

02;10;12

Взаимодействие ионов ${}^3\text{He}^{2+}$ и Ar^{6+} с молекулами ацетилена, этилена и этана

© В.В. Афросимов,¹ А.А. Басалаев,¹ Ю.Г. Морозов,¹ М.Н. Панов,¹ О.В. Смирнов,² Э.А. Тропп¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр РАН,
195220 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 11 октября 2010 г.)

Методом времяпролетной масс-спектрометрии изучены процессы, протекающие при захвате электронов многозарядными ионами ${}^3\text{He}^{2+}$ и Ar^{6+} с энергией $6z$ keV (z — заряд иона) у молекул C_2H_n ($n = 2, 4, 6$), имеющих разную кратность С–С-связей. Схемы фрагментации образующихся молекулярных ионов устанавливались на основе анализа корреляций времени регистрации всех ионов-фрагментов. Измерены абсолютные величины сечений захвата одного электрона и захвата с ионизацией, а также сечения образования ионов-фрагментов в этих процессах. Определены абсолютные значения полных сечений захвата нескольких электронов.

Введение

Этан (C_2H_6), этилен (C_2H_4) и ацетилен (C_2H_2) представляют собой серию простейших органических веществ, обладающих соответственно одинарной, двойной и тройной углерод-углеродной связью. Увеличение кратности связи между атомами углерода приводит к изменению геометрии молекулы, в частности к уменьшению длины связи С–С, и увеличению ее прочности, но слабо влияет на потенциал ионизации и длины углерод-водородных связей (см., например, [1]). В то же время хорошо известно, что сечение захвата электронов многозарядным ионом сильно зависит от потенциала ионизации молекулы-мишени. При этом сечения процессов диссоциации молекулярных ионов, вызванные захватом электрона у молекулы, зависят, как правило, от энергии, необходимой для осуществления процессов, и наличия потенциальных барьеров на пути реакции. Помимо этого происходят процессы ассоциации частиц-фрагментов, которые не имели прямой межатомной связи в исходном молекулярном ионе, что влияет на вероятность фрагментации.

Абсолютные величины сечений процесса ионизации электронным ударом, в том числе сечений различных каналов процесса диссоциативной ионизации молекул C_2H_n , измерялись в многочисленных исследованиях, результаты которых собраны в работе [2].

Исследования взаимодействия ионов с этими молекулами также ведутся, но данных по величинам сечений немного. В работах [3–5] были вычислены и измерены методом ослабления пучка налетающих ионов сечения захвата электрона протонами с энергией менее 10 keV у различных молекул углеводородов, в том числе и молекул ацетилена, этилена и этана.

В работе [6] также при взаимодействии протонов с энергией столкновения 6–50 keV были измерены полные и дифференциальные по углу рассеяния налетаю-

щего иона сечения захвата, захвата с ионизацией, ионизации и двукратной ионизации ацетилена. В работе [7] измерены сечения захвата электрона протонами и потери электрона атомами водорода с энергией 60–120 keV при столкновении с молекулами углеводородов, в том числе и молекул C_2H_n . Было показано, что сечения исследованных процессов подчиняются простому правилу аддитивности, т.е. пропорциональны количеству атомов водорода и углерода в молекуле. Очевидно, что ожидать такой простой зависимости для сечений захвата электрона у многоатомных молекул медленными многозарядными ионами не следует. Действительно, в работе [8] были измерены суммарные сечения захвата s электронов $\sigma_t = \sum_s \sigma^{z-z-s}$ (где z и $z-s$ — начальный и конечный заряды налетающего иона) для ионов Ar^{z+} ($z = 2-9$) и Ne^{z+} ($z = 2-6$) с энергией $2z$ keV у различных углеводородов, включая молекулы C_2H_n . Авторы работы [8] предложили для суммарного сечения захвата электронов аналитическое выражение, основанное на классической модели надбарьерных переходов и зависящее от потенциала ионизации мишени и заряда налетающего иона.

Задачей настоящей работы является измерение абсолютных сечений процессов захвата электронов многозарядными ионами Ar^{6+} и He^{2+} и определение сечений фрагментации молекулярных ионов, образующихся в процессах захвата электрона и захвата с ионизацией. Для этого осуществляется детектирование всех образующихся заряженных фрагментов молекулярного иона и проводится анализ корреляций между временами их регистрации.

Методика эксперимента

Для проведения исследований была использована экспериментальная методика, описанная в работах [9–11], с

модернизированной системой регистрации. Хорошо коллимированный монокинетический пучок ионов (${}^3\text{He}^{2+}$ или Ar^{6+}) с энергией $6z$ keV пересекал эффузионную струю молекул-мишеней. Изотоп ${}^3\text{He}$ был использован для того, чтобы избежать влияния на результаты возможной примеси ионов H_2^+ с тем же значением m/z , что и у ${}^4\text{He}^{2+}$, в пучке налетающих ионов. Пересечение ионного пучка и молекулярной струи происходило в области однородного электрического поля вытягивающего конденсатора, которое направляло ионы, образовавшиеся в газе-мишени, в ионно-оптическую систему времяпролетного масс-анализатора. Эти ионы, пройдя оптическую систему масс-анализатора, имели энергию $2.5q$ keV (где q — заряд иона-фрагмента) и дополнительно ускорялись напряжением 14 kV, после чего регистрировались детектором в счетном режиме. Благодаря дополнительному ускорению достигалась высокая и практически одинаковая эффективность регистрации ионов различной массы и заряда.

Зарядовое состояние налетающего иона после столкновения анализировалось электростатическим анализатором, и импульсы их детектора использовались в качестве временного „репера“ регистрирующей системы. Сигналы детектора времяпролетного масс-анализатора регистрировались в „многостоповом“ режиме, т.е. в режиме, позволяющем зафиксировать разницу Δt между „репером“ и временами детектирования всех ионов, зарегистрированных детектором времяпролетного анализатора в течение заранее заданного временного интервала, начало которого определяется „репером“. При этом, поскольку время пролета налетающих ионов от области взаимодействия до детектора может быть больше времени пролета самых легких ионов-фрагментов по тракту времяпролетного анализатора, была обеспечена возможность сдвига начала временного интервала в область до регистрации налетающего иона. Ранее, в стандартной „старт-стоповой“ системе регистрации, для компенсации времени пролета налетающего иона использовалась линия задержки времени регистрации ионов-фрагментов. Длительность временного интервала определялась диапазоном масс ионов, регистрируемых масс-спектрометром, и могла варьироваться до $100 \mu\text{s}$.

При измерении сечений элементарных процессов, связанных с фрагментацией молекулярных ионов, особенно многозарядных молекулярных ионов, основной технической проблемой, вне зависимости от выбранного метода анализа их массового и зарядового состава, является обеспечение полного сбора ионов-фрагментов, кинетическая энергия которых может достигать нескольких десятков электрон-вольт (см., например, [12,13]).

При использовании времяпролетного спектрометра даже небольшие начальные кинетические энергии (менее 1 eV), приобретаемые ионами-фрагментами при их образовании, отражаются на форме и ширине соответствующего пика в спектре. Ионы, имеющие компонент импульса, направленный в сторону масс-спектрометра,

летят несколько быстрее и регистрируются раньше частиц с нулевыми начальными энергиями, а частицы, имеющие импульсы, направленные от масс-спектрометра, должны затормозиться вытягивающим полем и затем развернуться в обратном направлении, поэтому они регистрируются позже. Ионы, получившие в процессе диссоциации молекулярного иона импульсы, которые лежат в плоскости, перпендикулярной оси спектрометра, при некоторой пороговой энергии, зависящей от функции пропускания спектрометра $T(E)$, перестают проходить через его тракт и не регистрируются. Их потеря приводит к искажению формы пика в масс-спектре, на его вершине появляется провал и он становится „двугорбым“.

В связи с этим были рассчитаны и экспериментально подобраны два режима работы спектрометра, определяемые потенциалами ионной оптики. В режиме „а“ обеспечивался полный сбор частиц с начальными энергиями до 9 eV, что важно при определении сечений процессов образования соответствующих ионов. В свою очередь, в режиме „b“ пороговая энергия была менее 2 eV, что существенно для анализа спектров начальных кинетических энергий ионов-фрагментов. На рис. 1 приведены полученные в обоих режимах масс-спектры ионов фрагментов, образующихся при захвате одного электрона ионом Ar^{6+} у молекул этилена.

На вставке к рис. 1 приведены пики протонов в спектрах. Из приведенных данных видно, что сбор энер-

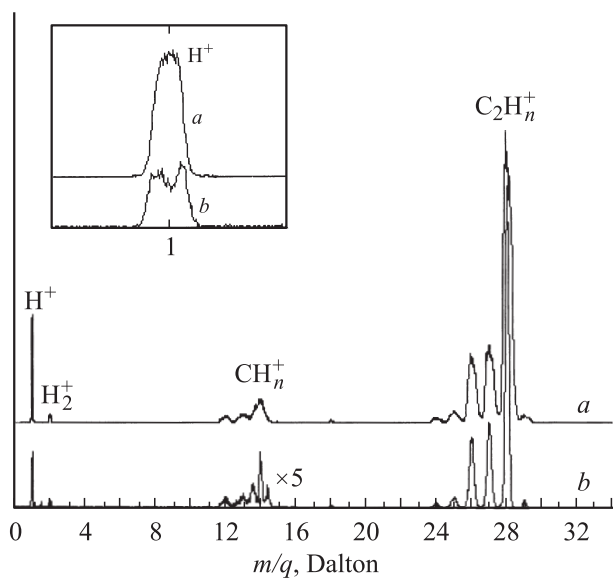


Рис. 1. Масс-спектры ионов-фрагментов, образующихся при захвате одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул этилена. Спектры образованы частицами, зарегистрированными первыми после сигнала „старт“ — сигнала регистрации иона Ar^{+5} , захватившего один электрон у молекулы мишени. Для удобства анализа рисунка интенсивности пиков с массами от 1 до 16 в спектре, полученном в режиме „b“, умножены на 5, а спектр, полученный в режиме „а“, сдвинут вверх по оси ординат. На вставке приведены пики протонов в спектрах, „двугорбый“ пик в спектре „b“ также умножен на 5.

гичных фрагментов в режиме „а“ много выше, чем в режиме „b“ и, судя по форме пика самых энергичных фрагментов — протонов, для процессов, сопровождающих захват одного электрона, близок к 100%. Таким образом, режим „а“ позволяет провести измерение величин относительных сечений образования ионов-фрагментов, не вводя поправочных коэффициентов, определяемых функцией пропускания масс-спектрометра. Режим „b“ позволяет для каждого пика в масс-спектре с определенным соотношением m/q разделить вклад ионов с малыми и большими начальными энергиями. В спектре на рис. 1 для режима „b“ виден узкий пик с массой 14, идентифицируемый как ион CH_2^+ . Его образование, очевидно, связано с диссоциацией молекулярного иона C_2H_4^+ на один заряженный и нейтральные фрагменты. Два сателлитных пика, как будет показано ниже, в основном обусловлены диссоциацией иона $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ на два заряженных фрагмента. Режим „b“ по своим возможностям близок к экспериментам, в которых с целью анализа кинетических энергий образовавшихся фрагментов вводилась геометрическая коллимация, позволяющая выделить ионы, получившие в результате диссоциации молекулы импульсы, почти параллельные оси масс-спектрометра (см., например, [14]).

Экспериментальная установка оснащена современной системой автоматизации на основе компьютерных технологий. Для регистрации и обработки компьютером информации, получаемой от экспериментальной установки (организации измерительных каналов и каналов управления), использована технология „виртуальных приборов“ фирмы National Instruments и программная среда Lab View, на основе которой авторами работы было разработано соответствующее программное обеспечение. Программа обработки данных позволяла реализовывать несколько вариантов вывода информации. Можно было получить времяпролетные спектры, характеризующиеся порядковым номером регистрации иона-фрагмента после сигнала „старт“, т.е. сигнала регистрации налетающего иона, захватившего у молекулы-мишени определенное количество электронов s . Для исследуемых партнеров столкновений сумма интегралов пиков в спектре, который образован частицами, зарегистрированными первыми, пропорциональна полному сечению σ^{zz-s} захвата s электронов, т.е. сумме сечений всех процессов изменения зарядового состояния молекул-мишеней, сопровождающих захват s электронов

$$\sigma^{zz-s} = \sum_q \sigma_{0q}^{zz-s}, \quad (1)$$

где нижние индексы „0q“ обозначают начальное и конечное зарядовое состояние молекулы мишени.

Этот вывод справедлив, даже если часть энергичных ионов теряется из-за неполного сбора, так как для регистрации акта осуществления процесса необходимо детектирование только одного из ионов-фрагментов. Это особенно важно при изучении процессов захвата нескольких электронов, когда образуется несколько

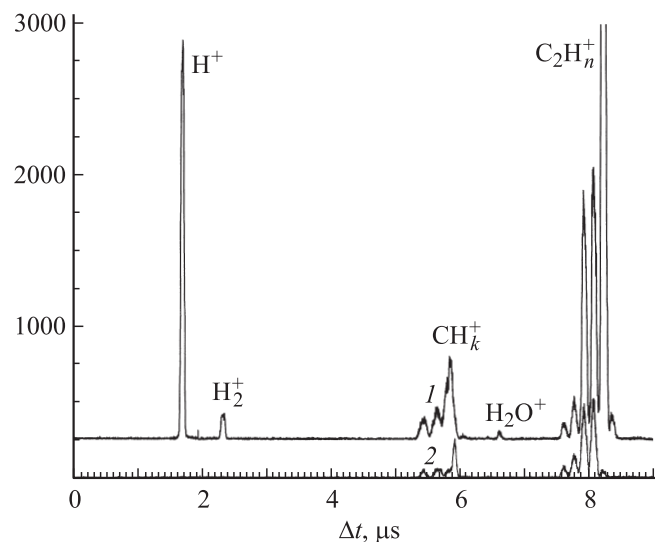


Рис. 2. Спектры ионов-фрагментов, образующихся при захвате одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул этилена. Спектр 1 образован ионами, зарегистрированными первыми после сигнала „старт“, спектр 2 — ионами, зарегистрированными вторыми. Основной пик в спектре 1 C_2H_4^+ показан по высоте частично. Спектр 1 сдвинут по оси ординат.

заряженных фрагментов, обладающих значительными кинетическими энергиями.

На рис. 2 приведены спектры ионов-фрагментов, образующихся при захвате одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул этилена. Спектр 1 образован частицами, зарегистрированными первыми после сигнала „старт“, спектр 2 — частицами, зарегистрированными вторыми, т.е. соответствует процессам, когда образуется как минимум два иона-фрагмента. В действительности спектр 2 практически полностью обусловлен процессом захвата с ионизацией σ_{02}^{65} , поскольку сумма интегралов пиков в спектре частиц, зарегистрированных третьими после сигнала „старт“, мала. Таким образом, разница суммы интегралов пиков приведенных спектров пропорциональна сечению одноэлектронного захвата σ_{01}^{65} .

Сечения процессов, в которых образуются пары заряженных фрагментов, получались из анализа так называемой карты совпадений — трехмерного спектра, в котором по оси X отложено время регистрации первой частицы-фрагмента (Δt_1), а по оси Y — второй (Δt_2). Программа обработки позволяла получать карты совпадений для любой комбинации номеров зарегистрированных фрагментов, например 1 и 2, или 2 и 4. Количество совпадений зарегистрированных пар ионов отложено по оси Z .

На рис. 3 приведен фрагмент карты совпадений, соответствующий совпадениям протона с различными вторыми ионами-фрагментами, образующимися при захвате одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул ацетилена. Интегралы „островов“, наблюдаемых на карте совпадений, пропорциональны сечению процесса образования соответствующей пары ионов.

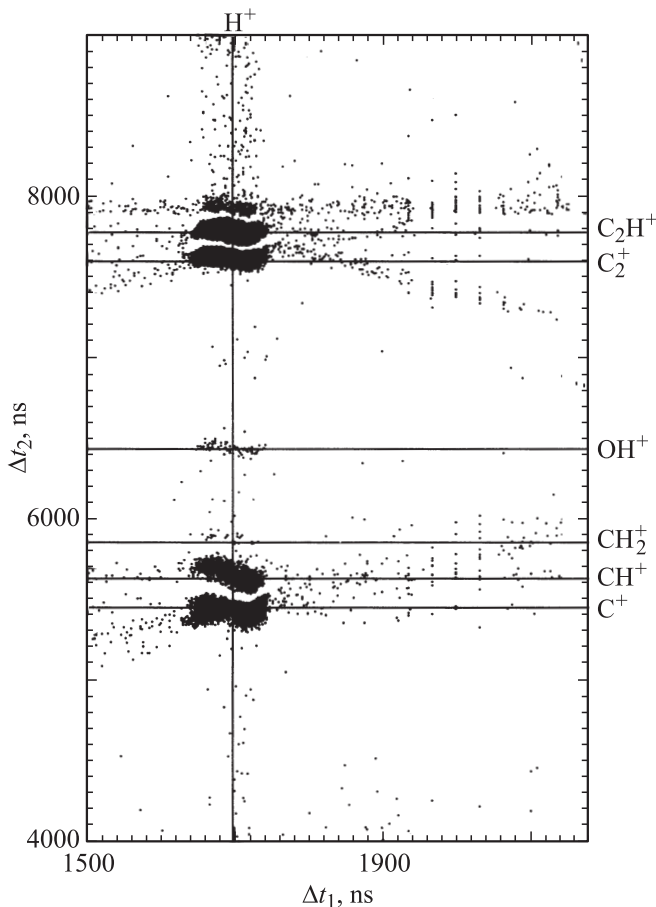


Рис. 3. Фрагменты карты совпадений пары ионов-фрагментов, образующихся при захвате одного иона Ar^{6+} у молекул C_2H_2 .

Для калибровки абсолютной величины сечения в качестве мишени использовалась смесь исследуемого газа и аргона. Величина сечения захвата одного электрона определялась следующим образом:

$$\begin{aligned} \sigma^{zz-1}(\text{C}_2\text{H}_n) &= \sigma^{zz-1}(\text{Ar}) \frac{N(\text{C}_2\text{H}_n)P(\text{Ar})}{N(\text{Ar})P(\text{C}_2\text{H}_n)} \sqrt{\frac{M(\text{C}_2\text{H}_n)}{M(\text{Ar})}} \\ &= k^{zz-1} \sigma^{zz-1}(\text{Ar}), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\sigma^{zz-1}(\text{Ar})$ — данные по сечениям захвата одного электрона в Ar, $N(\text{C}_2\text{H}_n)$ — интеграл пиков в масс-спектре, соответствующих регистрации ионов исследуемого вещества и зарегистрированных первыми после сигнала „старт“, $N(\text{Ar})$ — интеграл пиков, соответствующих регистрации ионов Ar^{q+} , $P(\text{Ar})$ и $P(\text{C}_2\text{H}_n)$ — парциальные давления газов в смеси. Множитель, равный корню квадратному из отношения масс, учитывает зависимость концентрации молекул и атомов в струйной мишени от их тепловых скоростей в области взаимодействия. Величина калибровочного коэффициента k^{zz-1} определяется по результатам измерений настоящей работы, точность измерения k^{zz-1} обсуждается ниже.

Чистота газа-мишени контролировалась при измерении масс-спектров. В спектре фонового газа основной

по величине пик был обусловлен молекулами воды, и он был пренебрежимо мал по сравнению с пиками ионов-фрагментов молекулы мишени (рис. 2). При исследовании молекул этилена и этана вклад в пики с массами $m/q = 28$ и 14 могла бы дать примесь азота. Отсутствие азота в спектре контролировалось по спектрам, образующимся при захвате трех электронов при столкновении ионов Ar^{6+} с молекулами. При наличии в газе примеси азота должен наблюдаться пик двухзарядных ионов N^{2+} с $m/q = 7$, который не наблюдается в спектре многократно ионизованных молекул углеводородов.

Использованный в исследованиях ацетилен был незначительно загрязнен ацетоном. В спектре наблюдались небольшие характерные для ацетона пики $m/q = 43$ и 58 . В связи с тем что сечения захвата нескольких электронов у молекулы ацетона многократно превышают аналогичные сечения для молекулы ацетилена, газ-мишень дополнительно очищался. Для этого он пропусклся через ловушку при температуре -90°C . Благодаря этой процедуре концентрация примеси была уменьшена более чем на порядок.

Результаты и их обсуждение

Абсолютные величины сечений процессов захвата электронов

В табл. 1 приведены сечения процессов захвата s электронов σ^{66-s} , захвата одного электрона σ_{01}^{65} и захвата с ионизацией σ_{02}^{65} ионами Ar^{6+} с энергией 36keV у молекул C_2H_n . Данные относительных измерений нормированы согласно выражению (2) на сечение захвата электрона σ^{65} ионами Ar^{6+} у атомов Ar. Кроме величин сечений в таблице приведен калибровочный коэффициент k^{65} . Точность определения калибровочного коэффициента определялась в основном точностью измерения парциальных давлений компонентов газовой смеси. В литературе имеются всего две работы, в которых были измерены сечения захвата электрона, необходимые для калибровки. В работе [15] для сечения $\sigma^{65}(\text{Ar})$ была получена медленно убывающая зависимость в диапазоне

Таблица 1. Сечения процессов захвата s электронов σ^{66-s} , захвата одного электрона σ_{01}^{65} и захвата с ионизацией σ_{02}^{65} ионами Ar^{6+} с энергией 36keV у молекул C_2H_n (в единицах 10^{-16}cm^2) и коэффициент k^{65} в выражении (2)

Параметр	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
k^{65}	0.82 ± 0.15	1.02 ± 0.15	0.90 ± 0.15
σ_{01}^{65}	38.8	45.3	40.8
σ_{02}^{65}	2.8	6.9	5.0
σ^{65}	41.6	52.2	45.8
σ^{64}	11.3	19.2	18.4
σ^{63}	5.4	9.2	9.3
σ^{62}		3.2	4.3
$\Sigma\sigma^{66-s}$	58.3	83.9	77.9
$\Sigma\sigma^{66-s}$ [8]	93	100	103

Таблица 2. Сечения процессов захвата одного электрона σ_{01}^{21} и захвата с ионизацией σ_{02}^{21} ионами ${}^3\text{He}^{2+}$ с энергией 12 keV у молекул C_2H_n (в единицах 10^{-16}cm^2) и коэффициент k^{21} в выражении (2)

Параметр	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
k^{21}	1.47 ± 0.03	2.07 ± 0.03	1.96 ± 0.3
σ_{01}^{21}	12.1	16.8	15.9
σ_{02}^{21}	0.3	0.7	0.7
σ^{21}	12.4	17.5	16.6

энергий от 48 ($67 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$) до 90 keV ($63 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$). В более поздней работе [16] измерения проводились в диапазоне энергий от 6 до 48 keV, была получена медленно убывающая зависимость, но величина сечения была ниже, чем в работе [15] и в диапазоне энергий от 18 до 48 keV, почти не меняясь, составляла $\sigma^{65}(\text{Ar}) = 35 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$. Для калибровки сечений захвата электрона у молекул C_2H_n была выбрана средняя величина $\sigma^{65}(\text{Ar}) = 51 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$. Абсолютные величины сечений, полученные при таких условиях нормировки, хорошо согласуются с суммарными сечениями захвата, измеренными в работе [8] при энергии 12 keV.

В табл. 2 приведены сечения процессов захвата одного электрона σ_{01}^{21} и захвата с ионизацией σ_{02}^{21} ионами ${}^3\text{He}^{2+}$ с энергией 12 keV у молекул C_2H_n . Для определения абсолютных величин сечений были использованы полное сечение захвата одного электрона ионом He^{2+} у атомов Ar ($\sigma^{21}(\text{Ar}) = 9 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$) из работы [16], и сечение захвата электрона $\sigma_{01}^{21}(\text{Ar}) = 5.7 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$ — из работы [17]. Данные работ [16] и [17] хорошо согласуются между собой с учетом того, что, как было получено в настоящей работе

$$\sigma^{21} = \sum_{q=1}^3 \sigma_{0q}^{21} = (1.39 \pm 0.02) \sigma_{01}^{21}.$$

Для калибровки сечений захвата электрона у молекул C_2H_n была выбрана средняя величина $\sigma^{21}(\text{Ar}) = 8.5 \cdot 10^{-16} \text{cm}^2$.

Сечения образования ионов-фрагментов

В табл. 3–5 приведены сечения образования ионов-фрагментов в процессе захвата одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул C_2H_n . В столбце, обозначенном I_{tot} , приведены сечения образования ионов-фрагментов в процессах захвата и захвата с ионизацией. Сумма всех сечений, приведенных в этом столбце, равна $\langle F \rangle \sigma^{65}(\text{C}_2\text{H}_n)$, где $\langle F \rangle$ — среднее число ионов-фрагментов, образующихся при захвате одного электрона у молекулы. В столбце, обозначенном $I_{\text{sc}} + N$, приведены сечения образования ионов-фрагментов при диссоциации однозарядного молекулярного иона с образованием одного иона и нейтральных фрагментов. В остальных столбцах

приведены сечения образования различных пар ионов в процессе захвата с ионизацией, обозначенных в таблицах Ion 1 и Ion 2. Как видно из приведенных данных и, как следовало ожидать, основываясь на данных по ионизации исследуемых молекул электронным ударом [18–20], с ростом кратности связи атомов углерода в молекулах суммарные сечения диссоциации молекулярных ионов уменьшаются.

Для молекул ацетилена и этилена основным по величине сечения является процесс, в котором захват электрона вообще не приводит к диссоциации образующегося молекулярного иона. Самый энергетически выгодный процесс диссоциации иона C_2H_2^+ , сопровождающийся отрывом одного атома водорода, требует затраты энергии $D = 5.8 \text{eV}$ [21]. Диссоциация иона C_2H_4^+ имеет два наиболее энергетически выгодных канала процесса, имеющие, как видно из табл. 4, примерно равные сечения: во-первых, отрыв одного атома водорода ($D = 2.9 \text{eV}$) и, во-вторых, отрыв молекулы водорода

Таблица 3. Сечения образования ионов-фрагментов в процессе захвата одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул C_2H_2 (в единицах 10^{-17}cm^2)

I_{tot}	$I_{\text{sc}} + N$	Ion (Ion 2)	Ion 1		
			H^+	C^+	CH^+
246.6	246.6	C_2H_2^+			
48.8	39.0	C_2H^+	9.5		
14.6	10.5	C_2^+	3.8		
2.2	1.6	CH_2^+		0.6	
49.8	49.8	$\text{C}_2\text{H}_2^{2+}$			
30.1	20.5	CH^+	1.0	1.5	3.8
18.3	12.6	C^+	2.5	0.5	
28.7	11.8	H^+			

Примечание. Столбец I_{tot} — сечения образования ионов-фрагментов (Ion) в процессах захвата и захвата с ионизацией. Столбец $I_{\text{sc}} + N$ — сечения образования ионов-фрагментов в процессах диссоциации однозарядного молекулярного иона на ион и нейтральные фрагменты. Остальные столбцы — сечения образования различных пар ионов (Ion 1 и Ion 2), образующихся в процессе захвата с ионизацией.

Таблица 4. Сечения образования ионов-фрагментов в процессе захвата одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул C_2H_4 (в единицах 10^{-17}cm^2)

I_{tot}	$I_{\text{sc}} + N$	Ion (Ion 2)	Ion 1				
			H^+	H_2^+	C^+	CH^+	CH_2^+
247.7	247.7	C_2H_4^+					
90.0	69.8	C_2H_3^+	20.5				
80.0	60.7	C_2H_2^+	15.0	3.3			
16.5	10.2	C_2H^+	5.5	0.5			
7.1	4.3	C_2^+	2.6	0.05			
43.2	28.5	CH_2^+	0.8	0.02	1.5	2.3	5.1
16.1	10.0	CH^+	2.4	0.03	0.7	0.5	
9.8	5.6	C^+	1.9	0.01	0.1		
5.4	1.4	H_2^+	0.1				
70.3	21.6	H^+					

Таблица 5. Сечения образования ионов-фрагментов в процессе захвата одного электрона ионами Ar^{6+} у молекул C_2H_6 (в единицах 10^{-17} cm^2)

I_{tot}	$I_{\text{sc}} + N$	Ion (Ion 2)	Ion 1							
			H^+	H_2^+	H_3^+	C^+	CH^+	CH_2^+	CH_3^+	
40.1	40.1	C_2H_6^+								
35.5	35.1	C_2H_5^+	0.1							
166.5	161.1	C_2H_4^+	2.4	2.2						
76.1	55.4	C_2H_3^+	10.9	5.6	3.8					
45.1	31.5	C_2H_2^+	9.4	3.3	0.8					
9.6	5.3	C_2H^+	3.6	0.3						
2.5	1.3	C_2^+	1.1	0.1						
1.0	0.6	CH_4^+							0.7	
46.5	26.7	CH_3^+	0.3			0.1	0.9	5.0	6.1	
22.8	14.6	CH_2^+	1.4	0.05		0.3	0.6	0.9		
6.4	3.1	CH^+	1.2	0.08		0.2	0.1			
2.3	1.1	C^+	0.6	0.04		0.03				
5.8	1.2	H_3^+								
15.5	3.0	H_2^+	0.7							
46.8	15.0	H^+								

($D = 2.7 \text{ eV}$). Этот процесс сопровождается ассоциацией двух атомов водорода и требует существенно меньших энергетических затрат, чем отрыв двух атомов водорода ($D = 8.4 \text{ eV}$) [21]. Захват одного электрона у молекул этана с подавляющей вероятностью приводит к фрагментации образующегося молекулярного иона. Основным по величине сечения (табл. 5) является процесс образования иона C_2H_4^+ с отрывом либо двух атомов водорода, либо молекулы водорода. Последний процесс, сопровождающийся ассоциацией двух атомов водорода, наиболее энергетически выгоден ($D = 0.5 \text{ eV}$) [11,21].

При фрагментации ионов этилена и этана образуются молекулярные водородные ионы H_2^+ , а при фрагментации ионов этана — и H_3^+ . Появление таких ионов возможно лишь благодаря мономолекулярным реакциям, сопровождающимся ассоциацией водородных фрагментов, которые не имели прямой межатомной связи в исходном молекулярном ионе. Как видно из данных табл. 3–5, появление водородных ионов H_n^+ происходит в основном при фрагментации двухзарядных молекулярных ионов, образующихся в процессе захвата с ионизацией.

Появление водородных ионов H_n^+ наблюдалось в процессе ионизации молекул этана электронным ударом при энергии электронов $E_{e1} = 200 \text{ eV}$ в работе [19] и при $E_{e1} = 50 \text{ eV}$ в работе [22]. Полученные относительные величины $\text{H}^+ : \text{H}_2^+ : \text{H}_3^+ = 1.00 : 0.17 : 0.07$ [19] и $1.00 : 0.33 : 0.17$ [22] согласуются с данными настоящей работы — $1.00 : 0.33 : 0.12$.

Образование молекулярного иона H_2^+ при диссоциации ионов ацетилена наблюдалось в работе [23], в которой методом фотоион-фотоион совпадений изучалась фрагментация ионов ацетилена с К-вакансией у атома углерода. Наблюдались ионные пары $\text{C}_2^+ - \text{H}_2^+$, $\text{C}^+ - \text{H}_2^+$

и $\text{C}^+ - \text{CH}_2^+$, которые не могут образовываться прямо из линейной молекулы $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Ассоциация водородных фрагментов, находящихся в исходной молекуле с разных сторон углеродного остова, объясняется образованием в процессе фрагментации промежуточной винилдиеновой конфигурации $\text{C}=\text{CHN}^+$ молекулярного иона. Изучению изомеризации иона ацетилена был посвящен ряд экспериментальных работ [24,25], в которых наблюдалось образование ионных пар $\text{C}^+ - \text{CH}_2^+$, также обусловленной изомеризацией молекулярного иона в процессе фрагментации.

Образование иона CH_2^+ с незначительной вероятностью наблюдалось и в настоящей работе (табл. 3), причем не только в процессе образования пары ионов, но и в процессе с образованием иона и атома углерода. В работе [13], в которой изучалась динамика диссоциации ионов ацетилена, образующихся при столкновении молекул с быстрыми многозарядными ионами 1.2 MeV Ar^{8+} , не наблюдалось не только образование ионов H_2^+ , но и CH_2^+ , что, по-видимому, связано с подавляющей ролью многоэлектронных процессов в таких столкновениях. В отличие от взаимодействия с быстрыми многозарядными ионами захват одного электрона медленными ионами He^{2+} и Ar^{6+} у молекул C_2H_n практически не сопровождается образованием многозарядных ионов углерода. Двухзарядный ион C^{2+} с очень низкой вероятностью образуется только при захвате одного электрона ионами He^{2+} у молекул ацетилена.

Тройная связь между атомами углерода в молекуле ацетилена настолько прочна, что с высокой вероятностью образуется двухзарядный ион $\text{C}_2\text{H}_2^{2+}$. В связи с тем что в масс-спектре его пик совпадает по m/q с фрагментом CH^+ , образующимся в процессе $\text{C}_2\text{H}_2^+ \rightarrow \text{CH}^+ + \text{CH}$, определение вклада двухзарядных ионов в пик $m/q = 13$ было сделано по пику ионов, содержащих изотоп углерода $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_2^{2+}$ с $m/q = 13.5$.

Заключение

Измерены абсолютные величины сечений фрагментации молекулярных ионов, образованных в процессе одноэлектронного захвата и захвата с ионизацией многозарядными ионами Ar^{6+} и He^{2+} у молекул C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 на основе регистрации всех образующихся ионов отдачи. Выделен вклад в полное сечение захвата электрона процессов захвата с ионизацией. Показано, что образование водородных ионов в основном обусловлено процессом захвата с ионизацией. Установлена доля диссоциированных молекулярных ионов, возникающих при захвате электронов у молекул C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 . Измерено соотношение сечений каналов диссоциации, связанных с распадом образующегося молекулярного иона как на заряженный и нейтральный фрагменты, так и на заряженные фрагменты. Образование двухзарядных молекулярных ионов обнаружено только для молекул ацетилена, имеющих тройную углерод-углеродную связь. Определены сечения образования водородных

молекулярных ионов, возникающих в результате ассоциации протонов и атомов водорода — фрагментов, которые не имели непосредственной химической связи между собой в исходных молекулах C_2H_n , изучавшихся в настоящей работе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 10-07-00006-а).

Список литературы

- [1] Телегин Г.Г., Яценко А.С. Оптические спектры атмосферных газов. Новосибирск: Наука, 2000.
- [2] Shirai T., Tabata T., Tawara H., Itikawa Y. // *Atomic Data and Nuclear Data Tables*. 2002. Vol. 80. P. 147.
- [3] Kusakabe T., Asahina K., Iida A., Tanaka Y., Li Y., Hirsch G., Buenker R.J., Kimura M., Tawara H., Nakai Y. // *Phys. Rev. A*. 2000. Vol. 62. P. 062715.
- [4] Suzuki R., Rai S.N., Pichl L., Kimura M. // *Phys. Rev. A*. 2005. Vol. 72. P. 052710.
- [5] Suzuki R., Rai S.N., Liebermann H.P., Buenker R.J., Pichl L., Kimura M. // *Phys. Rev. A*. 2005. Vol. 71. P. 032710.
- [6] Cheng S., Liu Y. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1999. Vol. 32. P. 825.
- [7] Sanders J.M., Varghese S.L., Fleming C.H., Soosai G.A. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2003. Vol. 36. P. 3835.
- [8] Kusakabe T., Miyamoto Y., Ishida R., Itoh K., Kuroyanagi N., Nakai Y., Shirai T. // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2003. Vol. 205. P. 600.
- [9] Afrosimov V.V., Basalaev A.A., Fastrup B., Horsdal-Pedersen E., Panov M.N., Tulub A.V., Yakovlev D.S. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2003. Vol. 36. P. 1991.
- [10] Афросимов В.В., Басалаев А.А., Березовская Е.А., Панов М.Н., Смирнов О.В., Тулуб А.В. // *ЖТФ*. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 16.
- [11] Афросимов В.В., Баранова Л.А., Басалаев А.А., Панов М.Н., Смирнов О.В., Тулуб А.В. // *ЖТФ*. 2010. Т. 80. Вып. 3. С. 40.
- [12] Mathur D. // *Phys. Reports* 2004. Vol. 391. P. 1–118.
- [13] De S., Rajput J., Roy A., Ghosh P.N., Safvan C.P. // *Phys. Rev. A*. 2008. Vol. 77. P. 022708.
- [14] Folkerts H.O., Blik F.W., de Jong M.C., Hoekstra R., Morgenstern R. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1997. Vol. 30. P. 5833.
- [15] Klinger H., Müller A., Salzborn E. // *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 1975. Vol. 8. P. 230.
- [16] DuBois R.D. // *Phys. Rev. A*. 1986. Vol. 33. P. 1595.
- [17] Afrosimov V.V., Basalaev A.A., Leiko G.A., Panov M.N. // XI Int. Conf. on the Physics of Electronic and Atomic Collisions. Kyoto, Japan, 1981. P. 580.
- [18] Tian C., Vidal C.R. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 1998. Vol. 31. P. 895.
- [19] Wang P., Vidal C.R. // *Chem. Phys.* 2002. Vol. 280. P. 309.
- [20] NIST Mass Spectral Search Program <<http://chemdata.nist.gov>>.
- [21] NIST Chemistry WebBook <<http://webbook.nist.gov/chemistry>>.
- [22] Burrows M.D., Ryan S.R., Lamb W.R., McIntyre L.C. // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 71. P. 4931.
- [23] Saito N., Nagoshi M., Machida M., Koyano I., De Fanis A., Ueda K. // *Chem. Phys. Lett.* 2004. Vol. 393. P. 295.
- [24] Alnaser A.S., Litvinyuk I., Osipov T., Ulrich B., Landers A., Wells E., Maharjan C.M., Ranitovic P., Bocharova I., Ray D., Cocke C.L. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2006. Vol. 39. P. S485.
- [25] Osipov T., Rescigno T.N., Weber T., Miyabe S., Jahnke T., Alnaser A.S., Hertlein M.P., Jagutzki O., Schmidt L.Ph.H., Schöffler M., Foucar L., Schössler S., Havermeier T., Odenweller M., Voss S., Feinberg B., Landers A.L., Prior M.H., Dörner R., Cocke C.L., Belkacem A. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2008. Vol. 41. P. 091101.