

Л. В. СУМИН, М. В. ГУРЬЕВ

**О МЕХАНИЗМЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ
ОБРАЗОВАНИЯ H_3^+ В ВОДОРОДЕ И CD_3^+ В ДЕЙТЕРОМЕТАНЕ**

(Представлено академиком С. С. Медведевым 18 XII 1969)

Сведения о механизме ионно-молекулярных реакций в последнее время значительно увеличились благодаря развитию экспериментальных и теоретических методов исследования (¹, ²). Эти реакции делятся по механизму (²) на два принципиально различных типа: так называемые прямые и идущие через образование промежуточного комплекса. Принято считать (²), что реакция проходит через стадию образования промежуточного комплекса, если время жизни системы, составленной из начальных продуктов, больше времени нескольких атомных колебаний. При этом импульсы сталкивающихся частиц перераспределяются так, что усредненные по колебаниям скорости движения в лабораторной системе (л-система) всех атомов становятся одинаковыми. Прямые механизмы реакции также различаются между собой способом перераспределения импульса первичного иона.

Одна из модификаций метода исследования характеристик углового и энергетического распределения продуктов реакции применена здесь для изучения механизма реакций



при малых энергиях ($\sim 0,3$ эв) ударяющих ионов.

В случае термонеutralных реакций кинетическая энергия иона-продукта E_2 связана с кинетической энергией E_1 ударяющих ионов следующим образом (л-система):

$$E_2 = \alpha E_1, \quad (3)$$

где α зависит от механизма реакции (²).

В реакциях многоатомных частиц следует учитывать возможность диссоциации как ударяющего иона, так и нейтральной молекулы. Механизмы таких реакций можно разделить: а) образование промежуточного комплекса, б) отрыв иона от налетающей частицы с присоединением его к нейтральной молекуле (реакция «срыва»), в) диссоциация нейтральной молекулы и присоединение одного из атомов к ударяющему иону (реакция «подхвата»).

Измерения энергии «вторичных» ионов-продуктов позволили установить механизм некоторых реакций при энергиях ударяющих ионов порядка электронвольта и выше (³⁻⁵). Область меньших энергий может быть изучена, если исследовать импульсы ионов-продуктов по направлению электронного удара, перпендикулярному ускорению (⁶, ⁷) (направление OY , см. рис. 1). В момент образования «первичный» ион получает от ионизирующего электрона импульс, передача которого ионам-продуктам в такой же степени отражает механизм прошедшей реакции, как и в случае (3).

Помимо высокой точности измерений, использование этой «боковой» Y -компоненты скорости ионов для изучения механизма ионно-молекулярных реакций имеет определенное достоинство, так как ее величина остается постоянной на всем пути ударяющих ионов от места образования до точки столкновения. Основная компонента скорости ионов, напротив, непрерывно меняется в ходе ускорения.

В описываемых измерениях регистрировались средние скорости первичных и вторичных ионов в направлении электронного удара, отношение которых позволяет оценить механизм реакции. Средняя несущая скорость ударяющих ионов, определяющая энергию соударения, вычислялась по напряженности однородного электрического поля в области ионизации.

Распределение ионов по проекции скорости на направление электронного удара измерялось на масс-спектрометре МВ-2302 со специальным источником ионов методом отклонения ⁽⁸⁾. Передача импульса от иони-

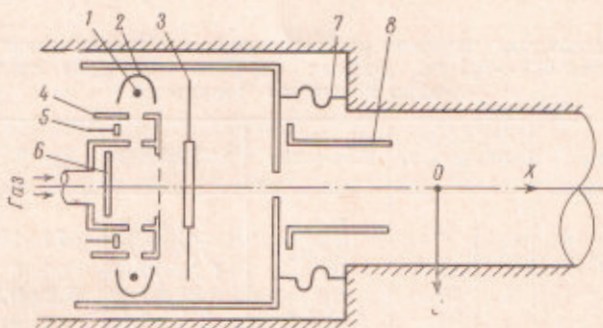


Рис. 1. Схема источника ионов: 1 — катод, 2 — фокусирующий электрод, 3 — вытягивающий электрод, 4 — ионизационная камера, 5 — корректирующий электрод, 6 — выталкивающий электрод, 7 — вакуумное уплотнение, 8 — отклоняющие пластины

зирующего электрона приводит к смещению распределения ионов, величина которого может быть получена из относительных измерений скорости при двух различных ориентациях электронного пучка. В источнике ионов имелись две электронные пушки, которые давали попеременно включаемые пучки электронов ($\sim 10 \mu\text{a}$) противоположного направления (см. рис. 1). Исследуемые газы напускались до давления в области ионизации $1 \div 2 \cdot 10^{-4}$ торр. Разрешение масс-анализатора составляло $\sim 10^3$ на полувысоте линий. Средняя величина кинетической энергии \mathcal{E} , переданной электронами молекулярным ионам H_2^+ , определялась по разности средних проекций скорости этих ионов и ионов D_2^+ на направление удара. В пределах точности измерений импульсы ионов H_2^+ и D_2^+ должны быть равны, а относительная их скорость в том же направлении связана только с различием по массе.

Величина средней проекции скорости ионов-продуктов реакций в водороде измерялась одновременно с молекулярными ионами двумя методами: по разности проекций скорости ионов H_3^+ и D_3^+ и индивидуально — относительно осколочных ионов *n*-гексана, обладающих такой же начальной кинетической энергией. Ионы D_3^+ образовывались в реакции



В первом случае относительная скорость ионов H_3^+ и D_3^+ получалась из разности измерений относительно одного и того же «реперного» иона при раздельном напуске водорода и дейтерия. Несмотря на дополнительную погрешность, такой способ дает возможность при соответствующей вакуумной подготовке масс-спектрометра достаточно точно измерить скорости вторичных ионов с $m/e = 3$ в отсутствие ионов HD^+ , полностью не разрешаемых по массе в наших опытах от H_3^+ . Для реакции (2) измерения переданного ионам импульса производились вторым методом. В каждом случае проверялось отсутствие побочных реакций с образованием тех же ионов-продуктов, что и в исследуемых реакциях.

На точность определения импульсов исследуемых ионов относительно реперных ионов-осколков влияет возможное наличие у последних анизо-

тропии скорости (дополнительная скорость сверх тепловой, направленная навстречу удару), которая наблюдалась для крупных осколков органических молекул⁽⁸⁾. Более точные измерения показали, что истинная величина анизотропии скорости ионов $C_6H_9^+$ и $C_6H_7^+$ из *n*-гексана составляет соответственно $(22 \pm 3) \cdot 10^{-4}$ и $(27 \pm 4) \cdot 10^{-4}$, а из 2, 2, 3, 3-тетраметилбутана $(39 \pm 5) \cdot 10^{-4}$ эв^{1/2}. Величина анизотропии скорости осколочных ионов, относительно которых определялись импульсы ионов-продуктов, принималась равной $25 \cdot 10^{-4}$ эв^{1/2}.

Таблица 1

Результаты исследования передачи импульса ионам. Средняя кинетическая энергия ударяющих ионов $0,3 \rightarrow 0,4$ эв. Во всех случаях приведены среднеквадратичные ошибки конечного результата

№ реакции	Ион	Энергия электронов, эв	Ион-репер	ΔU , эв ^{1/2} ·10 ³	\mathcal{E}_i , эв·10 ⁴	$\sqrt{\alpha_{эфф}}$
—	H ₂ ⁺	30	D ₂ ⁺	2,4±0,2	70±10	—
			C ₆ H ₁₄ ⁺	7,4±0,7		—
		50	D ₂ ⁺	1,32±0,08	20±3	—
			D ₃ ⁺	0,86±0,02	8,2±0,3	—
1а	H ₃ ⁺	30	C ₂ H ₃ ⁺	2,9±0,4	14±3	0,45±0,06
			C ₃ H ₃ ⁺	2,9±0,6		
		50	D ₂ ⁺	0,62±0,02	4,4±0,3	0,47±0,04
			C ₂ H ₂ ⁺	1,15±0,04	1,6±0,4	0,45±0,04
1в, г	D ₂ H ⁺	30	C ₃ H ₃ ⁺	2,26±0,08	9,7±0,8	0,37±0,03
		30	C ₆ H ₁₄ ⁺	1,31±0,04	7±2	—
2	CD ₅ ⁺	30	C ₂ H ₃ ⁺	-0,31±0,04	0,15±0,07	0,14±0,03

Экспериментальные величины относительной скорости ионов ΔU в направлении передачи импульса ионизирующего электрона представлены в табл. 1. Там же приведены величины кинетической энергии ионов \mathcal{E}_i , равные квадрату соответствующих абсолютных скоростей ионов и измеренные отношения $\sqrt{\mathcal{E}_i}$ ионов-продуктов реакций (1) и (2) к $\sqrt{\mathcal{E}_2}$ ионов H₂⁺ ($\sqrt{\alpha_{эфф}}$).

Для исследования механизма реакции (1а) измерялась также передача импульса ионам D₂H⁺, образующимся при ионно-молекулярных реакциях в смеси водорода с дейтерием (содержание HD ≤ 0,7%).



Измеренные величины $\sqrt{\alpha_{эфф}}$ для реакций (1а) и (1в, г) позволяют оценить относительную вероятность всех трех механизмов реакции, определенных выше: W_k — образование комплекса, W_c — срыв, W_n — подхват ($\Sigma W_i = 1$).

В частности, для реакции (1а)

$$(\sqrt{\alpha_{эфф}})_{1а} = \sqrt{\mathcal{E}_3} / \sqrt{\mathcal{E}_2} = W_k \sqrt{\alpha_{1а,к}} + W_c \sqrt{\alpha_{1а,с}} + W_n \sqrt{\alpha_{1а,н}}, \quad (4)$$

где индексы энергий ионов \mathcal{E}_i равны соответствующим значениям m/e , а индексы коэффициентов α обозначают вид реакции и механизм.

Колебательное возбуждение молекулярных ионов водорода и, следовательно, механизм реакции (1а) должны быть одинаковы при всех энергиях ионизирующих электронов⁽¹⁰⁾, указанных в табл. 1. В согласии с этим, величины $\sqrt{\alpha_{эфф}}$, полученные при разных энергиях электронного пучка, совпадают в пределах погрешности эксперимента.

Параллельное протекание реакций (1в), (1г) в нашем случае требует оценки вклада каждой из них, так как средние скорости образующихся в том и другом случае ионов D₂H⁺ различны. Отношение сечений этих реакций в ц-системе (центра инерции) можно определить по зависимости се-

чения реакции (1а) от энергии первичных ионов, полученной в тех же условиях. При энергии первичных ионов 0,3—0,4 эв это соотношение равно $1,7 \pm 0,2$.

Из-за различия ударяющих ионов H_2^+ и D_2^+ по скорости в Y -направлении отношение соответствующих кинетических энергий ионов D_2H^+ , полученных в реакциях (1в) и (1г), должно быть равно $\mathcal{E}_2 / \mathcal{E}_1 = 2$, так что

$$\begin{aligned} (\overline{V_{\alpha_{\text{ФФ}}}})_{1в,г} &= \frac{V \overline{\mathcal{E}_5}}{V \overline{\mathcal{E}_2}} = \\ &= \frac{\sigma_{1в} [W_K \sqrt{\alpha_{1в,к}} + W_C \sqrt{\alpha_{1в,с}}] + \sqrt{\mathcal{E}_4 / \mathcal{E}_2} \sigma_{1г} [W_K \sqrt{\alpha_{1г,к}} + W_{II} \sqrt{\alpha_{1г,II}}]}{\sigma_{1в} [W_K + W_C] + \sigma_{1г} [W_K + W_{II}]}, \quad (5) \end{aligned}$$

где $\sigma_{1в}$ и $\sigma_{1г}$ — сечения соответствующих индексам реакций.

Механизм срыва реакции (1г) и подхвата реакции (1в) в уравнение (5) не входят, так как в этих случаях образуются ионы H_2D^+ с $m/e = 4$.

В предположении об одинаковом механизме реакций типа (1) совместное решение уравнений (4) и (5) с учетом только погрешности измерений приводит к следующему результату: $88 \pm 8\%$ всех ионов-продуктов образуется по механизму срыва, $12 \pm 8\%$ — по механизму подхвата и $0 \pm 15\%$ — вклад образования комплекса. Полученные результаты подтверждают вывод о механизме реакции (1б) типа срыв при больших энергиях⁽³⁾ и согласуются с выводами работы⁽¹¹⁾.

Величина вклада механизма срыва для реакции (2), полученная по значению $(\overline{V_{\alpha_{\text{ФФ}}}})_2$, составила $90 \pm 7\%$. В работах^(12, 13) установлено наличие различных механизмов реакции (2), однако для количественной оценки вклада каждого из них по этим данным нужно знать эффективность собирания ионов, образовавшихся с большой потерей кинетической энергии.

Описанные здесь эксперименты показывают, что в реакциях (1) и (2) происходит в основном переход протона к нейтральной молекуле по механизму срыва. По-видимому, эти реакции можно описывать как электронные переходы в терминах пересечения потенциальных поверхностей начального и конечного состояний. Реакции типа подхват можно рассматривать как результат двух последовательных процессов: перезарядка и последующая реакция срыва.

Эта модель позволяет оценить вероятность реакции подхвата как произведения вероятностей обеих последовательных реакций, которые могут быть получены из данных по сечениям ионно-молекулярных реакций и перезарядки⁽¹⁴⁾. Полученная таким способом оценка, равная 0,15—0,20 для реакций типа (1), удовлетворительно согласуется с экспериментом.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступило
18 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Тальрозе, Г. В. Карачевцев, в сборн. *Advances Mass-Spectrometry* 3, 211 (1966). ² Е. Е. Никитин, *Успехи химии*, 38, 1153 (1969). ³ M. Durup, J. Durup, *J. Chim. Phys.*, 2, 386 (1967). ⁴ P. Niere, Z. Herman et al., *J. Chem. Phys.*, 48, 4319 (1968). ⁵ L. D. Doverspike, R. L. Champion, *J. Chem. Phys.*, 46, 4718 (1967). ⁶ Л. В. Сумин, М. В. Гурьев, Н. Н. Туницкий, *ЖЭТФ*, 47, 452 (1964). ⁷ Л. В. Сумин, М. В. Гурьев, *Кинетика и катализ*, 6, 31 (1965). ⁸ C. Berry, *Phys. Rev.*, 78, 597 (1950). ⁹ Л. В. Сумин, М. В. Гурьев, *ДАН*, 159, 1134 (1964). ¹⁰ J. W. McGowan, L. Kerwin, *Can. J. Phys.*, 42, 972 (1964). ¹¹ В. В. Иванов, В. А. Каминский и др., *Химия высоких энергий*, 3, 539 (1969). ¹² A. Ding, A. Henglein, K. Lasmann, *Zs. Nat.*, 23a, 779 (1968). ¹³ F. P. Abramson, J. H. Futrell, *J. Chem. Phys.*, 46, 3264 (1967). ¹⁴ D. W. Vance, T. I. Bailey, *J. Chem. Phys.*, 44, 486 (1966).