

УДК 539.196 + 541.15

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. В. СУМИН

МЕХАНИЗМ И ОТНОСИТЕЛЬНЫЕ СЕЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ ПРИ МАЛЫХ ЭНЕРГИЯХ СОУДАРЕНИЯ

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 25 II 1971)

Относительная зависимость феноменологического сечения ионно-молекулярных реакций от кинетической энергии соударения изучалась масс-спектрометрическим методом при условии непрерывного ускорения ударяющих ионов до энергии $E \leq 3$ эв. Исследованные реакции приведены в табл. 1.

Таблица 1

Отношение α кинетической энергии иона-продукта к энергии ударяющего иона E для различных механизмов ионно-молекулярной реакции

№№ п.п.	Реакция	Механизм реакции (расчетные величины α)			Результаты измерений α
		промежут. комплекс	срыв	под- хват	
1	$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	0,375	0,167	0,667	$0,15 \pm 0,07$
2	$H_2^+ + He \rightarrow HeH^+ + H$	0,278	0,100	—	$0,10 \pm 0,07$
3	$CD_4^+ + CD_4 \rightarrow CD_5^+ + (CD_3)$	0,275	0,00910	0,910	$0,05 \pm 0,07$
4*	$ND_3^+ + ND_3 \rightarrow ND_4^+ + (ND_2)$	0,275	0,00910	0,910	$0,6 \pm 0,1$
5*	$D_2O^+ + D_2O \rightarrow D_3O^+ + (OD)$	0,275	0,00910	0,910	$0,3 \pm 0,1$
6*	$C_2H_4^+ + C_2H_4 \rightarrow C_3H_5^+ + (CH_2)$	0,367	0,147	0,683	$0,4 \pm 0,1$
7*	$CH_3OD^+ + CH_3OD \rightarrow CH_3OD_2^+ + (CH_3O)$	0,265	0,00346	0,943	$0,2 \pm 0,2$
8*	$CD_3OH^+ + CD_3OH \rightarrow CD_3OHD^+ + (CD_2OH)$	0,264	0,00309	0,946	$0,61 \pm 0,07$

* Одинаковые по массе ионы-продукты одновременно образуются в реакциях осколочных ионов.

Механизм реакций оценивался в среднем для всего интервала энергий соударения. Из-за недостатка сведений об энергетическом распределении ионов-продуктов в системе центра масс рассмотрение проводилось приближенно, без учета выделения кинетической энергии, которая обычно мала (¹). При наличии ускорения масс-спектральная линия ионов-продуктов описывается в таком случае функцией:

$$f_i = c_1 \int_0^{l_i} K_i(u - E[1 - \alpha]) \sigma(E) dx = \frac{c_1}{F_i} \int_T^{T+F_i l_i} K_i(u - E[1 - \alpha]) \sigma(E) dE, \quad (I)$$

где c_1 — постоянная, E — энергия ударяющих ионов; F_i — напряженность поля в области ионизации; l_i — расстояние от электронного пучка до ионной щели ионизационной камеры; T — тепловая энергия ионов ($\sim 0,06$ эв), u — ускоряющее ионы напряжение; $K_i(u)$ — форма линии молекулярных ионов. Параметр α равен отношению кинетической энергии ионов-продуктов к E и зависит от механизма реакции, а разность $u - E[1 - \alpha]$ представляет собой потерю энергии вторичных ионов в сравнении с молекулярными.

Ионный ток продуктов реакции I_i связан с сечением ионно-молекулярной реакции $\sigma(E)$ соотношением:

$$I_i = \int_{-\infty}^{\infty} f_i(u) du = \frac{c_2}{F_i} \int_T^{T+I_i E_i} \sigma(E) dE. \quad (II)$$

Для получения точного вида зависимости относительного сечения реакции от энергии ударяющих ионов производилось дифференцирование экспериментальной кривой, построенной по точкам (II). Ионные токи I_i измерялись в условии полного собирания их на коллекторе с широкой

целью при 6 разных напряженностях выталкивающего поля в области ионизации от $F_0 = 0$ до $F_m = 22,2$ в/см. При нулевой напряженности выталкивающего поля и токах электронов до 30 μ а кинетическая энергия ионов не отличалась от тепловой в пределах точности оценки $\pm(0,05 \div 0,1)$ эв.

Механизм реакций исследовался при $F_m = 22,2$ в/см; ширина щели коллектора ионов выбиралась

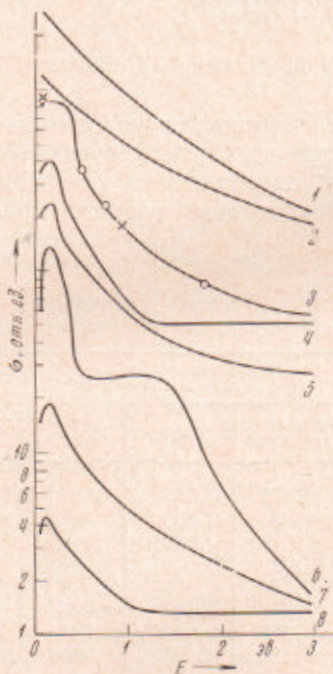


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость феноменологического сечения реакций №№ 1—8 от кинетической энергии ударяющего иона (в лабораторной системе координат). Относительное положение кривых по оси ординат произвольно и не связано с абсолютной величиной сечений. Относительная экспериментальная погрешность составляет в среднем $\pm 3\%$ для интервала $1,5 \leq E \leq 3$ эв; $\pm 5\%$ для $0,9 \leq E \leq 1,5$ эв, $\pm 15\%$ для $0,25 \leq E \leq 0,8$ эв и $\pm 25\%$ для $E = T$. Точками и крестиками на кривой 3 представлены данные ⁽⁹⁾ и ⁽¹⁰⁾, нормированные соответственно к равенству σ при $E = 0,75$ и $0,9$ эв

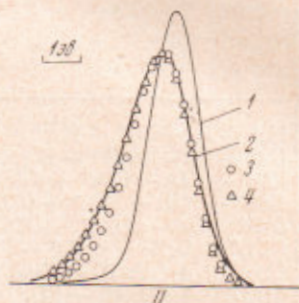


Рис. 2

Рис. 2. Реакция № 1. Форма масс-спектральных линий: 1 — молекулярные ионы H_2^+ , 2 — ионы-продукты H_3^+ (эксперимент), 3 — расчетная линия H_3^+ , образованных из промежуточного комплекса, 4 — то же для механизма «срыв»

достаточно малой и не влияла на форму линий. Описываемые здесь измерения проводились на масс-спектрометре МВ-23-02 со специальным источником ионов ⁽²⁾ при ускоряющем напряжении 2,5 кв, разрешении на половине высоты линий ~ 1500 , энергии ионизирующего пучка электронов 200 эв с силой тока 15 μ а.

После выхода из ионизационной камеры ионы ускорялись в поле с напряженностью на 2—3 порядка большей, чем в области ионизации, и соответствующий этому участку вклад ионов-продуктов не учитывался.

Ускоряющее напряжение измерялось потенциометром ПШТВ-1. Давление исследуемых газов в ионизационной камере составляло $(1 \div 5) \cdot 10^{-4}$ тор. Зависимость интенсивности токов ионов-продуктов от давления имела квадратичный характер во всех случаях, кроме реакций №№ 3—5, где отклонения от него не превышали 25%. Поправки на содержание изотопа O^{18} вводились с учетом его естественного распространения. Результаты исследования относительных сечений реакций №№ 1—8 представлены на рис. 1. Опытные величины α , указанные в табл. 1, соответствуют совпадению расчетной (в приближении термoneйтральных реакций) и экспериментальной формы линий ионов-продуктов, показанному на рис. 2 для реакции № 1. Полученные для реакций №№ 1, 3, 6 результаты соответствуют литературным данным по их механизму (²⁻⁴).

Зависимость относительного сечения реакции № 1 от энергии соударения имеет характер $E^{-1/2}$ в области 0,2—0,8 эв, что согласуется с результатами (⁵). В интервале энергий от 0,8 до 1,5 эв $\sigma \sim E^{-1}$, а свыше 2,5 ÷ 3 эв можно считать $\sigma \sim \exp(-0,43 E)$ (^{2, 6}).

Относительное сечение реакции № 2, полученное с учетом отсутствия порога по кинетической энергии (⁷), может быть описано функцией $\sigma \sim \exp(-0,52 E)$ в области 1—3 эв, что согласуется с (^{2, 6}). Величина α для реакции № 2 соответствует образованию ионов HeH^+ в среднем по прямому механизму «срыва» протона (в основном от колебательно-возбужденных ионов H_2^+ (⁷)) в согласии с результатами (⁸) для более высоких энергий. Сечение реакции № 3 имеет вид $\sigma \sim E^{-1}$ при $E \geq 0,5$ эв в согласии с данными (⁹). Величины сечений (⁹) (при произвольной нормировке) указаны на рис. 1 для средних энергий ударяющих ионов $\bar{E}$ (²), рассчитанных по максимальным энергиям с использованием полученной здесь зависимости $\sigma(E)$. Точка, соответствующая энергии 1,7 эв, получена при экстраполяции $\sigma \sim E^{-1}$ до $E = 8$ эв.

Константы реакций типа №№ 3—5 и 8 определены в (¹⁰) при тепловых скоростях ударяющих ионов и в условии ускорения. Отношения этих констант скорости для каждой реакции соответствуют отношению исследованных здесь сечений в пределах погрешности измерений, если в результатах (¹⁰) также вычислить $\bar{E}$. Зависимость константы скорости реакций типа №№ 4 и 5 от напряженности поля в области ионизации изучалась в (¹¹). Рассчитанные по этим данным феноменологические сечения реакций $\sigma(E)$ в доступной для сравнения области $\bar{E} \lesssim 1$ эв воспроизводят кривые 4 и 5 на рис. 1 в пределах ошибки измерения, за исключением тепловой энергии, где данные (¹¹), по-видимому, завышены (¹⁰).

Немонотонность сечения реакции (6) образования ионов $C_2H_5^+$ из этилена при $E \simeq 1$ эв может быть связана с вкладом реакции осколочных ионов $C_2H_2^+$. В этом предположении характер зависимости сечения реакции $C_2H_2^+ + C_2H_4 \rightarrow C_2H_5^+ + (CH)$ от энергии согласуется с аналогичными качественными данными для константы скорости (¹²). Наблюдавшееся в (¹²) отклонение от квадратичной зависимости тока ионов-продуктов этой реакции от давления в наших измерениях не проявилось, что свидетельствует против ее 2-ступенчатого механизма с предварительной перезарядкой ионов $C_2H_2^+$ на молекулах этилена (¹²). Дополнительное уширение масс-спектральной линии ионов $C_{13}H_3^+$, которое должно сопровождать реакцию перезарядки, также не наблюдалось.

В пределах точности оценки механизма реакций №№ 5 и 7, ограниченной усредненной величиной α , изотопными поправками и реакциями осколочных ионов, можно полагать, что в них образуется промежуточный комплекс в согласии с выводами (¹) для реакции № 5. Постоянство сечения реакций №№ 4 и 8 в области $E \geq 1,2$ эв может быть связано с наложением процессов, имеющих разный характер $\sigma(E)$, как, например, участие ионов $(M - I)^+$ в реакции № 4 (¹¹). Реакции возбужденных нейтральных молекул в качестве ударяющих частиц здесь исключаются, так как в этом случае наблюдалась бы существенно большая ширина линии ионов-

продуктов с малыми величинами α . Полученное значение α для реакций №№ 4 и 8 свидетельствует о заметной доли прямого механизма «подхвата» с вероятностью $^{(2)} W_p \geq 0,5$. Можно отметить, что в идущих по механизму «подхват» реакциях образования ионов ND_4^+ и CD_3OD^+ с переходом одного атома могут участвовать только молекулярные ионы. Механизм подхвата реакции № 4 хорошо объясняет отсутствие зависимости кинетической энергии ионов NH_4^+ $^{(13)}$ и их выхода $^{(14)}$ от колебательной энергии ударяющих ионов.

Зависимость относительной вероятности перехода неэквивалентных атомов или ионов дейтерия в реакциях №№ 7, 8 от энергии соударения в наших опытах совпали с результатами $^{(15)}$, полученными для системы $\text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{CD}_3\text{OH}$ в общей для них области энергий $0,3 \leq E \leq 3$ эв. Из этого совпадения следует, что реакция № 8 идет в основном по механизму подхват атома, а в реакции № 7 образуется промежуточный комплекс. Постоянство сечения образования ионов CH_3ODH^+ при ионизации CH_3OD фотонами с энергией от 11 до 13 эв $^{(16)}$ также подтверждает механизм подхвата атома в реакции № 8.

В реакциях №№ 5, 7 и 8 наблюдалась относительно большая интенсивность «хвостов» линии ионов-продуктов. Это явление может быть объяснено изменением механизма и относительного вклада реакций осколочных ионов с энергией соударения наравне с выделением кинетической энергии. Выделению кинетической энергии реакции можно приписать некоторое смещение экспериментальной линии ионов-продуктов реакций №№ 1, 3 в сторону больших энергий относительно расчетных кривых $f_m(u)$. Величина этого смещения $\sim 0,06$ эв для обеих реакций в пределах ошибки измерений $\pm 0,02$ эв одинакова и соответствует приращению скорости иона-продукта по направлению удара первичного иона ($\theta = 0^\circ$). Оценочное значение кинетической энергии в системе центра инерции, выделенной по направлению $\theta = 0^\circ$, в несколько раз меньше соответствующей кинетической энергии в направлении $\theta = 90^\circ$ $^{(2, 3)}$. Это отношение свидетельствует об анизотропном распределении продуктов реакций №№ 1, 3 в системе центра масс в согласии с их прямым механизмом. Для реакций №№ 2, 8 смещения экспериментальной и расчетной кривых не наблюдалось. Для ионов-продуктов реакции № 2 кинетическая энергия движения в направлении $\theta = 90^\circ$ известна $^{(2)}$, и в этом случае распределение ее продуктов также можно считать анизотропным.

Выражаю искреннюю благодарность М. В. Гурьеву и Г. В. Карачевцеву за обсуждение и полезные замечания, Г. А. Озеровой — за образцы дейтерированных спиртов.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
минерального сырья
Москва

Поступило
2 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, сер. физич., 24, 1001 (1960). ² Л. В. Сумин, Хим. высоких энергий, 5, 99 (1971); Л. В. Сумин, М. В. Гурьев, ДАН, 193, 858 (1970). ³ M. Durup, J. Durup, J. Chim. Phys., 2, 386 (1967). ⁴ Z. Herman, A. Lee, R. Wolfgang, J. Chem. Phys., 51, 452 (1969). ⁵ R. H. Neynaber, S. M. Trujillo, Phys. Rev., 167, 63 (1968). ⁶ C. F. Giese, N. B. Maier II, J. Chem. Phys., 39, 739 (1963). ⁷ W. A. Chupka, J. Berkowitz, M. E. Russell, In: VI Intern. Conf. Phys. Electr. and Atom. Collision Boston, 1969. ⁸ M. A. Berta, B. J. Ellis, W. S. Koski, Adv. Chem. Ser., 58, 80 (1966). ⁹ A. Giardini-Guidoni, L. Friedman, J. Chem. Phys., 45, 937 (1966). ¹⁰ S. K. Gupta, E. G. Jones et al., Canad. J. Chem., 45, 3107 (1967). ¹¹ K. R. Ryan, J. Chem. Phys., 53, 3844 (1970); 52, 6009 (1970). ¹² M. T. Bowers, D. D. Elleman, J. L. Beauchamp, J. Phys. Chem., 72, 3599 (1968). ¹³ J. L. Franklin, M. A. Haney, J. Phys. Chem., 73, 2857 (1969). ¹⁴ W. A. Chupka, M. E. Russell, J. Chem. Phys., 48, 1527 (1968). ¹⁵ L. J. Leger, G. G. Meisels, T. O. Tiernan, J. Chem. Phys., 52, 4319 (1970). ¹⁶ В. К. Потапов, В. В. Сорокин, ДАН, 192, 590 (1970).