление в ионном источнике не превышало $6—7 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Из рисунка видно, что при уменьшении энергии электронов ниже 40 эв наступает резкое повышение относительной интенсивности «дробных» пиков. Измерения при энергиях меньше 25 эв не могли быть выполнены из-за малости пика диссоциации. Следует, однако, думать, что в этой области происходит быстрый спад кривой.

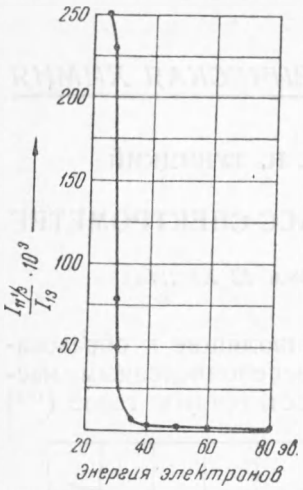


Рис. 2

Вычисленное отношение поперечных сечений σ диссоциации $CH^+ \rightarrow C^+ + H$ при энергии ионизирующих электронов 25 и 70 эв оказалось равным $\sigma_{25}/\sigma_{70} \approx 200$, а σ_{70} по порядку величины равно $1 \cdot 10^{-16}$ см^2.

При диссоциации $CH_2^+ \rightarrow C^+ + 2H$ наблюдается аналогичный ход зависимости σ от энергии электронов.

Наблюдаемые кривые могут быть объяснены большим возбуждением ионов при энергиях электронов порядка 25—30 эв. Наиболее вероятно предположение, что вероятность возникновения возбужденных ионов максимальна при указанных выше энергиях. При этом время жизни таких возбужденных состояний должно быть не менее 10^{-6} сек. Можно думать, что в этом случае мы имеем дело с возбуждением электронных метастабильных состояний ионов CH^+ и CH_2^+, возможно, связанных также с возбуждением колебаний в них.

Полученные нами кривые вероятности диссоциации напоминают функции возбуждения метастабильных состояний ([8]).

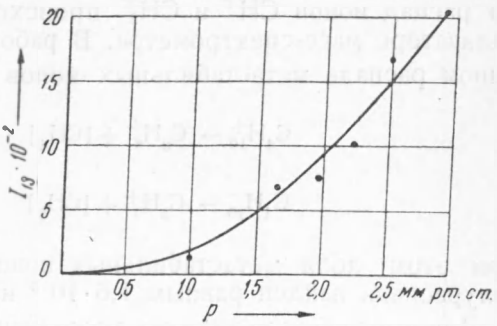


Рис. 3

При повышенных давлениях в масс-спектрометре и достаточно малых энергиях электронов интенсивность пиков 13 и 14 растет быстрее, чем пропорционально давлению, как это видно на рис. 3, на котором приведены результаты, полученные при энергии электронов 30 эв; пики весьма узки и по внешнему виду схожи с нормальными первичными пиками. Это заставляет думать, что наложение дробных пиков $13^1/_{15}$ и $14^1/_{16}$ не играет здесь заметной роли, но в таком случае следует допустить, что рассматриваемые пики отчасти связаны с образованием ионов CH^+ и CH_2^+ в результате вторичных процессов.

Эти вторичные процессы должны быть эндоэнергетичны, и вероятность того, что образующиеся ионы будут возбуждены, мала, а поэтому их роль в образовании «дробных» пиков также не велика. Возрастание роли вторичных процессов при малых энергиях могло бы быть связано с двумя причинами: увеличением вероятности возбуждения пер-

вичных ионов, приводящих к образованию в качестве вторичных продуктов CH^+ и CH_2^+, и с повышением влияния объемного заряда на время нахождения ионов в ионном источнике. Окончательно эти предположения могли бы быть проверены на основании масс-спектров с высоким разрешением, позволяющим разделить массы 13 и $13^1/_{15}$ и др.

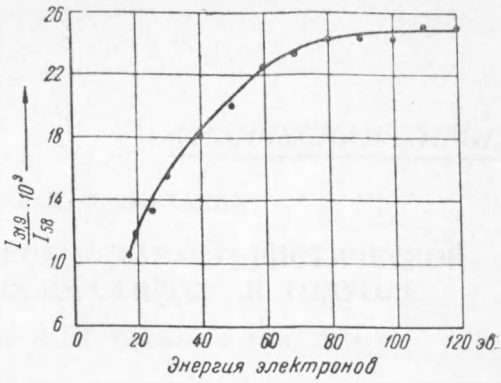


Рис. 4

Исследование зависимости интенсивности «дробных» пиков в *н*-бутане от энергии электронов показало, что относительная интенсивность «дробных» пиков растет с увеличением энергии электронов (см. рис. 4). Ход кривых, однако, зависит от давления. Это обусловлено, повидимому, тем, что спонтанный распад ионов и распад их при соударениях по-разному зависят от энергии электронов. Падение кривой на рис. 4 может быть объяснено либо влиянием пространственного заряда либо первичными процессами ионизации.

В заключение приносим благодарность В. Л. Тальрозе за обсуждение результатов.

Поступило
9 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] I. Mattauch, H. Lichtblau, Phys. Zs., **40**, 16 (1939). [2] H. Ewald, A. Henglein, Zs. f. Naturforsch., **6a**, 463 (1951). [3] A. Henglein, ibid., **7a**, 165 (1952). [4] I. A. Hipple, R. E. Fox, E. U. Condon, Phys. Rev., **69**, 347 (1946). [5] В. М. Колотыркин, М. В. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, ДАН, **92**, 1193 (1953). [6] I. A. Hipple, Phys. Rev., **71**, 594 (1947). [7] Б. В. Оттесен, Л. Л. Гольдин, М. И. Меньшиков, Г. М. Кукавадзе, Вопросы медицинской химии, **2**, 79 (1950). [8] H. S. W. Massey, E. H. S. Burhop, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Oxford, 1952.