Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Н. Н. ТУНИЦКИЙ, Р. М. СМИРНОВА и М. В. ТИХОМИРОВ

О «ДРОБНЫХ» ПИКАХ В МАСС-СПЕКТРЕ ВОДОРОДА

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

Известно, что при соударении молекулярных ионов водорода с молекулами происходит образование утяжеленного иона H_3^+, если энергии соударяющихся частиц малы, и диссоциация H_2^+ с образованием H^+ (1), если энергия H_2^+ велика. Этот процесс диссоциации приводит к образованию в масс-спектре водорода размытого пика (полосы) при кажущейся массе, равной $^1/_2$. Такого рода процессы диссоциации известны и для многих других ионов; в работе (2) было показано, что интенсивность «дробных» пиков, соответствующих диссоциации осколочных ионов метана, в первом приближении пропорциональна квадрату давления. Зависимость поперечных сечений диссоциации от энергии ионов для ряда веществ была исследована в работе (3).

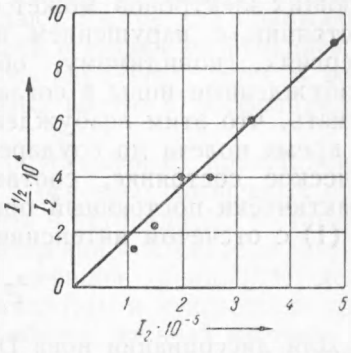


Рис. 1

Можно было думать, что сечения диссоциации ионов H_2^+ могут заметно зависеть от их возбуждения и что средняя степень возбуждения зависит от энергии ионизирующих электронов.

По этой причине нам представлялось интересным провести измерения зависимости поперечных сечений диссоциации иона H_2^+ от энергии ионизирующего электронного пучка. Измерения проводились на 60°-масс-спектрометре небольшой разрешающей силы (~ 10) с магнитной разверткой спектра масс; расстояние от электрического до магнитного поля равнялось 208 мм. Было показано, что пик ($^1/_2$), соответствующий протонам диссоциации, имеет ширину приблизительно в 5 раз больше, чем исходный пик (2).

На рис. 1 приведена зависимость относительной интенсивности «половинной» массы от I_2; при этом специальными опытами была показана строгая пропорциональность между I_2 и p. Отсюда следует что $I_{1/2}/I_2 = Kp$, и что процессы диссоциации связаны с соударениями ионов H_2^+ с молекулами остаточных газов. По величине K легко определить поперечное сечение диссоциации

$$K = \frac{l\sigma}{kT}, \qquad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — температура и l — расстояние от электрического до магнитного поля.

На рис. 2 приведена полученная зависимость относительной интенсивности «половинной» массы от энергии ионизирующих электронов.

Из рисунка видно, что относительная интенсивность «половинной» массы сначала растет при увеличении энергии, достигая вскоре практически постоянной величины.

Такой ход кривой, повидимому, можно объяснить следующим образом. Из значений потенциалов появления иона H_2^+ (4) можно заключить, что этот ион в случае достаточно малой энергии ионизи-



Рис. 2



Рис. 3

рующих электронов может образовываться в нижнем энергетическом состоянии с нарушением принципа Франка — Кондона. При больших энергиях, повидимому, образуются преимущественно колебательно возбужденные ионы в согласии с принципом Франка — Кондона. Можно думать, что этим возбужденным ионам, поскольку они не переходят за время полета до соударения (порядка 10^{-7} сек.) в нижнее энергетическое состояние, соответствует несколько больший и при этом практически постоянный поперечник диссоциации. Расчет по формуле (1) с отсчетом интенсивностей по площадям пиков дает

$$\sigma = 1{,}4 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2.$$

Для диссоциации иона D_2^+ с образованием D^+ сечение примерно такое же. Возможно, однако, что за время пребывания иона в ионном источнике происходит потеря возбуждения частью ионов H_2^+. Так как при малых энергиях электронов время пребывания ионов в источнике увеличивается (5), падение кривой (рис. 2) в области энергий электронов, близких к потенциалам появления H_2^+, может быть объяснено также большей потерей возбуждения.

В. Л. Тальрозе и А. К. Любимовой (5) было установлено существенное увеличение интенсивности образования вторичных утяжеленных ионов углеводородов при малых энергиях электронов. Аналогичное возрастание относительной интенсивности ионов H_3^+ в области малых энергий электронов наблюдалось нами при ионизации водорода (см. рис. 3).

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

Поступило
9 XI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] I. Mattauch, H. Lichtblau, Phys. Zs., 40, 16 (1939). [2] В. М. Колотыркин, М. В. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, ДАН, 92, № 6, 1193 (1953). [3] Н. В. Федоренко, ЖТФ, 24, 769 (1954). [4] А. Гейдон, Энергия диссоциации и спектры двухатомных молекул, ИЛ, 1949. [5] В. Л. Тальрозе, А. К. Любимова, ДАН, 86, № 5, 909 (1952).