

Е. С. ЖУРКИН, М. В. ТИХОМИРОВ, Н. Н. ТУНИЦКИЙ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИССОЦИАЦИИ ИОНОВ He_2^+ И Ne_2^+
В ОБЛАСТИ КИНЕТИЧЕСКИХ ЭНЕРГИЙ ДО 100 эв**

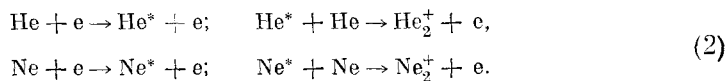
(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 21 VII 1972)

Экспериментальные исследования диссоциации ускоренных ионов при соударении с атомами и молекулами в области малых кинетических энергий позволяют получить информацию о возбуждении ионов — продуктов ионно-молекулярных реакций (¹, ²).

В настоящей работе измерены поперечные сечения диссоциации ионов He_2^+ и Ne_2^+ в области кинетических энергий (E_k) до 100 эв (в лабораторной системе координат) в следующих процессах:



Исследования проведены на удвоенной масс-спектрометрической установке типа Гизе и Майера (³), описанной ранее (⁴). Ионы He_2^+ и Ne_2^+ получены в ионном источнике первого масс-спектрометра (селектора) при достаточно низких давлениях He и Ne ($\leq 10^{-2}$ тор), т. е. в условиях, когда основным механизмом образования этих ионов является ассоциативная ионизация (⁵⁻⁷):



Вытягивающее напряжение в ионизационной камере источника во всех опытах поддерживалось приблизительно равным 50 в. При этой энергии селектор обеспечивал полное разделение атомарных (X^+) и молекулярных (X_2^+) ионов гелия и неона. Требуемая E_k пучков ионов X_2^+ задавалась разностью потенциалов, создаваемой между выходной щелью селектора и камерой соударений, причем за начало отсчета E_k принималось то тормозящее напряжение, при котором оставался 1% начальной интенсивности пучка. Давление He и Ne в камере столкновений составляло $\sim 4 \cdot 10^{-4}$ тор. Ионы X_2^+ и продукты их диссоциации в процессах (1), вышедшие из камеры столкновений, ускорялись до 5 кэв, фокусировались дублетом квадрупольных линз на входную щель второго масс-спектрометра, разделялись его магнитным анализатором и регистрировались вторичным электронным умножителем (ВЭУ). Абсолютные поперечные сечения диссоциации σ ионов X_2^+ рассчитывались по измеренным отношениям ионных токов X^+/X_2^+ с учетом различий коэффициентов умножения ВЭУ для ионов X^+ и X_2^+ и других дискриминационных факторов.

На рис. 1 даны зависимости σ ионов He_2^+ (кривая 1) и Ne_2^+ (кривая 2) от кинетической энергии этих ионов. Эти кривые относятся к ионам He_2^+ и Ne_2^+ , полученным при энергиях электронов ($E_{эл}$), соответственно равных ~ 40 и 28 эв, при которых их образование наиболее вероятно. Минимальная E_k ионов X_2^+ , при которой еще удавалось производить измерения отношений X^+/X_2^+ , составляла 1,5 эв. Отсюда можно заключить, что

энергии диссоциации D ионов He_2^+ и Ne_2^+ ; полученные в указанных условиях, $D(\text{He}_2^+, \text{Ne}_2^+) \leq 0,5$ эв.

Экспериментальные оценки энергий возбуждения исследованных нами ионов, сделанные ранее в $(8-13)$, существенно различаются: $D(\text{He}_2^+)$ от 0,3 до 3,9 эв, $D(\text{Ne}_2^+)$ от 0,33 до 2,0 эв. Разброс экспериментальных данных различных авторов обусловлен или различной энергией ионизирующих электронов, или различными механизмами образования. Так, например, в (12) оценка $D(\text{Ne}_2^+) = 1,6; 2,0$ эв относится к ионам Ne_2^+ , полученным в результате ионно-молекулярной реакции с участием трех частиц.

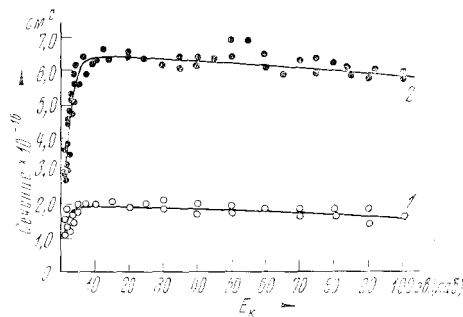


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости сечений диссоциации ионов He_2^+ (1) и Ne_2^+ (2) от их кинетической энергии

Рис. 2. Зависимости сечения диссоциации ионов He_2^+ (1А) и Ne_2^+ (1В) и их нормированной интенсивности соответственно (2А, 2В) от энергии электронов

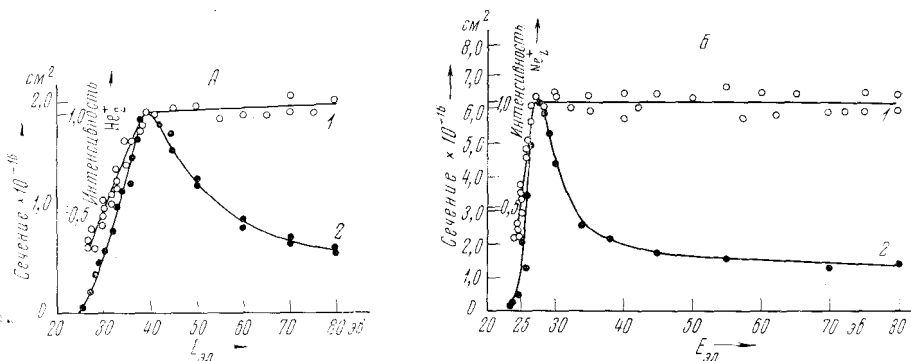


Рис. 2

Энергия связи основного состояния иона He_2^+ , рассчитанная теоретически, составляет 2,05 (14) , 2,22 (15) , 2,47 $(16, 17)$, 2,67 эв (18) и иона Ne_2^+ 1,65 эв (18) . Если сопоставить эти величины с нашими данными по энергиям диссоциации ионов He_2^+ и Ne_2^+ , то следует, что они сильно возбуждены. Принимая энергии связей основных состояний ионов He_2^+ и Ne_2^+ равными соответственно 2,47 и 1,65 эв, получаем энергии возбуждения ≥ 2 и $\geq 1,2$ эв, которые сохраняются в течение времени порядка 10^{-5} сек.

Из рис. 1 видно, что σ диссоциации этих ионов, начиная с энергий 5–10 эв, падают с повышением E_k . Аналогичная зависимость σ от E_k наблюдалась нами ранее для сильно возбужденных ионов D_2^+ (19) . Падение σ диссоциации с повышением E_k , по-видимому, характерно для простейших сильно возбужденных ионов и объясняется доминирующей ролью механизма диссоциации через колебательное возбуждение.

Следовало ожидать, что энергетическое состояние образующихся в реакциях (2) ионов He_2^+ и Ne_2^+ зависит как от энергии возбуждения атомов He^* и Ne^* , вступающих в реакцию, так и от энергии, уносимой электронами. Энергию возбуждения атомов X можно изменять, варьируя $E_{эл}$, при этом, по-видимому, должна изменяться и энергия возбуждения образующихся ионов X_2^+ . Чтобы проверить это предположение при фиксированной кинетической энергии ионов E_k , равной 50 эв, были сняты зависи-

мости сечений диссоциации от энергии электронов, возбуждающих атомы X. Результаты этих исследований приведены на рис. 2 (кривые 1А, В). На этих рисунках приведены также зависимости нормированных интенсивностей ионов He_2^+ и Ne_2^+ (кривые 2А, В) от $E_{\text{эл}}$. Форма последних кривых аналогична полученным ранее (⁶, ⁸).

Из рис. 2 (кривые 1А, В) видно, что σ диссоциации ионов H_2^+ убывает при $E_{\text{эл}} < 40$ эв, а ионов Ne_2^+ — при $E_{\text{эл}} < 28$ эв. Этот факт свидетельствует о том, что энергия возбуждения первичных ионов уменьшается. При увеличении $E_{\text{эл}}$ сверх указанных величин значения σ практически не изменяются. Поскольку даже при $E_{\text{эл}} > 80$ эв происходит перераспределение заселенностей возбужденных состояний атомов благородных газов (²⁰), наблюдаемый эффект, по-видимому, означает, что среднее возбуждение молекулярных ионов мало меняется в этом диапазоне $E_{\text{эл}}$.

В заключение заметим, что поскольку энергии диссоциации He_2^+ и Ne_2^+ (1,3 и 0,69 эв соответственно), полученные по потенциалам появления (⁸), значительно ниже теоретически рассчитанных энергий связи, весьма вероятно, что молекулярные ионы образуются возбужденными даже при пороговой энергии электронов.

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

Поступило
10 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ J. J. Leventhal, L. Friedman, J. Chem. Phys., 49, 1974 (1968). ² Е. С. Журкин, М. В. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, Хим. высоких энергий, 7, № 2 (1973). ³ C. F. Giese, W. B. Maier, J. Chem. Phys., 39, 739 (1963). ⁴ В. В. Иванов, М. В. Тихомиров, ДАН, 188, 387 (1969). ⁵ I. P. Molnar, I. A. Hornbeck, Phys. Rev., 82, 565 (1951). ⁶ I. A. Hornbeck, I. P. Molnar, Phys. Rev., 84, 621 (1951). ⁷ С. Е. Куприянов, Докторская диссертация, Физ.-техн. инст. им. Иоффе, Л., 1969. ⁸ M. S. Munson, J. L. Franklin, F. H. Field, J. Phys. Chem., 67, 1542 (1963). ⁹ W. H. Gramer, J. H. Simons, J. Chem. Phys., 26, 1272 (1957). ¹⁰ E. A. Masor, J. T. Vanderslice, J. Chem. Phys., 29, 361 (1958). ¹¹ E. A. Mason, J. T. Vanderslice, J. Chem. Phys., 30, 599 (1959). ¹² P. Kebabian, R. M. Haynes, S. K. Searles, J. Chem. Phys., 47, 1684 (1967). ¹³ M. A. Biondi, T. Holstein, Phys. Rev., 82, 962 (1951). ¹⁴ P. N. Reagan, J. C. Brown, F. A. Matsen, J. Am. Chem. Soc., 84, 2650 (1962). ¹⁵ S. Weinbaum, J. Chem. Phys., 3, 547 (1935). ¹⁶ L. Pauling, J. Chem. Phys., 1, 56 (1933). ¹⁷ B. Liu, Phys. Rev. Lett., 27, 1251 (1971). ¹⁸ T. L. Gilbert, A. C. Wahl, J. Chem. Phys., 55, 5247 (1971). ¹⁹ Н. Н. Туницкий, Е. С. Журкин, М. В. Тихомиров, Письма ЖЭТФ, 12, 312 (1970). ²⁰ R. M. St. John, F. L. Miller, C. C. Lin, Phys. Rev., 134A, 888 (1964).