Доклады Академии наук СССР
1976. Том 229, № 2

УДК 621.384.8

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. ЕЗЕРСКА (ПНР), С. П. КАБАНОВ, С. Е. КУПРИЯНОВ,
А. Н. СТЕПАНОВ

ОБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ ArH_2S^+, KrH_2S^+ И H_2S^+ В РЕАКЦИЯХ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ АРГОНА И КРИПТОНА С МОЛЕКУЛАМИ СЕРОВОДОРОДА

(Представлено академиком Я. М. Колотыркиным 3 III 1976)

Работа поставлена в связи с исследованиями радиолиза сероводорода, сенсибилизированного благородными газами ([1]). Измерения производили на масс-спектрометре с двухкамерным источником ионов, подобным описанному ранее ([2, 3]), при следующих условиях: 1) расстояние между камерой возбуждения атомов электронным ударом (первая камера) и камерой столкновений метастабильных атомов с молекулами (вторая камера) было ~1,5 см, 2) суммарные давления бинарных смесей аргона и криптона с сероводородом в источнике ионов не превышали $5\cdot10^{-5}$ тор, 3) ток электронов $\leqslant$0,8 ма, 4) энергия электронов $E_e\leqslant$200 эв, 5) напряжение на отклоняющем ионы и электроны конденсаторе 20 в. При этих условиях из источника выходили ионы, образованные только во второй энергии электронов (см. рис. 1) и от других условий.

В масс-спектрах бинарных смесей регистрировали ионные токи в области масс, соответствующих всем изотопам ионов H_2S^+, ArH_2S^+ и KrH_2S^+. Для определения природы и механизма образования этих ионов изучены зависимости их интенсивностей от изменения парциальных давлений компонент смесей (линейные), суммарного давления смесей (квадратичные), камере.

Анализ результатов этих опытов приводит к однозначному выводу о том, что ионы ArH_2S^+ и KrH_2S^+ образуются в реакциях ассоциативной ионизации:

$$Ar^m+H_2S\rightarrow ArH_2S^++e, \qquad (1)$$

$$Kr^m+H_2S\rightarrow KrH_2S^++e, \qquad (2)$$

а ионы H_2S^+ — в реакциях ионизации Пеннинга

$$Ar^m+H_2S\rightarrow Ar+H_2S^++e, \qquad (3)$$

$$Kr^m+H_2S\rightarrow Kr+H_2S^++e, \qquad (4)$$

происходящих при однократных столкновениях метастабильных атомов $Ar^m(^3P_2, ^3P_0)$ и $Kr^m(^3P_2, ^3P_0)$, энергии возбуждения которых равны 11,55—11,72 и 9,91—10,52 эв ([4]) с невозбужденными молекулами сероводорода, поскольку пороги появления всех этих ионов совпадают с порогами появления соответствующих метастабильных атомов (см. рис. 1). Если потенциал ионизации молекулы H_2S равен 10,47 эв ([5]), то в образовании ионов H_2S^+ по реакции (4) участвуют только ионы $Kr^m(^3P_0)$. Можно полагать, что при больших энергиях электронов, когда начинают появляться высоковозбужденные долгоживущие атомы ([2, 3, 6]) Ar^{**} и Kr^{**}, и они участвуют в реакциях типа (1)—(4). Однако вклад их в данных условиях мал, что следует из больших различий в ходе и положении максимумов соответствующих зависимостей, приведенных на рис. 1.

Относительные интенсивности комплексных ионов составляют ~0,1 для ArH_2S^+ и ~0,3 для KrH_2S^+, что свидетельствует о сравнительно большой вероятности процессов ассоциативной ионизации в реакциях метастабильных атомов аргона и криптона с молекулами сероводорода. Реакции (1)—(4) можно представить как автоионизацию «сверхвозбужденных» квазичастиц ArH_2S^{**} и KrH_2S^{**}. В зависимости от величины уносимой электроном энергии ионы ArH_2S^+ и KrH_2S^+ могут остаться стабильными или диссоциировать на ионы H_2S^+ и атомы Ar и Kr.

Нет принципиальных ограничений для возможности протекания реакций (1)—(4) и с возбужденными атомами аргона и криптона в коротко-

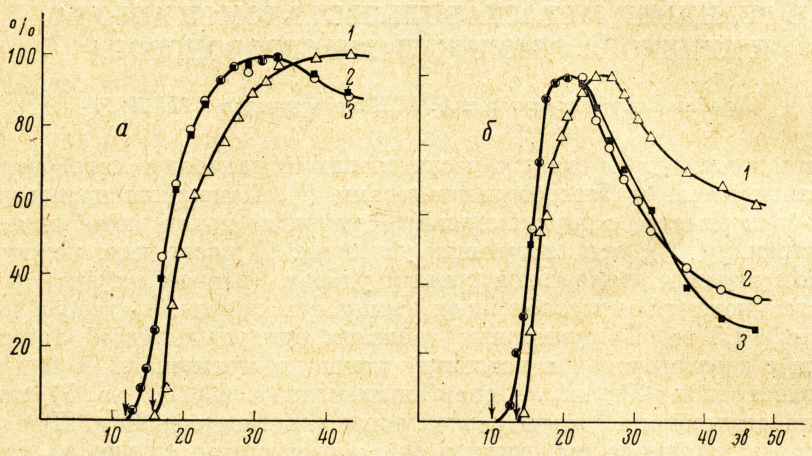


Рис. 1. Влияние энергии электронов E_e на интенсивности ионов в масс-спектрах бинарных смесей аргона (*а*) и криптона (*б*) с сероводородом. *а*: *1* – Ar^+, *2* – H_2S^+, *3* – ArH_2S^+; *б*: *1* – Kr^+, *2* – H_2S^+, *3* – KrH_2S^+. Стрелками отмечены энергии метастабильных и высоковозбужденных атомов. Ионы Ar^+ и Kr^+ образуются из соответствующих высоковозбужденных атомов Ar^{**} и Kr^{**} при ионизации их вблизи металлической поверхности во второй камере ([7])

живущих резонансных состояниях ([3]), вероятности образования которых больше. Естественно, что такие реакции будут происходить только при более высоких, чем в наших экспериментах, давлениях, когда времена между столкновениями возбужденных атомов и невозбужденных молекул достаточно малы ($\lesssim$ времена жизни возбужденного состояния ~10^{-8} сек.). В этих условиях сенсибилизирующая роль добавок благородных газов при радиолизе сероводорода может быть обусловлена и возбужденными атомами во всех состояниях, стимулирующими реакции, подобные (1)—(4), а также последующие ионно-молекулярные реакции, например,

$$ArH_2S^+ + H_2S \rightarrow Ar + (H_2S^+) \cdot H_2S,$$

$$KrH_2S^+ + H_2S \rightarrow Kr + (H_2S^+) \cdot H_2S,$$

$$H_2S^+ + H_2S \rightarrow H_3S^+ + HS \text{ и т. д.}$$

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

Поступило
12 II 1976

ЛИТЕРАТУРА

[1] *K. Jezierska, M. Foryś,* Nukleonika, v. 17, 23, 451 (1972). [2] *С. Е. Куприянов,* ЖЭТФ, т. 48, 467 (1965). [3] *С. Е. Куприянов,* Хим. высоких энергий, т. 6, 304 (1972). [4] *Б. М. Смирнов,* Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме, М., Атомиздат, 1968. [5] *Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев и др.,* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, М., «Наука», 1974, стр. 277. [6] *V. Cermak, Z. Herman,* Coll. Czechoslov. Chem. Commun., v. 29, 953 (1964). [7] *С. Е. Куприянов,* Письма ЖЭТФ, т. 5, 245 (1967).