

02;12

**Пороговые энергии появления
ионов-фрагментов диссоциативной
ионизации молекулы бензола
электронным ударом**

© *А.Н.Завилопуло, А.В.Снегурский,
Е.Э.Контрош, И.О.Цапфел*

Хорошо известно, что если энергия налетающего электрона в столкновительном процессе превышает некоторое пороговое для данной мишени значение, то их взаимодействие может привести к образованию ионизированных продуктов реакции. Естественно, что в случае комплексной мишени реакция ионизации может протекать по множеству каналов, приводя к образованию не только собственно "родительского" иона, но и семейства "дочерних" ионов-фрагментов. Фрагментарные ионы могут, в свою очередь, как иметь вид прямых осколков исходной молекулы (от атомарных до радикалов), так и являться результатом перестановочных процессов [1]. В любом случае непосредственный подсчет количества образованных фрагментов и тем более исследование динамики их выхода являются важной характеристикой строения, состояния и свойств исследуемой молекулы.

Ранее нами сообщалось об измерении выхода ионов, образующихся в результате процесса диссоциативной ионизации ряда простейших молекул [2] и некоторых сложных галогеносодержащих комплексов [3]. Настоящая работа посвящена обнаружению и анализу продуктов диссоциатив-

ной ионизации одной из наиболее "популярных" органических молекул — бензола (C_6H_6).

Помимо чисто фундаментального интереса, данные такого рода важны, на наш взгляд, и с точки зрения контроля загрязненности окружающей среды, поскольку в естественных условиях земная атмосфера насыщена продуктами жизнедеятельности и производственной активности человека, среди которых бензол, являющийся универсальным растворителем и распространенным реактивом, а следовательно, и продукты его фрагментации занимают заметное место.

Эксперименты проводились на экспериментальной высоковакуумной (рабочее давление $\sim 10^{-6}$ Тор) установке с квадрупольным масс-спектрометром (КМС). Молекулярный пучок бензола получался с помощью многоканального эффузионного источника, обеспечивавшего плотность молекул C_6H_6 в области взаимодействия на уровне 10^{10} см $^{-3}$. Источником электронов служила стандартная электронная пушка, позволявшая в режиме стабилизации тока получать электронные пучки регулируемой энергии (0–120 эВ) при токах до 5 мА и энергетической неоднородности ~ 0.4 эВ. Фрагментарные ионы регистрировались КМС типа МС 7303, снабженным системой цифрового накопления сигнала с приемника ионов (канального электронного умножителя ВЭУ-6) в памяти многоканального анализатора импульсов. Развертка энергии осуществлялась дискретно от генератора ступенчатого напряжения. Измеренные энергетические зависимости сечений образования ионов-фрагментов обрабатывались на компьютере (программа NUMERI) с последующим выводом на устройство графического отображения информации. Калибровка энергетической шкалы электронов осуществлялась по порогу появления ионов N_2^+ ; точность этой процедуры практически определялась неоднородностью энергий электронов пучка и составляла ± 0.5 эВ.

В работе были впервые измерены кривые энергетических зависимостей выхода фрагментарных ионов (H_2^+ , C^+ , $C_3H_4^+$, $C_2H_5^+$)/ C_6H_6 в интервале энергий налетающих электронов от порога до 120 эВ и их начальные участки. В первом случае шаг сканирования энергии электронов составлял 1.3 эВ, в припороговой области — 0.26 эВ. Начальные участки кривых затем подвергались двукратному дифференцированию с целью определения пороговых энергий согласно методике, предложенной Лоссингом [4]. Далее кривые спрямлялись с помощью фильтра Марме [5] и результат спрямления вычитывался из исходной кривой. Это позволило выявить наличие вкладов от различных каналов образования фрагментов и произвести подгонку потенциалов появления групп ионов по формуле Брейта-Вигнера.

Пороговые энергии E_n появления ионов-фрагментов диссоциативной ионизации молекулы бензола

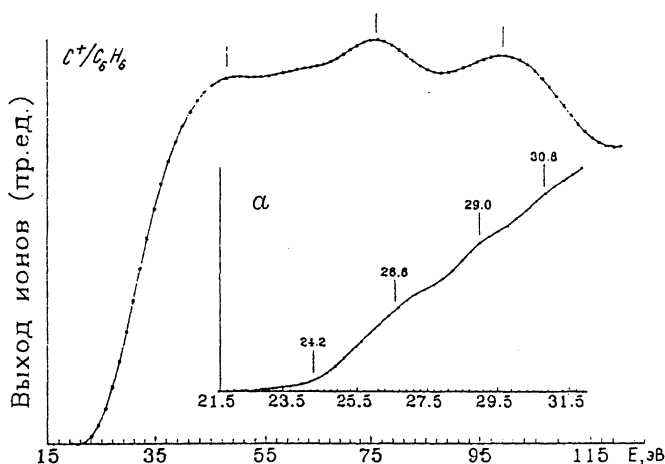
Фрагмент	Потенциал ионизации свободного радикала, эВ [6]	E_n , эВ
H_2^+	15.43	19.0 21.3 24.9
C^+	11.26	24.2 26.6 29.0 30.8
$C_2H_5^+$	—	14.2 17.5 18.7
$C_3H_4^+$	—	17.4 23.5

Результаты определения пороговых энергий для всех типов исследовавшихся в работе фрагментов сведены в таблицу.

Видно, что нами для каждого типа фрагмента обнаружено от двух до четырех порогов появления, причем они сильно разнятся в зависимости от типа фрагментарного иона. Обращает на себя внимание значительная величина пороговой энергии выхода атомарного иона C^+ , более чем на 12 эВ превышающая потенциал ионизации атома углерода.

К сожалению, практически полное отсутствие подобных данных для молекулы бензола в литературе (за исключением, пожалуй, лишь работы [7]) не позволило нам провести сравнение полученных в эксперименте величин с известными ранее.

В качестве примера на рис. 1 показана измеренная в работе кривая относительного выхода ионов углерода C^+ .



Энергетическая зависимость выхода ионов C^+ в процессе диссоциативной ионизации молекулы C_6H_6 электронным ударом. α — припороговый участок зависимости. Штрихи соответствуют положениям особенностей кривых.

Видно, что энергетическая зависимость сечения характеризуется тремя выраженными максимумами при 50.4, 76.4 и 99.8 эВ. Приведенный на рис. 1, а начальный участок этой кривой (полученный с шагом 0.26 эВ) позволяет обнаружить дополнительную структуру на восходящей части кривой. Если природа возникновения трех основных максимумов связана, скорее всего, с динамикой вклада различных состояний исходной молекулы C_6H_6 в заселение отталкивательных термов, то наличие изломов на начальном участке кривой свидетельствует о последовательном включении каналов диссоциации исходной молекулы C_6H_6 , различающихся энергиями возбуждения молекулярных состояний. Анализ приведенных данных позволяет предположить, что своим происхождением эти фрагментарные группы обязаны не только прямой диссоциации из отталкивательных термов исходной молекулы, но и процессам автоионизации и предьонизации. Более точную информацию об исходных молекулярных состояниях, дающих вклад в образование как атомарных ионов C^+ , так и остальных фрагментов, по-видимому, может дать лишь анализ распределений указанных ионных групп по их кинетическим энергиям.

Таким образом, нами впервые экспериментально исследован выход ионных фрагментов диссоциативной ионизации молекулы бензола электронным ударом и установлены пороговые энергии появления различных групп указанных ионов.

Настоящая работа выполнена при частичной финансовой поддержке Объединенного фонда правительства Украины и Международного Научного Фонда Дж. Сороса (грант № K4R100).

Список литературы

- [1] Maerk T.D. // *Electr.-Molec. Interact.* 1984. V. 1. P. 251-334.
- [2] Жуков А.И., Завилопуло А.Н., Снегурский А.В. и др. // *Письма в ЖТФ.* 1989. Т. 15. В. 2. С. 22-25.
- [3] Snegursky A.V., Zhukov A.I., Zaviolopulo A.N. et al. // *Abstr. Contr. Pap. IV ECAMP. Riga, 1992.* P. 424.
- [4] Lossing F.P., Emmel R.H., Giessner B.G. et al. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. N 2. P. 5431-5433.
- [5] Arsenault H.H., Marmet P. // *Rev. Sci. Instr.* 1977. V. 48. P. 512-516.
- [6] Радциг А.А., Смирнов Б.М. *Параметры атомов и атомарных ионов.* М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
- [7] Margreiter D., Deutsch H., Schmidt M. et al. // *Int. J. Mass. Spectr. Ion Proc.* 1990. V. 100. P. 157-176.

Поступило в Редакцию
19 июля 1995 г.