

УДК 541.124.128+541.15

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Р. Т. Малхасян, Е. С. Журкин, Н. Н. Туницкий

Прямые и обратные вторичные ионно-молекулярные реакции  
с участием ионов  $D_2^+$ ,  $ArD^+$  и  $N_2D^+$

(Представлено академиком АН Армянской ССР А. Б. Налбандяном 16/VIII 1974)

Среди радиационнохимических и плазмохимических реакций значительное место принадлежит ионно-молекулярным реакциям (ИМР). Подавляющее большинство существующих исследований касалось первичных ИМР. Однако применение современной техники позволило приступить к исследованию и вторичных ИМР (<sup>1,2</sup>). В ряде случаев при этом удалось изучить прямые и обратные ИМР с участием частиц разного возбуждения. Данные по вторичным реакциям, с одной стороны, интересны для выяснения механизма плазмохимических и радиационнохимических реакций, с другой—могут представлять значительный самостоятельный интерес с точки зрения выяснения общих закономерностей химических реакций в сильно неравновесных условиях и выяснения роли различных форм энергии на скорость реакций.

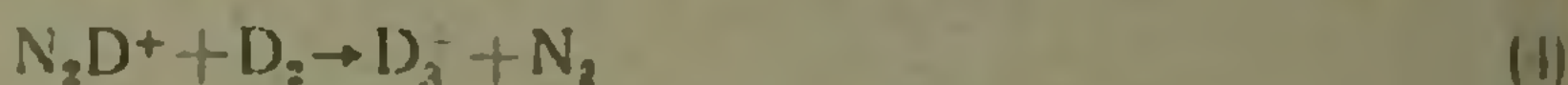
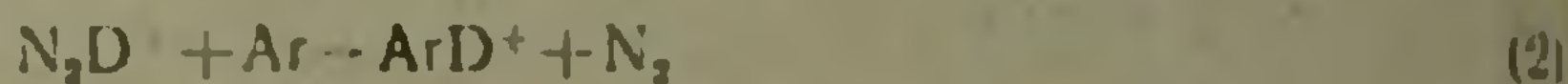
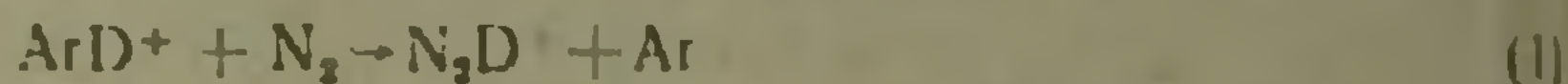
Исследования проводились на двоянной масс-спектрометрической установке (рис. 1), описанной в (<sup>3,4</sup>). Ионы получались в источнике 1 в результате соответствующих первичных ИМР 5 и 6, выделялись первым магнитным анализатором 2 и с заданной энергией попадали в камеру столкновений 3, заполненную газом-мишенью ( $P=10^{-4}$  торр). Затем первичные ионы ускорялись в однородном электрическом поле 4, фокусировались дублетом квадрупольных линз 5, разделялись в магнитном поле 6 второго масс-спектрометра и затем попадали на первый диод вторичного электронного умножителя 7. Абсолютные поперечные сечения исследуемых процессов рассчитывались по формуле

$$\sigma = \frac{I_{\text{вт}}}{I_{\text{пер}}} \frac{kT}{P} \frac{1}{l} K,$$

где  $I_{\text{вт}}/I_{\text{пер}}$  — отношение тока вторичных ионов к току первичных ионов,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура газа мишени,  $P$  и  $l$  — давление и длина камеры столкновений,  $K$  — коэффи-

циент, учитывающий дискриминации вторичных ионов по сравнению с первичными в камере столкновений, на входной щели второго масс-спектрометра и на первом диноде умножителя.

Нами были изучены зависимости абсолютных поперечных сечений прямых и обратных вторичных ИМР



от кинетической энергии сталкивающихся частиц.

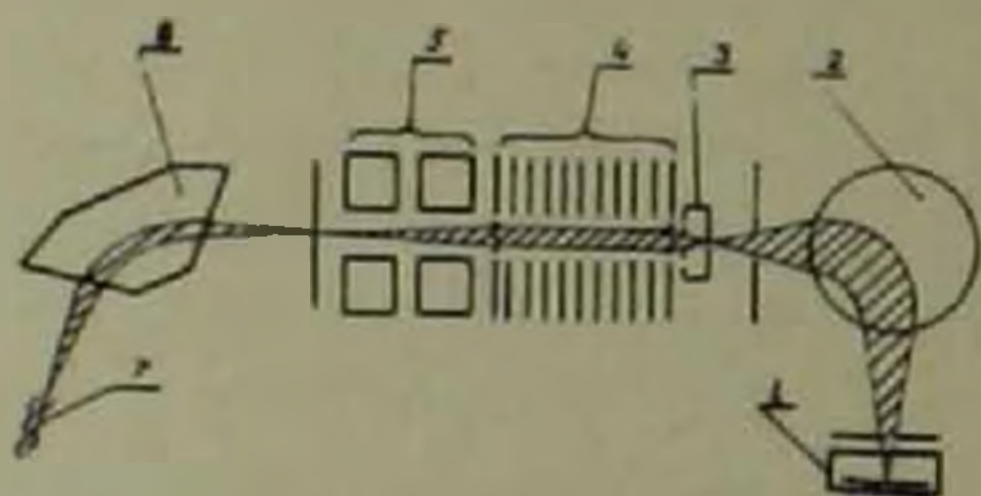


Рис. 1. Схема двояной масс-спектрометрической установки. 1 — источник ионов; 2 — первый магнит анализатор; 3 — камера столкновений; 4 — ускоряющее поле; 5 — квадрупольные линзы; 6 — второй магнит; 7 — вторичный электронный умножитель

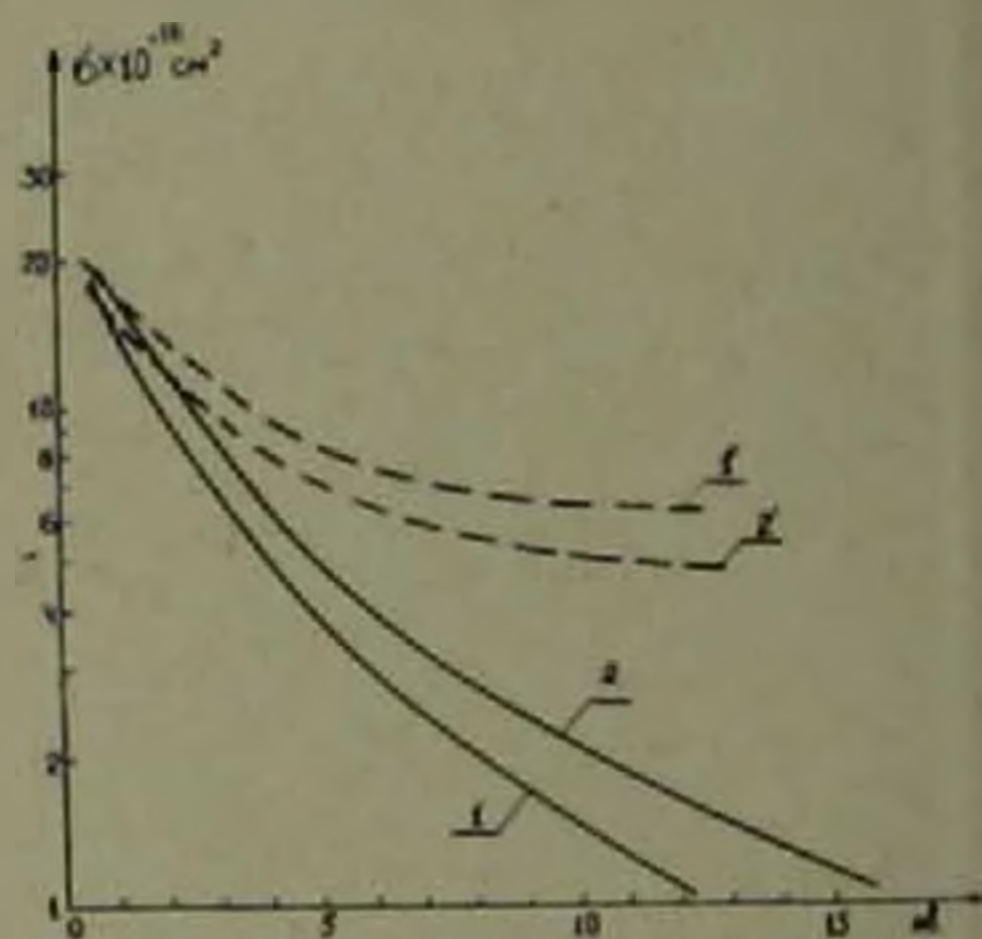
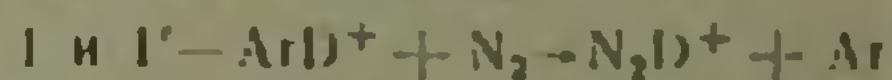


Рис. 2. Зависимость сечений  $\sigma$  от кинетической энергии столкновения  $E_k$  в системе центра масс. Пунктирными линиями показаны рассчитанные теоретически сечения



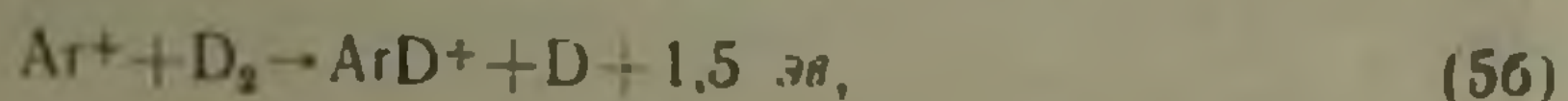
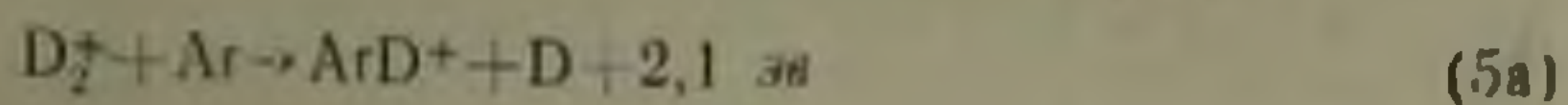
от кинетической энергии столкновения  $E_k$  в системе центра масс.

Пунктирными линиями показаны рассчитанные теоретически сечения

Полученные зависимости для реакций 1 и 2 показаны на рис. 2. Пунктирными линиями показаны теоретически рассчитанные зависимости в модели ион-дипольного взаимодействия. Видно, что в соответствии с областью применения указанной модели, удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных сечений наблюдается только при малых энергиях столкновений.

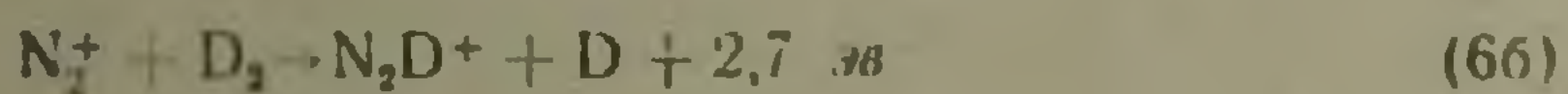
При рассмотрении прямых и обратных реакций необходимы термодинамические данные о возбуждении реагирующих частиц. Определение теплоты реакции для исследованных вторичных ИМР сводится к вычислению разности сродства к протону в продуктах реакции и реагентах (сродство к протону предполагается равным сродству к дейтону). Так, реакция 1 по данным работы (5) экзотермична на 1,4 эВ и соответ-

твенно реакция 2 на столько же эндотермична в случае, если исходные частицы находятся в основных состояниях. Однако, в реакции 1 участвуют ионы, полученные в результате первичных реакций



которые в свою очередь экзотермичны с учетом возбуждения ионов  $D_2^+$  на 2,1 и 1,5 эв. Так как кинетическая энергия ионов  $ArD^+$  согласно нашим предварительным измерениям мала, а первый электроновозбужденный уровень D находится достаточно высоко, то выделившаяся энергия остается в качестве возбуждения иона  $ArD^+$ . В соответствии с этим в реакции 1 выделяется энергия 3,5 и 2,9 эв, т. е. продукты реакции 1, -ионы  $N_2D^+$  могут быть возбуждены на 3,5 и 2,9 эв.

Проведенная аналогичная оценка возбуждения ионов  $N_2D^+$ , полученных в результате первичных реакций



приводит к образованию ионов  $N_2D^+$  двух видов с энергиями возбуждения 2,7 и 3,5 эв. Следовательно, с учетом эндотермичности, в реакции 2 образуются ионы  $ArD^+$  с энергией возбуждения 2,1 и 1,3 эв.

Приведенный выше термохимический расчет свидетельствует о том, что впервые обнаруженные нами реакции 1 и 2 действительно являются прямыми и обратными, так как в реакции 2 участвуют ионы, практически такого же возбуждения, что и ионы-продукты реакции 1. К такому же выводу можно было бы прийти исходя из принципа детального равновесия, записанного в виде

$$\sigma_1 \bar{P}_1^2 = \sigma_2 \bar{P}_2^2,$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — сечения реакций 1 и 2 соответственно, а  $\bar{P}_1$  и  $\bar{P}_2$  — относительные импульсы в системе центра масс в тех же реакциях. Так как в данном случае приведенные массы сталкивающихся и образующихся частиц примерно равны, то полученные термохимические данные хорошо согласуются с предположением  $\bar{P}_1 \approx \bar{P}_2$  и, следовательно,

из принципа детального равновесия также вытекает, что  $\sigma_1 = \sigma_2$ .

Примером другого типа прямых и обратных процессов являются реакции 3 и 4. На рис. 3 показаны зависимости сечений реакций 3 и 4 от кинетической энергии налетающих ионов. В отличие от реакций 1 и 2 сечения прямой и обратной реакций 3 и 4 существенно различны. Теплота реакции 3, вычисленная по разности сродства к протону, равна +0,8 эв и, следовательно, реакция 4 эндотермична для реаген-

тов в основных состояниях на 0,8 эв. По термохимическим расчетам в реакции 3 ионы  $N_2D^+$  могут быть возбуждены на 3,1 эв, так как ионы  $D_2^+$  сами возбуждены на  $\approx 2,3$  эв. В то же время, как указывалось при обсуждении реакции 2, в условиях экспериментов в реакции 4 участвуют ионы  $N_2D^+$  с иным возбуждением—2,7 и 3,5 эв. Отсюда

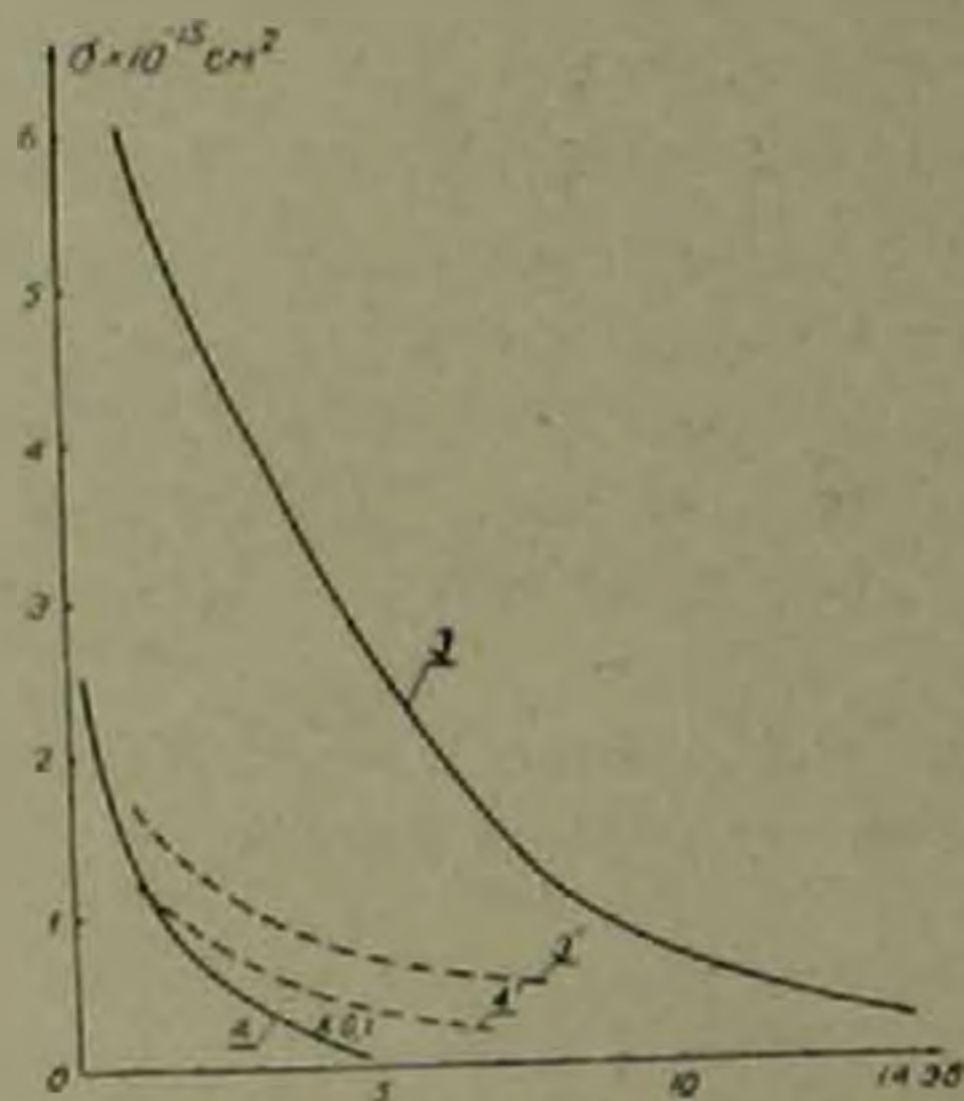
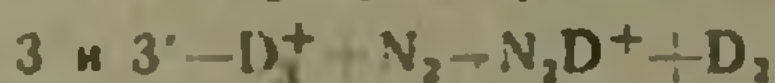


Рис. 3. Зависимость сечения  $\sigma$  ионно-молекулярных реакций



от кинетической энергии столкновения  $E_k$  в системе центра масс. Пунктирными линиями показаны рассчитанные теоретически сечения

следует сделать вывод, что реакции 3 и 4, являясь формально прямыми и обратными, фактически не являются таковыми. Этот факт по-видимому служит причиной столь сильного отличия сечений указанных реакций. Интересно также, что экспериментальные сечения реакций 3 и 4 сильно отличаются от теоретически вычисленных величин.

Лаборатория химической физики  
Академии наук Армянской ССР  
Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Բ. Տ. ԽԱԼԿԻԱՆ, Ի. Ս. ԺԱՐԴԻՆ, Ն. Ն. ՏՈՒՆԻՑԿԻ

Ուղիղ և հակադարձ երկրորդային իոն-մոլեկուլային ռեակցիաներ  
 $D_2^+$ ,  $ArD^+$ ,  $N_2D^+$  իոնների մասնակցությամբ

Երկեզված մասն-սպեկտրալ սարքավորման օգնությամբ էքսպերիմենտալ ժամանակահատված են հնթարկված ուղիղ և հակադարձ երկրորդային իոն-մոլեկուլային ռեակցիաները: Ցույց է տրված, որ  $ArD^+ + N_2 \rightarrow N_2D^+ + Ar$

և  $N_2D^+ + Ar \rightarrow ArD^+ + N_2$  ռեակցիաներն ենթարկվում են մանրամասն հալա-  
 սարակշռության սկզբունքին և այդպիսով, ուղիղ և հակադարձ են ֆիզիկա-  
 կան իմաստով: Քույց է տրված նաև, որ ուսումնասիրված միուս  
 $N_2D^+ + D_2 \rightarrow D_3^+ + N_2$  և  $D_3^+ + N_2 \rightarrow N_2D^+ + D_2$  ռեակցիաները չեն ենթարկվում  
 այդ սկզբունքին: Այդ երևույթը բացատրվում է որպես նույնանուն մասնիկնե-  
 րի (իոնների և մոլեկուլների) տարրեր ներքին էներգիայի տեղափոխման հետևանք:

## Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ ՈՒ Ն

<sup>1</sup> N. G. Adams, D. K. Bohme and E. E. Ferguson J. Chem. Phys. v. 52, № 10, p. 5101 (1970); J. A. Burt, J. L. Dunn, M. J. Mc Ewan, M. M. Sutton, A. E. Roe և H. I. Schiff, J. Chem. Phys. v. 52, № 12, p. 6062 (1970). <sup>2</sup> P. T. Մալխասյան, M. B. Тихомиров, E. C. Журкин, Н. Н. Туницкий, ХВЭ, т. 8, № 2, 187 (1974). <sup>3</sup> В. В. Инанов, M. B. Тихомиров, ДАН, СССР, т. 188, 387 (1969). <sup>4</sup> P. T. Մալխասյան, E. C. Журкин, M. B. Тихомиров, Н. Н. Туницкий, ХВЭ, т. 8, 2, 189 (1974). <sup>5</sup> Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, В. К. Потопов, Ю. С. Ходеев. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону. Изд. «Наука», М., 1974.