

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 7

ИЮЛЬ — 1975 г.

ТОМ XLIV

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 541.124.7

ДИССОЦИАЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

A. A. Перов, С. Е. Куприянов, Р. В. Манвелян

Рассматривается диссоциация ускоренных положительных молекулярных ионов, происходящая при столкновении их с атомами и молекулами (ударная диссоциация). Сопоставлены различные экспериментальные методы исследования диссоциации. На примере простейших двухатомных ионов рассмотрены механизмы ударной диссоциации молекулярных ионов. Основное внимание уделяется рассмотрению ударной диссоциации многоатомных ионов. Обсуждаются возможности этого метода для получения данных о структуре и энергии возбуждения ионов.

Библиография — 120 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1169
II. Экспериментальные методы исследования диссоциации ионов	1170
III. Диссоциативные столкновения двухатомных ионов	1176
IV. Метастабильные ионы	1179
V. Ударная диссоциация многоатомных ионов	1183

I. ВВЕДЕНИЕ

Изучение структуры и энергии возбуждения ионов дает большую информацию о строении и состоянии исходной нейтральной молекулы; кроме того, это представляет самостоятельный интерес, так как ионы возникают и участвуют в различных процессах и сведения об их структуре и энергии возбуждения могут быть использованы для характеристики этих процессов.

Изучение структуры и энергии возбуждения ионов при помощи масс-спектрометрии можно проводить различными способами, в частности, можно исследовать их спонтанную диссоциацию или диссоциацию под действием различных агентов, т. е. индуцированную или ударную. Спонтанная диссоциация молекулярных ионов уже используется в масс-спектрометрии для установления механизмов диссоциации исходного иона, для определения структуры иона, для классификации переходных состояний, приводящих к определенной реакции, для получения аналитической информации о смесях. Процессы ударной диссоциации молекулярных ионов могут дать больше информации об ионе и исходной молекуле, чем спонтанная диссоциация, в частности, благодаря тому, что они происходят с любыми ионами и по большему числу каналов. Ударную диссоциацию ионов можно осуществлять теми же способами, что

и ионизацию молекул, т. е. за счет столкновения электронов и фотонов, но уже не с молекулами, а с ионами. В результате этого исходные ионы будут возбуждаться (могут быть даже ионизованы) и диссоциировать, давая спектры распада ионов, которые по аналогии с масс-спектрами молекул можно назвать масс-спектрами ионов. Таким путем можно изучать масс-спектры как положительных, так и отрицательных ионов. Однако диссоциацию ионов под действием электронов и фотонов в настоящее время только начинают изучать и пока проведены лишь первые эксперименты с простейшими ионами. Это связано со значительными методическими сложностями такого рода исследований, хотя несомненно, что этот путь позволяет получать более точные ответы на многие вопросы, касающиеся строения и энергетического состояния ионов и механизма их диссоциации, чем при изучении ударной диссоциации ускоренных ионов за счет столкновений с атомами и молекулами.

В эксперименте по изучению ударной диссоциации измеряются полные сечения диссоциации, относительные вероятности образования различных осколков (спектры диссоциации), угловые и энергетические распределения продуктов диссоциации. Обнаружены и изучены многие закономерности ударной диссоциации, которые позволяют делать заключения о структуре и энергии возбуждения исходных ионов, а также о механизмах их распада.

Обзор посвящен в основном исследованиям диссоциации многоатомных ионов и не имеет целью охватить большинство работ в этом направлении. Основные закономерности ударной диссоциации выведены нами на основе экспериментов, проведенных главным образом в НИФХИ им. Л. Я. Карпова. Диссоциация двухатомных молекулярных ионов рассматривается лишь для обсуждения механизмов ударной диссоциации. Весь огромный экспериментальный и теоретический материал по диссоциации простейших молекулярных ионов, очевидно, заслуживает отдельного рассмотрения.

II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИССОЦИАЦИИ ИОНОВ

Имеется много групп исследователей, изучающих диссоциацию ионов, которые используют обычные аналитические масс-спектрометры без какой-либо существенной их модификации, т. е. примерно так, как это делал Астон¹, впервые наблюдавший диссоциацию ионов H_2^+ при столкновении с молекулами остаточных газов. Однако сейчас уже ясно, что, применяя обычные масс-спектрометры с одним анализатором, можно получить весьма ограниченную информацию о процессах диссоциации молекулярных ионов. Поэтому для детального изучения процессов диссоциации ионов и получения на его основе информации о ее механизмах, структуре и энергии возбуждения ионов, а следовательно, и исходных молекул, необходимо применять модифицированную масс-спектрометрическую технику, включающую, по крайней мере, два анализатора и камеру столкновений.

Обычно на секторном масс-спектрометре с одним магнитным анализатором диссоциация наблюдается в области, где отсутствует магнитное поле, между выходной щелью ионного источника и магнитом, причем она может происходить здесь как в результате столкновений с молекулами остаточных газов, так и спонтанно. Осколочные ионы образуют при этом на коллекторе размытые пики, так называемые полосы Астона или «дробные» пики, положение которых на шкале масс определяется формулой:

$$m^* = \frac{m_k^2 q_h}{m_h q_k^2}, \quad (1)$$

где m^* — кажущаяся масса осколочного иона, m_k и q_k — действительные масса и заряд осколочного иона, m_h и q_h — масса и заряд исходного иона. Эта формула получена в предположении, что скорость иона при распаде существенным образом не меняется. На опыте так и происходит. Если при распаде исходного однозарядного иона и заряд не меняется, формула (1) упрощается:

$$m^* = \frac{m_k^2}{m_h}. \quad (2)$$

Если же распад иона происходит в ионном источнике в процессе ускорения, то кажущаяся масса осколочного иона определяется следующей формулой²:

$$m^* = \left(\frac{m_k^2 q_h}{m_h q_k^2} \cdot \frac{V_1}{V} \right) + \left(1 - \frac{V_1}{V} \right) \frac{m_k}{q_k}, \quad (3)$$

где V_1 — разность потенциалов, пройденная метастабильным ионом до точки, где произошел распад; V — полная ускоряющая разность потенциалов.

Использование масс-спектрометра с одним магнитным анализатором для исследования диссоциации ионов имеет тот недостаток, что в области между ионным источником и магнитным анализатором могут диссоциировать все ионы, которые выходят из ионного источника. В результате возможно наложение пиков, соответствующих различным процессам диссоциации. Это в особенности затрудняет наблюдение спонтанной и ударной диссоциации при ионизации многоатомных молекул. Отсутствие локализованной газовой мишени (камеры столкновений) затрудняет определение сечений диссоциации. Методика исследования диссоциации простейших ионов на обычном масс-спектрометре описана в работе³.

Таким образом, масс-спектрометры с одним магнитным анализатором в настоящее время применяются главным образом для исследования диссоциации простейших двух- и трехатомных молекулярных ионов. Модифицированные конструкции таких приборов используются в работах Лоса⁴ и Дюрупа⁵. На рис. 1 приведена схема установки Лоса. В ней в отличие от обычных масс-спектрометров, введена камера столкновений (5). Наличие узких коллиматоров на выходе из камеры столкновений позволяет добиться высокого углового разрешения (10^{-3} рад).

Анализирующий магнит имеет неоднородное поле, благодаря чему достигается высокая разрешающая способность по энергии ($\sim 10^{-4}$).

Недостатки одинарных масс-спектрометров отсутствуют у приборов с двумя магнитными анализаторами (двойные масс-спектрометры), ко-

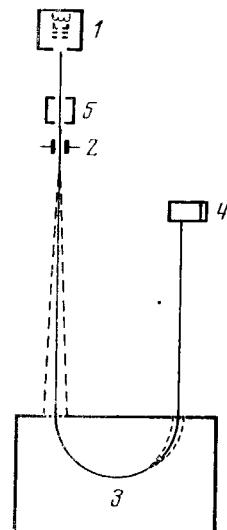


Рис. 1. Схема масс-спектрометра: 1 — источник ионов, 2 — отклоняющий конденсатор, 3 — магнитный анализатор, 4 — детектор ионов, 5 — камера столкновений

торые впервые для исследования ударной диссоциации простейших двух- и трехатомных ионов были использованы в ЛФТИ им. А. Ф. Иоффе⁶⁻⁹. В НИФХИ им. Л. Я. Карпова были начаты исследования диссоциации многоатомных ионов на двойных масс-спектрометрах¹⁰⁻¹²; схематический чертеж одного из них изображен на рис. 2. Первый магнитный анализатор — масс-монохроматор — выделяет пучок исследуемых ионов и направляет их в камеру столкновений, имеющую регулируемые входную и выходную щели S_1 и S_2 . После нее установлен второй магнитный анализатор — масс-анализатор, который анализирует спектр осколков, возникших в результате ударной или спонтанной диссоциации. Ширина

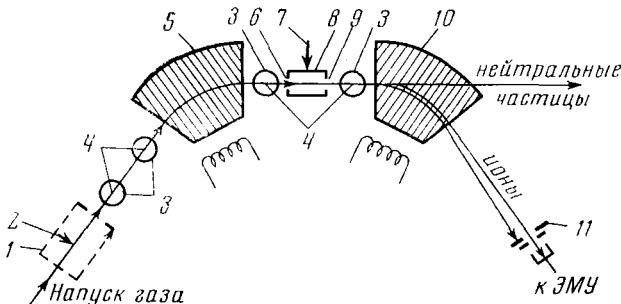


Рис. 2. Схема двойного масс-спектрометра
 1 — источник ионов, 2 — пучок электронов, 3 — диффузионные насосы, 4 — лампы ионизационного манометра, 5 — масс-монохроматор, 6 — входная щель S_1 камеры столкновений, 7 — напуск газа — мишени, 8 — камера столкновений, 9 — выходная щель S_2 камеры столкновений, 10 — масс-анализатор, 11 — щель S_3 перед коллектором ионов

щели S_3 перед коллектором меняется в пределах 0—16 мм. Дифференциальная откачка масс-спектрометра производится четырьмя диффузионными насосами, скорость откачки которых равна 100 л/сек. Источник ионов представляет собой газовый источник с ионизацией молекул пучком электронов регулируемой энергии. Ускоряющий потенциал изменяется от 2 до 5 кв. Кроме того, имеется возможность дальнейшего ускорения ионов вплоть до 100 кэв. На двойном масс-спектрометре можно изучать как спонтанную диссоциацию метастабильных ионов, так и диссоциацию при однократных столкновениях ускоренных ионов с молекулами газа, напущенного в камеру столкновений до давления 10^{-4} тор, измеряемого при помощи калиброванного ионизационного манометра или манометра Мак-Леода.

Полное сечение диссоциации ионов σ рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{I^* k T}{I p l}, \quad (4)$$

где I^* — ток вторичных осколочных ионов, I — ток исходных ионов, p — давление газа в камере столкновений, l — эффективная длина камеры столкновений*, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура газа в камере.

При однократных столкновениях величина I^*/I зависит линейно от давления, а сечение диссоциации характеризуется наклоном прямой

* Она, как правило, больше геометрической длины камеры столкновений. Методы ее расчета описаны в^{13, 14}, а в работе¹⁵ область столкновений выделена электрическим полем.

$I^*/I = f(p)$. На рис. 3 приведены такие зависимости для ряда процессов диссоциации ионов из этилена. Экстраполяция прямых $I^*/I = f(p)$ к нулевому давлению дает на оси ординат отрезки, которые характеризуют вклад спонтанных распадов в данный процесс диссоциации.

Для определения истинного спонтанного распада нужно всегда исследовать зависимость отношения I^*/I от давления в той области, где он наблюдается, как это делается в работах, выполненных на двойном масс-спектрометре. В некоторых других работах давление не измеряется непосредственно в той области, где наблюдается распад ионов, а измеряются такие параметры, как давление в системе напуска газа в ионный источник¹⁶, либо величина тока исходных ионов¹⁷, пропорциональ-

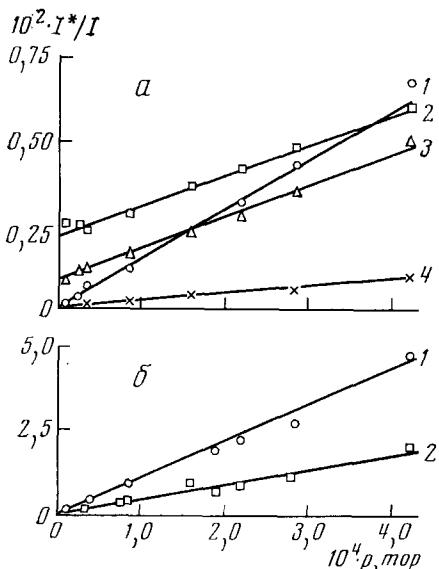


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости относительных ионных токов (I^*/I) от давления газа (p — измеренного по ЛМ-2) в камере столкновений. *а*: 1 — $\text{C}_2\text{H}_4^{2+} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+$; 2 — $\text{C}_2\text{H}_4^{2+} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}^+$; 3 — $\text{C}_2\text{H}_4^{2+} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2^+$; 4 — $\text{C}_2\text{H}_4^{2+} \rightarrow \text{C}_2\text{H}^+$; *б*: 1 — $\text{CH}_2^+ \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}$; 2 — $\text{CH}_2^+ \rightarrow \text{C}^+$.

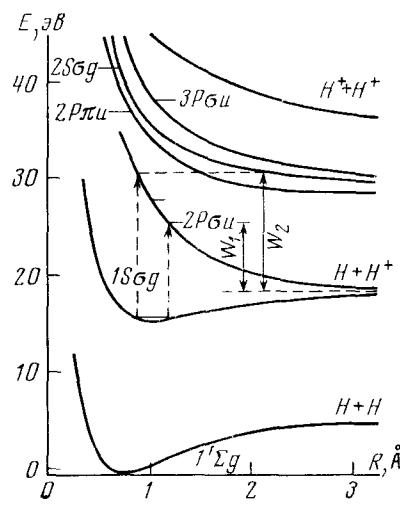
Рис. 4. Кривые потенциальной энергии ионов H_2^+ .

Рис. 4

ная давлению газа в ионном источнике. Может сложиться такая ситуация, что давление в области, где наблюдается распад ионов, будет слабо меняться при изменении давления в системе напуска (например, при высокой скорости откачки в этой области и ее удаленности от источника) и будет близко к фоновому (остаточному) давлению. Тогда, если происходит диссоциация при столкновении с молекулами фонового газа, отношение I^*/I как функция измеряемого таким образом давления будет изменяться слабо, создавая впечатление кажущейся независимости от давления. Не исключено, что подобная ситуация реализуется в условиях работы¹⁷. Экстраполяция такой зависимости к нулевому давлению (при измерении p указанными выше способами) приведет к неправильному определению вклада спонтанного распада метастабильных ионов. Поэтому давление необходимо измерять непосредственно в той области, где наблюдается распад.

Для более полного понимания процесса ударной диссоциации необходимо проводить исследования при различных кинетических энергиях исходных ионов, в частности, в области пороговых энергий, что позволяет определять энергию диссоциации и энергию возбуждения иона. Был создан¹⁸⁻²⁰ ряд приборов для исследования диссоциации при малых энергиях.

В последнее время для исследования диссоциации ионов используют масс-спектрометры с двойной фокусировкой. В таких приборах имеются три области, где можно наблюдать диссоциацию метастабильных ионов²¹. Первая область находится между выходной щелью ионного источника и входом в электростатический анализатор. Вторая область — между электростатическим и магнитным анализаторами. Третья область находится в ускоряющем промежутке ионного источника. При изучении спонтанных распадов в первой области применяется метод расфокусировки. Масс-спектрометр с двойной фокусировкой пропускает только ионы, обладающие узким разбросом значений кинетической энергии. Ионы, образованные при спонтанном распаде, обладают только частью энергии исходного иона. Для наблюдения метастабильного иона в реакции $m_0^+ \rightarrow m_1^+$ необходимо увеличить отношение ускоряющего напряжения V к напряжению на обкладках электростатического анализатора E в m_0/m_1 раз, т. е. провести расфокусировку масс-спектрометра по отношению к исходному иону²². Это можно сделать путем развертки ускоряющего напряжения от его обычной величины при постоянном напряжении E и с магнитным полем, настроенным на пропускание иона с массой m_1 . Таким путем будет получен спектр всех ионов, которые дают при спонтанном распаде ионы с массой m_1 .

При применении другого метода²³⁻²⁵ пики, соответствующие распадам метастабильных ионов, наблюдают, уменьшая напряжение на электростатическом анализаторе в m_1/m_0 раз и настраивая магнитное поле

на пропускание «кажущейся массы» $m^* = \frac{m_1^2}{m_0}$. Этот метод имеет пре-

имущество перед первым, так как при проведении количественных измерений сравнение интенсивностей различных метастабильных переходов лучше проводить при одинаковых условиях в ионном источнике, в частности, при постоянном ускоряющем напряжении.

Методика исследования спонтанной диссоциации на масс-спектрометре с двойной фокусировкой с геометрией Нира — Джонса при использовании развертки напряжения на электростатическом конденсаторе изложена на примере распада ионов, образованных из молекулы толуола в²⁶. Достигнутая чувствительность при регистрации возникших при распаде ионов составляла $(1 \div 2) \cdot 10^{-6}$ от интенсивности исходного иона, т. е. $\sim 10^{-4}\%$.

Мак-Лафферти с сотр.²⁷ использовал масс-спектрометр с обратной геометрией, при которой на приборе с двойной фокусировкой ионный источник находится на месте детектора, а детектор на месте ионного источника. Спонтанные распады регистрируются в области между магнитным и электростатическим анализаторами. Этот метод имеет определенные преимущества по сравнению с двумя другими вышеизложенными методами. Развертка напряжения на электростатическом конденсаторе дает весь спектр осколочных ионов, которые получаются из данного исходного иона. Диссоциацию ионов при столкновении в последнее время также начинают исследовать на приборах с двойной фокусировкой, как с нормальной, так и с обращенной геометрией²⁸.

При изучении диссоциации ионов существенное значение имеет измерение угловых и энергетических распределений продуктов диссоциации. Для измерения угловых распределений ионов в двойных масс-спектрометрах второй анализатор должен иметь возможность передвигаться относительно оси, проходящей через центр камеры столкновений, как, например, в приборе, показанном на рис. 2. Другой метод используется в работах^{4, 5}, где на выходе из камеры столкновений ставится отклоняющий конденсатор, который может сканировать пучок ионов по узкому коллиматору.

Энергетические распределения измеряются с помощью магнитных^{4, 5} или электростатических анализаторов. Сообщается²⁹ о методе энергетической спектроскопии ионов с использованием масс-спектрометра с двойной фокусировкой, который позволяет регистрировать изменения энергии осколков, равные в системе центра масс диссоциирующего иона 10^{-4} эВ. Оригинальная установка с использованием 127-градусного электростатического анализатора и квадрупольного масс-анализатора, которые установлены после камеры столкновений, была применена для измерения угловых и энергетических распределений продуктов диссоциации некоторых двухатомных ионов³⁰. Характер энергетического распределения продуктов диссоциации имеет важное значение, так как от него зависит эффективность регистрации осколочных ионов. В том случае, если необходимо измерить полное сечение диссоциации, на коллекторе должны быть зарегистрированы все осколочные ионы, которые образовались в камере столкновений. То же самое важно и для сравнения интенсивности различных метастабильных переходов. Неполная регистрация протонов была причиной ошибки в измерении полного сечения диссоциации ионов H_2^+ в некоторых ранних работах, рассмотренных в^{13, 14, 31}.

При измерении полных сечений диссоциации простых двух- и трехатомных ионов, когда не требуется высокое разрешение, щель перед коллектором ионов должна быть возможно более широкой. Иногда ее приходится делать широкой и при изучении диссоциации многоатомных ионов³². На аналитических масс-спектрометрах это трудно сделать. В случае узкой щели необходимо путем развертки магнитного поля измерять распределение интенсивности пика и полный ток находить интегрированием этого распределения. На приборах с двойной фокусировкой эта процедура усложняется, так как необходимо производить развертку электрического и магнитного полей³³. Количественный анализ метастабильных переходов в случае многоатомных ионов может представлять сложную экспериментальную задачу, требующую применения ЭВМ, как это сделано в работе³⁴.

В заключение этой главы мы остановимся кратко на методике изучения диссоциации ионов под действием электронного и фотонного ударов. Диссоциация при столкновении с электронами изучается методом пересекающихся под прямым углом ионного и электронного пучков. Для того, чтобы уменьшить сигнал, возникающий из-за ударной диссоциации исходных ионов на молекулах фонового газа, в области пересечения пучков давление составляет $<10^{-9}$ тор. Кроме того, применяется техника модуляции пучков для выделения полезного сигнала. Были измерены сечения диссоциации H_2^+ , O_2^+ , N_2^+ и D_2^+ для энергий электронов в области 10—1500 эВ³⁵.

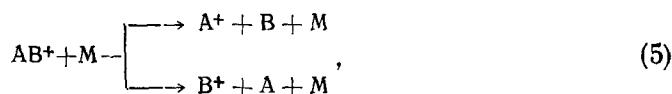
При использовании³⁶ излучения рубинового лазера для изучения фотодиссоциации ионов H_2^+ была обнаружена зависимость энергетического спектра протонов от направления поляризации света, а также колебательная структура, отражающая заселенность по колебательным

уровням исходных ионов H_2^+ . Таким образом, изучение фотодиссоциации молекулярных ионов лазерным светом с одновременным анализом продуктов диссоциации по кинетическим энергиям может оказаться перспективным в смысле создания надежного метода определения энергии возбуждения молекулярных ионов, полученных в различных процессах. Еще большие возможности открываются при использовании лазеров с перестраиваемой частотой.

III. ДИССОЦИАТИВНЫЕ СТОЛКНОВЕНИЯ ДВУХАТОМНЫХ ИОНОВ

Обзор работ по ударной диссоциации двухатомных ионов, выполненных до 1970 г., приведен в книге³⁷ и в статьях^{38, 39}. Цель этой главы — рассказать об основных механизмах ударной диссоциации ускоренных ионов, иллюстрируя их примерами, главным образом, из последних работ в этой области.

Ударная диссоциация двухатомного иона протекает по схеме:



причем все частицы в правой части схемы могут образовываться и в возбужденных состояниях, а при большой кинетической энергии — в ионизированных.

Классификация механизмов диссоциации была проведена Дюропом³⁸ и несколько модифицирована Лосом⁴. Можно предложить четыре механизма ударной диссоциации молекулярных ионов: 1) электронные переходы в несвязанные состояния молекулярного иона, либо в связанные, но выше предела диссоциации; 2) колебательно-вращательные переходы в континuum без изменения электронного состояния иона AB^+ (адиабатический механизм); 3) диссоциация через образование промежуточного комплекса (AB^+M), распадающегося на $A^+ + B + M$ или $B^+ + A + M$, и протекающая при энергиях относительного движения порядка энергии связи иона AB^+ ; 4) преддиссоциация, вызванная столкновением.

Вклад каждого механизма в полное сечение диссоциации в значительной мере зависит от кинетической энергии E_0 иона AB^+ , а также от его возбуждения. Поскольку диссоциация ионов изучалась в весьма широкой области значений E_0 (от нескольких эВ до десятков МэВ для ионов H_2^+), можно оценить приближенные границы областей E_0 , внутри которых преобладает тот или иной механизм. Электронные переходы доминируют в широкой области энергий от сотен эВ до максимальных достигнутых в эксперименте значений. Колебательные переходы, по-видимому, важны при энергиях в области $10-10^2$ эВ. И, наконец, индуцированная преддиссоциация наблюдалась при энергиях $\sim 10^3-10^4$ эВ.

Существует однозначная связь между распределением продуктов диссоциации в системе центра масс иона AB^+ и формой распределения в лабораторной системе координат, или, используя масс-спектрометрическую терминологию, формой пика на коллекторе ионов. Отметим, что для получения истинного энергетического распределения в системе центра масс при переходе от распределения в лабораторной системе координат необходимо учитывать аппаратную функцию прибора^{5, 40}. Связь формы пика с распределением продуктов диссоциации по энергии для масс-спектрометров с двойной фокусировкой рассмотрена в^{41, 42}.

Между энергией в системе центра масс и энергией E_A осколочного иона в лабораторной системе имеется простое соотношение. Для удоб-

ства положим массы частиц А и В в реакции (5) равными $m_A = m_B = m$. Если скорость осколка в системе центра масс есть u , то:

$$E_A = \frac{m(v_0 + u)^2}{2} = \frac{mv_0^2}{2} + mv_0u \cos \varphi + \frac{mu^2}{2} = \frac{E_0}{2} + \frac{W}{2} + mv_0u \cos \varphi, \quad (6)$$

где v_0 — скорость иона AB^+ , φ — угол вылета иона A^+ в системе центра масс (А, В), W — кинетическая энергия продуктов диссоциации в системе центра масс (А, В), E_0 — кинетическая энергия исходного иона AB^+ . Величина $\frac{1}{2} W + mv_0u \cos \varphi = \Delta E$ равна дополнительной кинетической энергии, приобретаемой ионом A^+ в лабораторной системе координат.

Рассмотрим это на примере диссоциации ионов H_2^+ , кривые потенциальной энергии которого приведены на рис. 4. При электронном переходе с определенного колебательного уровня основного состояния $1s\sigma_g$ на ближайшее несвязанное состояние $2p\sigma_u$ в системе центра масс высвобождается кинетическая энергия в интервале от W_1 до W_2 , так как при $E_0 \sim 10^3$ эВ и выше время столкновения значительно меньше периода колебаний ядер и электронный переход осуществляется с соблюдением принципа Франка — Кондона. Пределы W_1 и W_2 определяются начальным колебательным уровнем иона H_2^+ . При измерениях энергетических распределений используются узкие выходные коллиматоры, которые выделяют осколочные ионы, вылетающие в системе центра масс под углами, близкими к $\varphi = 0$ и 180° . В этом случае, в соответствии с уравнением (6), для каждого значения энергии осколка в системе центра масс $\frac{1}{2} W$ (соответственно, скорости u) будет наблюдаться два значения энергии в лабораторной системе:

$$E_1 = \frac{E_0}{2} + mv_0u + \frac{1}{2} W$$

$$E'_1 = \frac{E_0}{2} - mv_0u + \frac{1}{2} W$$

Таким образом, в лабораторной системе координат будет наблюдаться энергетическое распределение с двумя симметричными максимумами. Максимумы будут размыты из-за вкладов от различных W , приобретаемых продуктами диссоциации ионов AB^+ , находившихся в определенном исходном колебательном состоянии, и вследствие наличия в пучке исходных ионов H_2^+ некоторого распределения по колебательным состояниям. Поскольку в действительности выходные щели прибора имеют конечную ширину и пропускают некоторую часть ионов с поперечной компонентной скорости u , вид распределения меняется, так как увеличивается число измеренных ионов с $\Delta E \approx 0$ (величиной W в формуле (6) можно пренебречь, так как $W \ll E_0$). Поэтому в центре распределения появляется острый пик (см. рис. 5). Определенный вклад в этот максимум дают переходы, при которых $W \approx 0$; это колебательные переходы в континuum состояния $1s\sigma_g$, примыкающий к пределу диссоциации. Вклад колебательных переходов возрастает с увеличением атомного номера мишени^{38, 40}. Некоторые авторы полагают, что существенный вклад в образование центрального пика могут вносить электронные переходы на $2p\sigma_u$ состояние с высоких колебательных уровней основного состояния⁴³. Допускается также возможность диссоциации через возбужденное состояние $2p\pi_u$, имеющее пологую потенциальную кривую. В экспериментах с разными мишенями наблюдалось смещение

центрального пика в область низких энергий, особенно, когда потенциал возбуждения мишени мал^{38, 44}. Положение центрального пика определяется величиной $E_0/2 - E^*/2$, где E^* — энергия, затрачиваемая на процесс диссоциации (энергия возбуждения партнеров столкновения).

Угловые распределения протонов при диссоциации ускоренных ионов H_2^+ изучались как теоретически, так и экспериментально. Расчет, проведенный для разных межъядерных расстояний R (т. е. различных колебательных уровней), показывает, что при малых R протоны разлетаются преимущественно параллельно оси пучка. Для больших R более вероятна диссоциация при ориентации межъядерной оси перпендикулярно оси пучка. Одновременное возбуждение мишени может сильно менять распределение и приводить к различным аномалиям^{43, 45–48}.

Теоретическая оценка сечения диссоциации ионов H_2^+ за счет электронных переходов была проведена в борновском приближении различными авторами^{49–58}. Несмотря на тот факт, что это приближение является высокoenергетическим, оно было с успехом использовано при энергиях в области 1—100 кэВ. Был также оценен вклад колебательного механизма в полное сечение диссоциации⁵⁷. Для этого использовалось классическое импульсное приближение⁵⁸. При энергии ионов H_2^+ 3 кэВ и столкновении с атомами водорода сечение колебательной диссоциации составляет примерно 10% от найденного экспериментальным путем. Расчеты колебательных переходов за счет поляризационных сил были выполнены в модифицированном борновском приближении⁵⁹.

Сечение диссоциации ионов H_2^+ сильно зависит от колебательного возбуждения. Эксперименты, подтверждающие этот факт, проведены разными группами исследователей^{60–64}. Ионы H_2^+ были получены не только ионизацией молекул H_2 электронами разных энергий, но и при диссоциативной ионизации различных водородсодержащих молекул^{65–67}. В табл. 1 приведены экспериментально полученные значения

ТАБЛИЦА I

Сечения диссоциации Σ ионов H_2^+ , полученных из различных молекул

Исходная молекула	H_2	CH_4	C_2H_4	C_4H_{10}	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}$	GeH_4	SiH_4
$10^{16} \cdot \Sigma, \text{ см}^2$	1,06 ⁶⁵	2,5 ⁶⁶	1,4 ⁶⁵	1,7 ⁶⁵	1,4 ⁶⁵	2,1 ⁶⁷	1,7 ⁶⁷

сечения диссоциации ионов H_2^+ из различных молекул. Энергия ионов H_2^+ 3,8 кэВ; мишень — неон.

Видно, что наиболее возбужденные ионы H_2^+ образуются при диссоциативной ионизации электронами ($E_e = 120$ эВ) молекул метана.

Интерпретация экспериментов по диссоциации N_2^+ гораздо менее однозначна, чем в случае H_2^+ , вследствие более сложной электронной структуры^{68–72}. В ряде работ^{73–75} обнаружена сильная зависимость сечения ударной диссоциации ионов N_2^+ от энергии электронов, ионизирующих молекулы азота. Этот результат говорит о значительной доле возбужденных ионов N_2^+ в пучке. Среди них могут быть не только колебательно-, но и электронно-возбужденные ионы. Значительное возбуждение имеют ионы N_2^+ , образованные ионизацией молекул HN ,⁷⁶. Наиболее вероятным процессом диссоциации ионов N_2^+ в области энергии $\sim 10^3$ эВ является электронный переход на участок потенциальной кривой $D^2\Pi_g$ выше предела диссоциации и предиссоциация из состояния $C^2\Sigma_u^{+77, 78}$.

Диссоциация гетероядерных ионов протекает по тем же механизмам, что и диссоциация гомоядерных ионов. Имеются, однако, некоторые особенности, обусловленные наличием у гетероядерных ионов постоянного дипольного момента⁵⁹. Изучена диссоциация гетероядерных ионов HeH^{+} ⁷⁹⁻⁸¹, HD^{+} ^{82, 83}, CO^{+} и NO^{+} ⁷².

IV. МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ ИОНЫ

В масс-спектрометрии метастабильные ионы — это возбужденные ионы, наблюдаемое время жизни которых по отношению к распаду и излучению составляет величину $\sim 10^{-6}-10^{-5}$ сек. Это определяется длительностью пребывания ионов в ионном источнике после их образования в результате ионизации молекул электронами и временем движения в свободной от поля области масс-спектрометра до точки, где происходит распад метастабильного иона. Наблюдаемые замедленные распады ионов могут быть вызваны различными причинами. Во-первых, в результате ионизации молекулы ион может образоваться в возбужденных электронных состояниях, которые имеют большое время жизни по отношению к излучению и излучают с переходом в какое-либо несвязанное состояние, или на участок связанныго состояния, находящийся выше предела диссоциации. Во-вторых, ион может находиться в возбужденном состоянии, которое имеет барьер; в этом случае диссоциация осуществляется за счет туннельного эффекта. Вычисления, проведенные по обычному уравнению для проницаемости барьера, показывают, что, например, при высоте барьера 1 эв и ширине 0,15 и 0,25 Å для времени жизни N_2^{2+} и NO^{2+} получаются соответственно величины $\sim 10^{-7}$ и 10^{-6} сек¹⁶. Расчеты для спонтанного распада ионов $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ и CO^{2+} показали, что их времена жизни имеют порядок $\sim 10^{-5}$ и 10^{-4} сек, соответственно.

Третий возможный механизм — замедленная преддиссоциация из возбужденного состояния иона. Обычно преддиссоциация осуществляется за времена значительно меньшие, чем время жизни по отношению к излучению. В том случае, если выполнены не все правила отбора, преддиссоциация будет замедлена⁸⁴. Таким образом, метастабильный ион будет наблюдаться в том случае, когда время преддиссоциации будет порядка времени жизни по отношению к излучению, которое, в свою очередь, должно быть $> 10^{-7}$ сек.

Для вычисления скорости преддиссоциации в масс-спектрах многоатомных молекул используют квазиравновесную теорию масс-спектров, последний обзор которой был дан одним из ее создателей⁸⁵. Эта теория предполагает, что процессы, приводящие к образованию масс-спектров, представляют собой ряд последовательных и конкурирующих реакций, скорость которых может быть вычислена на основе теории абсолютных скоростей реакций.

Общее выражение для константы скорости мономолекулярной реакции имеет вид⁸⁵:

$$k(E) = \frac{S}{h} [N^*(E - \varepsilon_0)/\rho(E)],$$

где S — фактор симметрии, равный числу идентичных реакций (с той же энергией активации и активированным комплексом); h — постоянная Планка; $N^*(E - \varepsilon_0)$ — число состояний активированного комплекса с энергией $\leq E - \varepsilon_0$; $\rho(E)$ — плотность состояний исходного иона с полной энергией E ; ε_0 — энергия активации.

Квазиравновесная теория предсказывает, что константа скорости должна быть монотонно возрастающей функцией внутренней энергии. Рассматривая молекулярный ион, как совокупность N гармонических осцилляторов (N — число внутренних степеней свободы молекулярного иона), и считая для простоты частоты всех осцилляторов одинаковыми, получим простое выражение для константы скорости распада:

$$k(E) = v \left(1 - \frac{e_0}{E}\right)^{N-1},$$

где v — частотный фактор.

Ионы с большой энергией возбуждения E имеют большие константы скорости распада и распадаются в источнике ионов. Слабовозбужденные ионы имеют $k \approx 10^6 \text{ сек}^{-1}$ и распадаются после вылета из источника

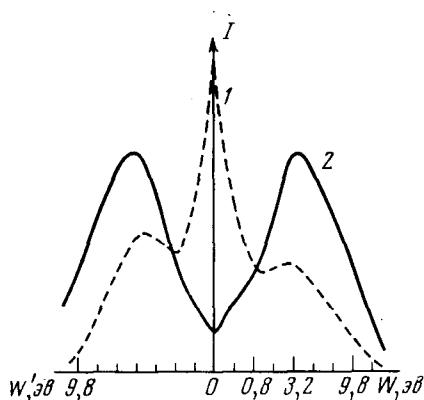


Рис. 5

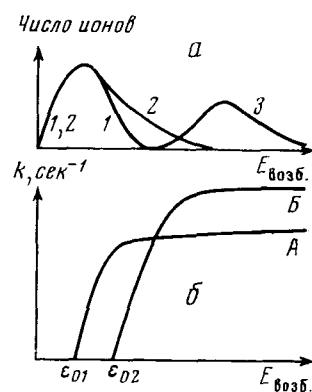


Рис. 6

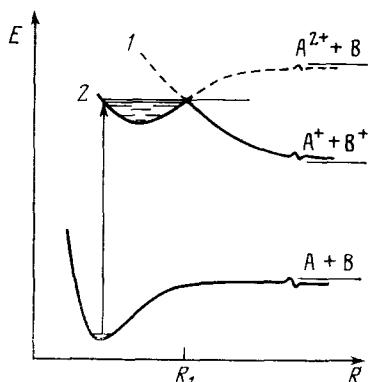


Рис. 7

Рис. 5. Энергетический спектр ионов H^+ в системе центра масс при ударной диссоциации H_2^+ : 1 — без учета и 2 — с учетом аппаратной функции

Рис. 6. Ударная активация реакций прямого разрыва связей 91

Рис. 7. Гипотетическая кривая потенциальной энергии двухзарядного иона

ионов в области анализатора, свободной от поля, образуя «метастабильные пики». Поскольку метастабильные ионы — это слабовозбужденные ионы, существенную роль в их диссоциации должна играть энергетика процесса. В частности, можно ожидать заметных различий в спонтанном распаде ионов алканов с четным и нечетным числом атомов водорода. В табл. 2 приведены энергии разрыва связей C—H для ионов с тремя атомами углерода⁸⁵, а в табл. 3 — интенсивности спонтанных распадов для соответствующих ионов, полученных из молекул пропана⁸⁷.

ТАБЛИЦА 2
Энергии разрыва связи С—Н E_{C-H}

Ион	$C_3H_8^+$	$C_3H_7^+$	$C_3H_6^+$	$C_3H_5^+$	$C_3H_4^+$	$C_3H_3^+$
E_{C-H} , ккал/моль	8	92	49	102	44	150

ТАБЛИЦА 3
Интенсивности спонтанных распадов (в % к интенсивности исходных ионов)

Процесс распада	I^*/I , %	Процесс распада	I^*/I , %
$C_3H_8^+ \rightarrow C_3H_7^+ + H$	1,5	$C_3H_6^+ \rightarrow C_3H_5^+ + H$	0,1
$C_3H_7^+ \rightarrow C_3H_6^+ + H_2$	0,1	$C_3H_5^+ \rightarrow C_3H_3^+ + H_2$	2,0

Из последней таблицы видно, что спонтанный распад ионов с четным числом атомов водорода идет с отрывом атома Н в соответствии с низкими энергиями активации для этого процесса, приведенными в табл. 2. Спонтанный распад ионов с нечетным числом атомов водорода идет с отрывом двух атомов водорода в виде молекулы, так как энергия активации для такого процесса уменьшается за счет возникновения связи между двумя отрываемыми атомами водорода.

Существенное влияние энергетики процесса диссоциации приводит к тому, что реакции распада метастабильных ионов часто протекают по путям, отличным от простого разрыва связи. В частности, образуется большое число перегруппировочных ионов, так как реакции распада с перегруппировкой атомов имеют небольшие энергии активации. Подробное обсуждение этого вопроса имеется в монографии⁸⁸. Как пример влияния обмена положением атомов при распаде метастабильных ионов, можно привести распад молекулярного иона бензойной кислоты, меченной дейтерием в карбоксильной группе. В этом случае потеря группы OH в два раза более вероятна, чем потеря OD, в то время как при распаде в ионизационной камере за времена, сравнимые со временем вращения карбоксильной группы, отрыв групп OD значительно превышает потерю OH⁸⁹.

Вклад перегруппировочных реакций распада по сравнению с реакциями простого разрыва связей часто на 2–3 порядка выше для метастабильных ионов, чем для ионов, распадающихся в ионизационной камере⁹⁰. Перегруппировочные реакции затрудняют определение структуры метастабильных ионов, и для уменьшения их вклада можно использовать ударную активацию реакций прямого разрыва связей. Схематический рис. 6 поясняет эту мысль. На рис. 6, а показано распределение ионов по энергии возбуждения $E_{возб.}$ в ионном источнике в момент их образования (кривая 2). Кривая I дает распределение по энергии возбуждения метастабильных ионов, которые не успели диссоциировать в ионном источнике и распадаются в свободной от поля области. На рис. 6, б кривая A дает гипотетическую зависимость константы скорости распада для перегруппировочных реакций от энергии возбуждения $E_{возб.}$. Кривая B показывает аналогичную зависимость для константы скорости реакции простого разрыва связи. Кривая A лежит

ниже кривой B при больших значениях $E_{\text{возб.}}$. в соответствии с тем, что перегруппировочные реакции имеют более низкие частотные факторы, чем реакции простого разрыва связей. В то же время энергия активации $\varepsilon_{01} < \varepsilon_{02}$. Из рисунка видно, что метастабильные ионы, имея малые энергии возбуждения, могут распадаться, в основном, за счет перегруппировочных реакций. Для того чтобы уменьшить их вклад, нужно увеличить энергию возбуждения метастабильного иона, т. е. сместить распределение I в положение, характеризуемое кривой 3 . Это достигается за счет столкновения метастабильного иона с нейтральной частицей в области дрейфа ионов. На примере молекулярных ионов $C_6H_5CD_3^+$ и $C_6D_5CH_3^+$, которые распадаются с отрывом атомов Н либо D, было показано⁹¹, что распад с перегруппировкой атомов Н и D при ударной активации уменьшается в 5 раз по сравнению со спонтанным распадом ионов.

В масс-спектрах многоатомных молекул доля метастабильных ионов может быть довольно большой. Так, показано³², что в масс-спектре *n*-октана 26% молекулярных ионов $C_8H_{18}^+$ испытывают метастабильный переход, приводящий к образованию ионов $C_6H_{13}^+$. Многие случаи спонтанного распада молекулярных и осколочных ионов в масс-спектрах *n*-октана, *n*-гексана, бензола, *n*-бутана, изобутана и других соединений исследованы^{32, 57} при помощи двойного масс-спектрометра. Некоторые аспекты спонтанного распада многоатомных ионов освещены в обзоре⁹².

Мы остановимся еще на спонтанных распадах двухзарядных ионов и некоторых простых однозарядных ионов. Ценную информацию здесь, как и при исследовании распадов других метастабильных ионов, получают, изучая энергетические спектры продуктов диссоциации.

При распаде двухзарядных ионов кинетическая энергия осколков в системе центра масс велика (несколько эв), и пик имеет характерную форму с двумя вершинами и минимумом между ними⁹³. Величина минимума зависит от размеров коллимирующих щелей, а расстояние между вершинами определяет наиболее вероятную кинетическую энергию осколков в системе центра масс. По величине этой кинетической энергии можно судить о расстоянии между заряженными фрагментами в двухзарядном ионе. На рис. 7 приводятся схематические потенциальные кривые нейтральной двухатомной молекулы и ее двухзарядного иона. При больших межатомных расстояниях R потенциальная энергия системы ионов A^+ и B^+ изменяется в соответствии с законом Кулона: e^2/R . Суммарная энергия A^{2+} и B стремится к пределу, находящемуся выше суммы потенциалов ионизации A и B , так как потенциал двукратной ионизации A выше суммы ионизационных потенциалов A и B . При некотором R_1 полные энергии состояний 1 и 2 будут равны. В этой точке произойдет пересечение состояний, приводящих к образованию A^++B^+ и к $A^{2+}+B$, если состояния имеют разную симметрию⁸⁴. При одинаковой симметрии и спине уровни не пересекаются, что приводит к образованию барьера у одного из уровней. Если ион AB^{2+} образуется колебательно возбужденным близко к вершине барьера, то в этом случае произойдет быстрая предиссоциация, так как выполняются соответствующие правила отбора⁸⁴. Когда ион AB^{2+} образуется на низких колебательных уровнях, он будет практически устойчив, так как вероятность прохождения через барьер резко падает с увеличением его ширины и высоты. Времена жизни, характерные для метастабильных ионов ($\lesssim 10^{-5}$ сек), будут наблюдаться в малой области энергий возбуждения иона AB^{2+} , лежащей на несколько десятых эв ниже вершины барьера. Энергия осколков A^+ и B^+ в системе центра масс будет характеризовать, таким образом, положение вершины барьера.

Для двухзарядных ионов N_2^{2+} , O_2^{2+} , I_2^{2+} , Br_2^{2+} , IBr^{2+} , ICl^{2+} кинетические энергии осколков и положение вершины барьера были получены⁹⁴. Для CO^{2+} кинетическая энергия осколков по данным^{57, 95, 96} составляет 5,5—6 эВ, что соответствует величине R , равной 2,6 Å. Метастабильные распады обнаружены также у ионов CO_2^{2+} и N_2O^{2+} ⁹⁶, у ионов $C_2H_4^{2+}$, $C_2H_3^{2+}$, $C_2H_2^{2+}$ ^{57, 97} у двухзарядных ионов ароматических углеводородов (производные бензола, нафталина и дефенила)⁹⁸. При распаде ионов $C_6H_6^{2+} \rightarrow CH_3^+ + C_5H_3^+$ выделяется энергия 2,8 эВ, что соответствует расстоянию между зарядами в этом ионе 5,14 Å⁹⁹.

В последнее время метастабильные ионы были обнаружены у двухатомных однозарядных ионов^{16, 17, 100, 101} N_2^+ , NO^+ и ионов¹⁰² HS^+ . Точная идентификация предиссоциирующих состояний не была проведена и здесь предстоит еще большая работа.

V. УДАРНАЯ ДИССОЦИАЦИЯ МНОГОАТОМНЫХ ИОНОВ

На двойном масс-спектрометре (см. рис. 2) было проведено⁵⁷ систематическое исследование диссоциации целого ряда многоатомных ионов при столкновении с различными мишениями. Получены полные сечения диссоциации по различным каналам (достигающие для некоторых ионов величин $\sim 4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$), зависимости их от энергии возбуждения исходного иона и его происхождения, зависимости сечений от кинетической энергии ионов и типа мишени. Такие данные получены для ионов^{10-14, 32, 57} CH_4^+ , CD_4^+ , CH_5^+ , CD_5^+ , $C_2H_4^+$, $C_2H_4^{2+}$, $C_3H_8^+$, $C_4H_{10}^+$, $C_6H_6^+$, $C_7H_{16}^+$, $C_8H_{18}^+$ и многих других ионов⁵⁷. Представляет также интерес сравнение масс-спектров молекул при диссоциативной ионизации электронами со спектрами диссоциации соответствующих ионов, полученными при столкновении ускоренных молекулярных ионов с нейтральными частицами.

1. Зависимость полных сечений и спектров диссоциации от энергии диссоциации ионов и вида мишени

В табл. 4 приводятся спектры диссоциации ионов из метана, полученные при столкновении их с различными атомами и молекулами^{10, 12, 57}.

Кинетическая энергия ионов составляла 2530 эВ, энергия электронов в ионном источнике 70 эВ.

ТАБЛИЦА 4

Относительные интенсивности продуктов диссоциации ионов метана при столкновении с атомами и молекулами мишени

Процесс	Мишень						
	He	Ne	Ar	H ₂	n-C ₄ H ₁₀	n-C ₈ H ₁₈	CH ₄
$CH_4^+ \rightarrow$	CH_3^+	100	100	100	100	100	100
	CH_2^+	53	44	49	50	34	35
	CH^+	17	9	11	11	9	10
	C^+	6	3	4	4	3	3

Как видно из этой таблицы, спектры диссоциации слабо зависят от массы и строения нейтральной частицы мишени*. Однако, абсолютные величины сечений сильно различаются. Так, например, сечение процесса $CH_4^+ \rightarrow CH_3^+ + H$ при столкновении ионов CH_4^+ с молекулами воздуха

* Только столкновение с гелием приводит к более глубокой диссоциации.

равно $7 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$, а при столкновении с водородом только $2,5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$. Аналогичные результаты получены для диссоциации ионов из этилена при столкновении с молекулами воздуха и неона¹⁰³.

Величины сечений отдельных процессов в большой степени зависят от энергии, затрачиваемой на осуществление процесса. Как видно из табл. 4, величины сечений сильно уменьшаются при увеличении числа отрываемых атомов водорода, когда возрастают затраты энергии, идущей на осуществление процесса. При больших энергиях ионов величины сечений отдельных процессов, однако, сближаются¹³. Это может быть связано с увеличением энергии возбуждения, получаемой ионом при столкновении, а также с увеличением вклада в сечение диссоциации от процессов потери электрона («обтирки»), которые в случае метана приводят к разрыву нескольких связей одновременно.

Зависимость сечения от энергии ε_0 , затрачиваемой на данный процесс диссоциации, обнаружена для всех исследованных процессов при кинетических энергиях исходных ионов в области нескольких кэв. Табл. 5 дает иллюстрацию этого факта для ионов CD_5^+ , полученных в ионном источнике по ионно-молекулярной реакции.

ТАБЛИЦА 5

Сечения диссоциации ($10^{16} \cdot \sigma, \text{ см}^2$) ионов CD_5^+ при столкновении с воздухом и неоном

Процесс распада	$\varepsilon_0, \text{ эВ}$	неон	воздух
$\text{CD}_5^+ \rightarrow$	$\text{CD}_4^+ + \text{D}$	4,4	0,13
	$\text{CD}_3^+ + \text{D}_2$	1,3	1,1
	$\text{CD}_2^+ + \text{D}_2 + \text{D}$	6,5	0,3
	$\text{CD}^+ + 2\text{D}_2$	5,5	0,08
	$\text{C}^+ + 2\text{D}_2 + \text{D}$	9,3	0,03
Полное сечение Σ		1,64	3,06

Интересно отметить⁵⁷, что полное сечение диссоциации ионов CD_5^+ почти в два раза меньше, чем ионов CD_4^+ . Исходя из связи сечения диссоциации с энергетикой процесса, это можно объяснить большей прочностью иона CD_5^+ по сравнению с ионом CD_4^+ . Большая прочность иона CD_5^+ может быть обусловлена структурой его электронной оболочки, изоэлектронной атому неона, и малой внутренней энергией возбуждения, которая, как будет видно из дальнейшего изложения, в значительной мере влияет на полное сечение диссоциации. Другие примеры такого рода можно найти при изучении диссоциации ионов из пропана в результате столкновения с атомами неона. В табл. 6 приводятся сечения обра-

ТАБЛИЦА 6

Суммарные сечения диссоциации ионов, образованных из пропана ($10^{16} \sigma, \text{ см}^2$)

Продукты диссоциации	Исходные ионы							
	C_8H_8^+	C_7H_7^+	C_6H_6^+	C_5H_5^+	C_4H_4^+	C_3H_3^+	C_2H_2^+	C_1H_1^+
C_8H_n^+	6,2	5,3	7,6	5,7	7,5	4,2	3,9	2,1
C_2H_m^+	13,6	3,1	1,8	0,7	0,4	0,3	0,4	0,4
CH_k^+	0,5	0,4	0,3	—	—	—	—	0,6
Σ	20,3	8,8	9,7	6,4	7,9	4,5	4,3	3,1

зования продуктов диссоциации с тремя, двумя и одним атомом углерода и полные сечения диссоциации Σ некоторых ионов из пропана при кинетической энергии последних 2,8 кэв^{57, 105}.

Видно, что по мере уменьшения числа атомов водорода в исходном ионе, сечение диссоциации с разрывом связи С—С быстро убывает, начиная с иона $C_3H_4^+$, оно остается постоянным. Такое поведение отражает тот факт, что с уменьшением числа атомов водорода в ионах происходит упрочнение связи С—С вплоть до образования двойной связи в ионе $C_3H_8^+$. Особенно непрочная структура у иона $C_3H_8^+$ за счет сильно ослабленной связи С—С. Отрыв одного атома водорода приводит к резкому изменению структуры и образованию протонированного циклопропанового кольца в ионе $C_3H_7^+$, отличающегося устойчивостью. По-видимому, ионы с меньшим числом атомов водорода сохраняют этот углеродный скелет с постепенным упрочнением С—С связей в кольце. Колебания значений полных сечений диссоциации этих ионов отражают колебания в суммарных сечениях отрыва атомов водорода, которые несколько больше для ионов с четным числом атомов водорода (нечетным числом электронов). Такое изменение сечений с отрывом атомов водорода характерно для ионов в масс-спектрах предельных углеводородов и означает, что прочность С—Н связей колеблется в зависимости от того, четное или нечетное число атомов водорода содержится в ионе.

У многоатомных ионов часто наблюдаются процессы спонтанного распада, которые накладываются на ударную диссоциацию^{32, 106}. Как правило, интенсивному спонтанному распаду ионов соответствует большое сечение диссоциации при столкновении, что связано с влиянием исходной энергии возбуждения на сечение диссоциации. Многие закономерности ударной диссоциации ионов в масс-спектре *n*-бутана и других молекул рассмотрены в работах^{57, 107}.

ТАБЛИЦА 7*
Полные сечения диссоциации Σ^{57}

Исходный ион	$C_6H_{18}^+$	$C_6H_{14}^+$	$C_4H_{10}^+$	$C_3H_8^+$
$10^{16} \cdot \Sigma$ (расчет.), cm^2	4,0	3,0	2,0	1,5
$10^{16} \cdot \Sigma$ (экспер.), cm^2	4,3 ³²	3,0 ³²	2,3 ¹⁰⁸	1,4 ⁸⁷

* При получении расчетных величин считалось, что из полного сечения распада на одну группу CH_2 в молекулярном ионе приходится $5 \cdot 10^{-18} cm^2$.

В полных сечениях диссоциации молекулярных ионов предельных углеводородов с разрывом связей С—С наблюдается аддитивность, т. е. пропорциональность величины сечения числу групп CH_2 в исходном ионе^{22, 57}; данные табл. 7 иллюстрируют этот факт.

2. Сравнение спектров ударной диссоциации ионов с масс-спектрами молекул при электронном ударе

Большой интерес представляет сравнение спектров диссоциации ионов с их масс-спектрами, полученными при электронном ударе. В табл. 8, 9 сделано такое сравнение для ионов $C_3H_8^+$ и $C_3H_3N^+$ и соответствующих им молекул^{57, 103}.

Масс-спектры молекул снимались при энергии электронов 70 эв. Энергия ускоренных ионов равнялась 3,5 кэв. Диссоциация происходила при столкновении с молекулами воздуха.

ТАБЛИЦА 8

Сравнение масс-спектра ($I_{\text{м.с.}}$) пропана и спектра ударной диссоциации ($I_{\text{уд.}}$) иона пропана (приведены относительные интенсивности осколочных ионов)

Ионы	C_3H_7^+	C_3H_6^+	C_3H_5^+	C_3H_4^+	C_2H_5^+	C_2H_4^+	C_2H_3^+
$I_{\text{м.с.}}$	8,7	3,9	7,4	1,5	23,0	23,5	13,5
$I_{\text{уд.}}$	17,4	2,8	5,4	1,2	22,8	23,5	16,7

ТАБЛИЦА 9

Сравнение масс-спектра молекул $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}$ ($I_{\text{м.с.}}$) и спектра ударной диссоциации ($I_{\text{уд.}}$) ионов $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}^+$ (приведены относительные интенсивности исходных и осколочных ионов)

Ионы	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}^+$	C_3HN^+	C_3N^+	$\text{C}_2\text{N}^+/\text{C}_3\text{H}_2^+$	C_2H^+	$\text{C}_2\text{H}_3^+/\text{CNH}^+$	$\text{C}_2\text{H}_2^+/\text{CN}^+$	C_2H^+
$I_{\text{м.с.}}$	29,5	12,6	3,2	2,6	1,7	7,1	39,4	3,9
$I_{\text{уд.}}$	36,0	12,2	1,3	3,4	1,4	6,3	36,2	3,2

ТАБЛИЦА 10

Сравнение масс-спектра ($I_{\text{м.с.}}$) бензола и спектра ударной диссоциации ($I_{\text{уд.}}$) ионов бензола (даны относительные интенсивности осколочных ионов)

m/e	68	67	66	65	64	63	62	61	55	54	50	40	39
$I_{\text{м.с.}}$	43	100	67	46	51	45	25	13	11	18	57	90	92
$I_{\text{уд.}}$	44	100	57	45	46	36	21	8	11	20	67	117	86

Сравнение спектров ударной диссоциации с масс-спектрами при электронном ударе было проведено также для целого ряда других молекулярных ионов (метан, аммиак, вода, этилен, *n*-октан, *n*-гексан, бензол и т. д.). Из приведенных в табл. 8—10 данных и результатов, представленных в⁵⁷, следует наличие существенного сходства между спектрами ударной диссоциации ионов при энергии ~ 3 —4 кэВ и масс-спектрами соответствующих молекул. Аналогичное явление отмечено и другими исследователями²⁸. В табл. 10 приводится участок спектра диссоциации ионов бензола C_6H_6^+ и соответствующий участок масс-спектра бензола¹⁰⁸.

Масс-спектр снимался при энергии электронов 70 эВ. Кинетическая энергия ионов C_6H_6^+ равнялась 8 кэВ.

Сходство спектров диссоциации и масс-спектров отмечено в цитируемой работе для целого ряда других ароматических соединений. Показано⁵⁷, что спектры ударной диссоциации ионов C_3H_6^+ и C_4H_8^+ , полученных ионизацией разных молекул, близки не только друг к другу, как можно видеть из данных табл. 11, но и к масс-спектрам соответствующих молекул C_3H_6 и C_4H_8 .

Такое сходство спектров масс ионов заставляет предположить, что в обоих случаях, т. е. при ударной диссоциации иона и при ионизации соответствующей молекулы электронами, образуются примерно одинаково возбужденные ионы¹⁰⁹; механизм их диссоциации тоже одинаков.

ТАБЛИЦА II *

Сравнение масс-спектров молекул и спектров ударной диссоциации ионов, полученных из различных соединений

Процесс	Спектры диссоциации			Масс-спектры		
	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₆ H ₁₄	a	C ₃ H ₈	б
C ₃ H ₈ — →C ₂ H _n →CH _k	85 15	83 17	78 22	81 19	76 24	
Процесс	Исходная молекула					
C ₄ H ₈ — →C ₃ H _n →C ₂ H _m →CH _k	C ₄ H ₁₀ 69 29 2	C ₆ H ₁₄ 54 43 3	C ₈ H ₁₈ 50 46 4	b	C ₃ H ₈ 60 38 2	г 58 40 2

* Суммарные интенсивности приняты за 100.
а) пропилен, б) циклопропан, в) *цикло*-2-бутиен, г) *транс*-2-бутилен. Энергия ионов 3 кэв. Мишенью служит неон

Сходство масс-спектров отмечено и при других процессах их образования ионов, в частности, при перезарядке^{110, 111}. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе¹¹². Во всех этих случаях энергия ионов не превышала нескольких кэв. При больших кинетических энергиях ионов (~20 кэв и выше) между спектрами диссоциации ионов и масс-спектрами соответствующих молекул наблюдается значительное различие. Это показано на примерах диссоциации ионов^{13, 57, 103} CH₄⁺, ионов¹⁰³ C₂H₄⁺ и ряда других ионов^{13, 57}. В этих случаях столкновения ионов с атомами и молекулами приводят к сильному возбуждению ионов, в результате которого они диссоциируют с отрывом многих атомов водорода (в случае ионов CH₄⁺) с такой же вероятностью, что и с отрывом одного атома водорода^{13, 57, 103}. В связи с этим необходимо отметить, что увеличение энергии электронов вплоть до 12 кэв не приводит к такому сильному распаду молекул CH₄ под электронным ударом, как это наблюдается для диссоциации ионов CH₄⁺ при соударении с тяжелыми частицами в области энергий порядка десятков килоэлектронвольт¹¹⁴.

3. Особенности спектров диссоциации ионов

Из табл. 12 видно, что при каждой энергии в спектрах диссоциации исходных ионов, содержащих различное число атомов водорода, имеются совпадающие участки. Это явление, названное нами «вложенностью» спектров диссоциации ионов^{114, 115}, имеет место также для ионов¹³ NH₃⁺ и NH₂⁺ и для некоторых других ионов⁵⁷.

В табл. 13 явление «вложенности» спектров диссоциации наблюдается для большинства процессов. Таким образом, возникает ситуация, при которой спектр диссоциации ионов, содержащих большее число атомов водорода, содержит в себе спектры диссоциации ионов с меньшим числом атомов водорода.

На основании «вложенности» спектров можно по известным масс-спектрам молекул, полученным при электронном ударе, судить о масс-спектрах радикалов, которые, как правило, неизвестны. В самом деле, поскольку имеется сходство между спектрами диссоциации при столкновении с молекулами и масс-спектрами молекул при электронном уда-

ТАБЛИЦА 12

Спектры диссоциации различных ионов из метана при нескольких (четырех) энергиях столкновения. Сечение образования иона C^+ принято за 1,0

Продукты диссоциации	Исходные ионы					
	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+	CH_4^+	CH_3^+	CH_2^+
	$E_0 = 1350 \text{ эВ}^{12}$				$E_0 = 3000 \text{ эВ}^{12}$	
CH_3^+	21	20	—	11	12	—
CH_2^+	4	5	4	3	4	3
C^+	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	$E_0 = 30 \text{ кэВ}^{13}$				$E_0 = 90 \text{ кэВ}^{13}$	
CH_2^+	1,9	2,0	—	1,2	1,3	—
CH_3^+	1,3	1,3	1,3	1,0	1,0	1,0
C^+	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

ТАБЛИЦА 13

Спектры диссоциации ионов, полученных из пропана. Сечение образования CH_3^+ принято за 1,0

Продукты диссоциации	Исходные ионы					
	C_3H_8^+	C_3H_7^+	C_3H_6^+	C_3H_5^+	C_3H_4^+	C_3H_3^+
C_3H_6^+	5,2	5,9	—	—	—	—
C_3H_5^+	12,8	22,0	10,6	—	—	—
C_3H_4^+	2,4	2,3	3,9	0,7	—	—
C_3H_3^+	10,5	11,1	10,6	10,5	7,1	—
C_3H_2^+	1,9	1,8	2,0	1,9	2,0	1,3
C_3H^+	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

ТАБЛИЦА 14

Масс-спектры метана и некоторых радикалов. Относительные сечения даны в произвольных единицах

Образующиеся ионы	Ионизируемые соединения						
	CH_4	CH_3		CH_2		CH	
	CH_4	a	b	b	v	b	v
CH_3^+	31	28	31	—	—	—	—
CH_2^+	6	9	6	6	9	—	—
CH^+	3	3	3	3	3	3	3
C^+	1	1	1	1	1	1	1

ре, можно ожидать, что явление «вложенности» будет наблюдаться и для нейтральных молекул. В табл. 14 приведены масс-спектры метана и масс-спектры радикалов CH_3 , CH_2 и CH , рассчитанные^{57, 115} (б) по масс-спектру метана и полученные¹¹⁶ экспериментально (а). В графе (в) показаны масс-спектры, рассчитанные на основе масс-спектра радикала CH^+ .

Из табл. 14 видно, что масс-спектр радикалов CH_3 , полученный экспериментально¹¹⁶ и вычисленный^{57, 115} по масс-спектру метана, удов-

летворительно согласуются. Экспериментальных данных по масс-спектрам радикалов CH_2 и CH нет. Однако рассчитанные масс-спектры этих радикалов также согласуются со спектрами диссоциации ионов CH_3^+ и CH_2^+ , как и спектры диссоциации ионов CH_4^+ и CH_3^+ . Поэтому можно думать, что экспериментальные масс-спектры радикалов будут близки к приведенным в табл. 14. Необходимы дальнейшие экспериментальные исследования для того, чтобы распространить это правило на масс-спектры других радикалов.

4. Зависимость сечений и спектров диссоциации ионов от энергии электронов и происхождения ионов

Сечения ударной диссоциации многоатомных ионов, так же как и двухатомных, увеличиваются с возрастанием энергии электронов до некоторых постоянных величин. На рис. 8 показана зависимость сечения диссоциации от энергии электронов в ионном источнике для ионов C_2H_3^+ , распадающихся по различным каналам¹¹⁴.

Энергия ионов 2,8 кэВ. Соответствующие зависимости для других ионов из этилена и метана рассмотрены в^{57, 117}.

Для диссоциации двухатомных ионов различного происхождения были получены^{65, 76} сильно различающиеся сечения ударной диссоциации, что говорит о большом различии распределений по возбужденным состояниям для одинаковых ионов из разных молекул (см. главу III). В случае многоатомных ионов сечения диссоциации одинаковых ионов различного происхождения отличаются друг от друга в меньшей степени^{10, 118}. Так, например, сечения диссоциации ионов CH_3^+ , полученных из CH_4 и *n*-бутана, близки¹⁰, то же имеет место и для ионов C_2H_3^+ , полученных из C_2H_4 , C_3H_8 и *n*- C_4H_{10} ¹¹⁸. Следует отметить, что в многоатомном ионе внутренняя энергия возбуждения может сказываться не только на полном сечении диссоциации, как в двухатомном ионе, но и на спектре диссоциации. Из рис. 8 видно, что полное сечение диссоциации будет меняться, в основном, за счет роста сечения для процессов диссоциации с малой энергией активации. Внутренняя энергия возбуждения слабо сказывается на сечении процессов диссоциации, имеющих большую энергию активации. Для осуществления таких процессов исходный ион должен быть сильно возбужден при столкновении и в соответствии с соображениями, высказанными в главе IV при обсуждении рис. 6, такой сильно возбужденный ион будет распадаться, в основном, за счет простого разрыва связей.

Таким образом, относительный выход осколков, требующих для своего образования больших энергий, не будет сильно зависеть от начальной энергии возбуждения, а будет определяться главным образом структурой исходного иона. Отличие спектров диссоциации в области таких

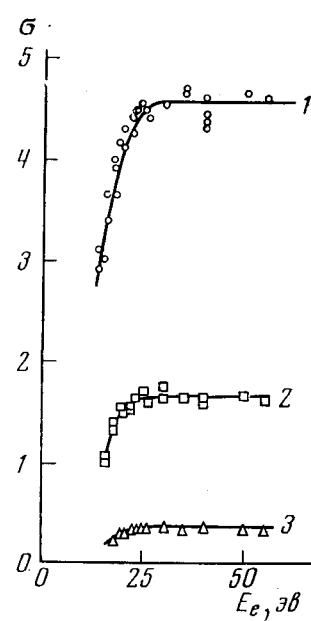


Рис. 8. Влияние энергии электронов E_e на относительные сечения ударной диссоциации ионов C_2H_3^+ : 1 — $\text{C}_2\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+$; 2 — $\text{C}_2\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+$; 3 — $\text{C}_2\text{H}_3^+ \rightarrow \text{C}_2^+ + \text{H}$.

осколков для одинаковых ионов различного происхождения будет говорить о различии структуры таких ионов. В работе¹¹⁹ такой вывод на основе анализа спектров диссоциации сделан для ионов $C_6H_7^+$ из циклогексадиена-1,4 и метилциклогексадиена-1,4.

* * *

О конкретных механизмах ударной диссоциации ускоренных многоатомных ионов можно сказать значительно меньше, чем о диссоциации двухатомных, из-за недостатка детальной информации о процессе распада многоатомных ионов, которую можно получить из угловых и энергетических распределений осколков. В общем случае процесс диссоциации можно разделить на две стадии. Вначале, в момент столкновения ускоренного иона с частицей мишени, происходит возбуждение электронных и колебательных степеней свободы иона. Время столкновения τ по порядку величины определяется соотношением: $\tau = \sqrt{\Sigma/v_0}$, где Σ — полное сечение диссоциации.

При энергиях исходных ионов $E_0 \sim 10^3$ эв τ будет $\sim 10^{-15} \div 10^{-16}$ сек. Время же самой быстрой диссоциации 10^{-13} сек. Поэтому во второй стадии происходит распад возбужденного столкновением изолированного молекулярного иона, который осуществляется в соответствии с квазиравновесной теорией масс-спектров.

Основные экспериментально найденные закономерности ударной диссоциации многоатомных ионов кратко можно обобщить в виде следующих положений:

1. Спектр диссоциации многоатомных ионов слабо зависит от рода нейтральной мишени. Он определяется структурой и энергией возбуждения ионов, а также их кинетической энергией.

2. Спектр диссоциации не зависит от энергии электронов в ионном источнике при $E_e \geq 30$ эв. Возбуждение исходного молекулярного иона сильно оказывается на процессах диссоциации с малой энергией активации и слабо влияет на процессы диссоциации с большой энергией активации.

3. Величина полного сечения диссоциации зависит от энергии диссоциации иона. Чем прочнее данная структура, тем меньше полное сечение диссоциации этого иона при прочих равных условиях.

4. Для ряда ионов предельных углеводородов полное сечение является аддитивной функцией числа групп CH_2 в ионе.

5. Спектр ударной диссоциации ионов и масс-спектр соответствующих молекул при электронном ударе сходны при определенных условиях.

6. У ряда ионов, отличающихся друг от друга только количеством атомов водорода, получаются близкие спектры диссоциации («вложенность» спектров).

7. Распад ионов по разным каналам происходит с близкими вероятностями при больших кинетических энергиях ионов.

Основываясь на этих эмпирических закономерностях, можно делать, пока, правда, еще качественные, выводы о различии или сходстве структур ионов одинакового состава, полученных в различных процессах ионизации. Такого рода примеры для ионов $C_3H_6^+$ из циклопропана и пропилена, ионов $C_4H_{10}^+$ из *n*-бутана и изобутана можно найти в⁵⁷, а для ионов $C_5H_7^+$ из различных соединений в работе¹²⁰. Так, в табл. 15 сопоставлены спектры диссоциации молекулярных ионов из *n*-бутана и изобутана⁵⁷.

ТАБЛИЦА 15 *

Спектры диссоциации ионов, полученных из *n*-бутана и изобутана.
Относительные сечения

Процесс распада	<i>n</i> -бутан		Изобутан	
	а	б	а	б
$C_4H_{10}^+$ — → $C_3H_7^+$	0,9	9,5	0,1	6,3
— → $C_3H_8^+$	0,9	2,4	0,9	7,5
— → $C_3H_5^+$	0	1,3	0	2,0

* а) спектр спонтанного распада, б) спектр ударной диссоциации при энергии ионов 3,0 кэВ. Мишень — воздух.

Можно видеть, что эти спектры как при спонтанном, так и при ударном распадах сильно различаются. Это говорит о том, что структура и энергия возбуждения ионов $C_4H_{10}^+$, полученных ионизацией молекул *n*-бутана и изобутана, различна. Следует отметить, что необходимо дальнейшее исследование и накопление экспериментального материала для уточнения закономерностей ударной и спонтанной диссоциации многоатомных ионов. В частности, является интересным вопрос о том, каково в отдельности влияние энергии возбуждения и структуры ионов на их полное сечение диссоциации и спектр диссоциации. Имеющиеся в настоящее время результаты говорят о том, что, по-видимому, энергия возбуждения оказывается в большей степени на полном сечении диссоциации, тогда как структура сильнее влияет на спектр диссоциации ионов. В реальных условиях эксперимента в пучке исходных ионов могут быть ионы с разными структурами и энергиями возбуждения, и получаемые различия в картине ударной диссоциации таких ионов отражают разницу в распределениях исходных ионов по структуре и энергии возбуждения. Необходимы более тщательные эксперименты с учетом вышеупомянутого обстоятельства для решения поставленного вопроса. Большие перспективы в этом смысле имеет масс-спектрометрическое изучение фотодиссоциации ионов, образованных фотоионизацией молекул, с одновременным анализом продуктов диссоциации по углу вылета и кинетическим энергиям.

Изучение спонтанной, индуцированной и ударной диссоциации ионов по аналогии с масс-спектрометрией молекул можно назвать масс-спектрометрией ионов, если подразумевать под этим использование масс-спектрометрической техники для измерения масс и интенсивностей образующихся ионов, для анализа структуры и энергии возбуждения ионов, полученных в различных процессах и из разных соединений. Таким образом, масс-спектрометрия ионов — новый метод анализа структуры и энергии возбуждения ионов. С его помощью можно измерять масс-спектры ионов (аналогично масс-спектрам молекул), потенциалы ионизации и энергии диссоциации ионов и другие характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. В. Астон, Масс-спектры и изотопы, И. Л., 1948.
2. J. A. Hipple, R. E. Fox, E. V. Condon, Phys. Rev., 69, 347 (1946).
3. J. W. McGowan, L. Kerwin, Can. J. Phys., 41, 316 (1963).
4. J. Los, Ber. Bunsenges. Ph. Chem., 77, 642 (1973).
5. J. Durup, P. Fournier, D. Pham, Intern. Journ. Mass Spectr. Ion Phys., 2, 311 (1969).
6. В. М. Дукельский, Докт. диссерт., ЛФТИ, 1953.
7. Н. В. Федоренко, ЖТФ, 24, 769 (1954).

8. Н. В. Федоренко, В. В. Афросимов, Р. Н. Ильин, Д. М. Каминкер, ЖЭТФ, 36, 385 (1959).
9. Р. Н. Ильин, Б. И. Кикиани, В. А. Опарин, Е. С. Соколов, Н. В. Федоренко, ЖЭТФ, 46, 1208 (1964).
10. С. Е. Куприянов, Проблемы физической химии, Госхимиздат, М., 1963, в. 3, стр. 76.
11. Н. Н. Туницкий, М. В. Тихомиров, С. Е. Куприянов, В. М. Колотыркин, М. В. Гурьев, В. К. Потапов, Проблемы физ. хим., 1958, в. 1, 122.
12. С. Е. Куприянов, Кинетика и катализ, 3, 13 (1962).
13. С. Е. Куприянов, А. А. Перов, ЖТФ, 33, 823 (1963).
14. А. А. Перов, Канд. диссерт., НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1967.
15. M. C. Menendes, B. S. Thomas, T. L. Bailey, J. Chem. Phys., 42, 802 (1965).
16. A. S. Newton, A. F. Sciamanna, J. Chem. Phys., 50, 4868 (1969).
17. H. Wankenne, J. Momigny, Chem. Phys. Lett., 4, 132 (1969).
18. R. W. Rosett, W. S. Koski, J. Chem. Phys., 49, 2691 (1968).
19. D. V. Vance, T. L. Bailey, J. Chem. Phys., 44, 486 (1966).
20. Б. В. Иванов, М. В. Тихомиров, ДАН, 188, 387 (1969).
21. J. H. Beynon, W. E. Baitinger, J. W. Amy, T. Komatsu, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3, 47 (1969).
22. K. R. Jennings, J. Chem. Phys., 43, 4176 (1965).
23. J. H. Beynon, J. W. Amy, W. E. Baitinger, Chem. commun., 1969, 723.
24. J. H. Futrell, K. R. Ryan, L. W. Sieck, J. Chem. Phys., 43, 1832 (1965).
25. F. W. McLafferty, J. Okamoto, H. Tsuyama, Y. Nakajima, T. Noda, H. W. Major, Org. Mass Spectrom., 2, 751 (1969).
26. J. H. Beynon, W. E. Baitinger, J. W. Amy, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 3, 55 (1969).
27. T. Wachs, P. F. Bente III, F. W. McLafferty, Там же, 9, 333 (1972).
28. F. W. McLafferty, P. F. Bente III, R. Kornfeld, Shih-Chuan Tsai, I. Howe, J. Am. Chem. Soc., 95, 2120 (1973).
29. J. H. Beynon, R. G. Cooks, Rec. Develop., 22, 26 (1971).
30. P. C. Cosby, T. F. Moran, J. Chem. Phys., 52, 6157 (1970).
31. G. W. McClure, Phys. Rev., 140, 769 (1965).
32. С. Е. Куприянов, Химия высоких энергий, 4, 108 (1970).
33. M. A. Baldwin, F. W. McLafferty, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 12, 86 (1973).
34. J. E. Coutant, F. W. McLafferty, Там же, 8, 323 (1972).
35. G. H. Dunn, Bert Van Zyl, Phys. Rev., 154, 40 (1967).
36. J. B. Ozanne, D. Pham, J. Durup, Chem. Phys. Lett., 17, 422 (1972).
37. G. W. McClure, J. M. Peek, Dissociation in heavy particle collisions, N. Y., 1972.
38. J. Durup, Recent Developments in Mass Spectroscopy, Tokyo, 1970, p. 921.
39. А. А. Перов, С. Е. Куприянов, Сб. лекций I Всес. школы по электронным и атомным столкновениям, том 4, Харьков, 1970, стр. 91.
40. M. Vogler, W. Seibt, Z. f. Phys., 210, 337 (1968).
41. J. Beynon, A. Fontaine, J. Lester, Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 8, 341 (1972).
42. M. C. Flowers, Chem. Commun., 1965, 235.
43. D. Gibson, J. Los, J. Schopman, Physica, 35, 258 (1967).
44. T. A. Green, Abstr. VI Intern. Conf. Ph. At. El. Coll., Boston, 1969, p. 807.
45. D. Gibson, J. Los, J. Schopman, Phys. Lett., 25A, 634 (1967).
46. D. Gibson, J. Los, J. Schopman, Abstr. V Conf. Ph. At. El. Coll., Leningrad, 1967, p. 594.
47. T. A. Green, J. M. Peek, Phys. Rev., 183, 166 (1969).
48. D. Gibson, J. Los, J. Schopman, Physica, 40, 385 (1968).
49. J. M. Peek, Phys. Rev., 140A, 11 (1965).
50. J. M. Peek, Phys. Rev., 134A, 877 (1964).
51. J. M. Peek, Phys. Rev., 154, 52 (1967).
52. Ю. Г. Сажинов, Канд. диссерт. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1965.
53. Ю. Д. Оксюк, Опт. и спектр., 23, 366 (1967).
54. D. R. Bates, A. R. Holt, Proc. Phys. Soc., 85, 691 (1965).
55. Ю. Г. Сажинов, Ю. В. Булгаков, Тезисы 3-й Всес. конф. по физике электронных и атомных столкновений, Харьков, 1965, стр. 23.
56. Ю. В. Булгаков, Ю. Г. Сажинов, Труды по химии и химической технологии, Горький, 1963, т. 2, стр. 363.
57. С. Е. Куприянов, Докт. диссерт. НИФХИ им. Л. Я. Карпова, М., 1969.
58. В. И. Герасименко, Ю. Д. Оксюк, ЖЭТФ, 48, 499 (1965).
59. A. Russek, Physica, 48, 165 (1970).
60. Н. Н. Туницкий, Р. М. Смирнова, М. В. Тихомиров, ДАН, 101, 1083 (1953).
61. J. W. McGowan, L. Kersin, Can. J. Phys., 42, 2086 (1964).
62. С. Е. Куприянов, А. А. Перов, Н. Н. Туницкий, ЖТФ, 33, 1252 (1963).
63. I. P. Williams, D. N. F. Dunbar, Phys. Rev., 149, 62 (1966).
64. G. W. McClure, Phys. Rev., 130, 1852 (1963).

65. С. Е. Куприянов, А. А. Перов, ЖФХ, 38, 2263 (1964).
66. С. Е. Куприянов, А. А. Перов, ДАН, 158, 942 (1964).
67. А. А. Перов, С. Е. Куприянов, Хим. выс. энергий, IV, 1970, стр. 551.
68. F. R. Gilmore, J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer, 5, 369 (1965).
69. D. L. Judge, G. L. Wessler, J. Chem. Phys., 48, 4590 (1968).
70. A. J. Blake, J. H. Carver, J. Chem. Phys., 47, 1038 (1967).
71. D. W. Vance, Phys. Rev., 169, 263 (1968).
72. T. F. Moran, F. C. Petty, A. F. Hedric, J. Chem. Phys., 51, 2112 (1969).
73. С. Е. Куприянов, ЖЭТФ, 47, 2001 (1964).
74. М. В. Тихомиров, В. Н. Комаров, Н. Н. Туницкий, ЖФХ, 38, 955 (1964).
75. J. W. McGowan, L. Kervin, Can. J. Phys., 42, 2086 (1964).
76. Е. С. Журкин, М. В. Тихомиров, Хим. выс. энергий, 7, 104 (1973).
77. H. Wankenne, J. Momigny, Intern. J. Mass Spectr. Ion Phys., 7, 227 (1971).
78. P. Fournier, A. Pernot, J. Durup, Journ. Physique, 32, 533 (1971).
79. J. C. Houwer, J. Baudon, M. Abignoli, M. Barat, P. Fournier, J. Durup, Intern. J. Mass Sepctr. Ion Phys., 4, 137 (1970).
80. J. Schopman, J. Los, Physica, 48, 190 (1970).
81. J. Schopman, J. Los, J. Maas, Physica, 51, 113 (1971).
82. С. Е. Куприянов, В. К. Погодов, ЖЭТФ, 33, 311 (1957).
83. J. Schopman, J. Los, Physica, 51, 132 (1971).
84. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, М., 1945.
85. H. Rosenstock, Advances in Mass Spectrometry, 4, Amsterdam, 1968, p. 145.
86. F. H. Field, J. L. Franklin, Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions, N. Y., 1957.
87. С. Е. Куприянов, А. А. Перов, ЖФХ, 39, 1640 (1965).
88. Ф. В. Мак-Лафферти, Масс-спектрометрия органических ионов, М., 1963.
89. J. H. Beynon, J. E. Corn, W. E. Baitinger, R. M. Caprioli, R. A. Benkeser, Org. Mass Spectrom., 3, 1371 (1970).
90. F. W. McLafferty, D. J. McAdoo, J. S. Smith, J. Am. Chem. Soc., 91, 5400 (1969).
91. F. W. McLafferty, H. D. R. Schuddeboom, J. Am. Chem. Soc., 91, 1866 (1969).
92. J. H. Beynon, Advances in Mass Spectrometry, 4, ed. E. Kendrick, Amsterdam, 1968, p. 11.
93. F. M. Rourke, J. C. Sheffield, W. D. Davis, F. A. White, J. Chem. Phys., 31, 193 (1959).
94. J. H. Beynon, R. M. Caprioli, J. W. Richardson, J. Am. Chem. Soc., 93, 1852 (1971).
95. С. Е. Куприянов, ЖТФ, 34, 861 (1964).
96. A. S. Newton, A. F. Sciamanna, J. Chem. Phys., 52, 327 (1970).
97. С. Е. Куприянов, А. А. Перов, ДАН, 149, 1368 (1963).
98. W. Higgins, K. R. Jennings, Trans. Farad. Soc., 62, 97 (1966).
99. J. H. Beynon, A. E. Fontaine, Chem. Commun., 1966, 717.
100. T. R. Gowers, J. Schopman, Chem. Phys. Lett., 12, 414 (1971).
101. P. Fournier, J. B. Ozenne, J. Durup, J. Chem. Phys., 53, 4095 (1970).
102. F. Fiquet-Fayard, P. M. Guyon, Mol. Phys., 11, 17 (1966).
103. С. Е. Куприянов, А. А. Перов, Изв. АН СССР, сер. физ., 27, 1102 (1963).
104. С. Е. Куприянов, ЖТФ, 36, 2161 (1966).
105. С. Е. Куприянов, А. А. Перов, ЖТФ, 34, 1317 (1964).
106. С. Е. Куприянов, Тезисы Всес. конф. «Применение масс-спектрометрии в органической химии», Новосибирск, 1967, стр. 34.
107. А. А. Перов, С. Е. Куприянов, Там же, стр. 36.
108. K. R. Jennings, Intern. J. Mass Spectr. Ion Physics, 1, 227 (1968).
109. С. Е. Куприянов, ЖФХ, 36, 218 (1962).
110. В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 1001 (1960).
111. Г. К. Лавровская, М. И. Маркин, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 2, 21 (1961).
112. З. З. Латыпов, С. Е. Куприянов, ЖФХ, 39, 1572 (1965).
113. С. Е. Куприянов, А. А. Перов, ЖФХ, 42, 957 (1968).
114. Н. Н. Туницкий, С. Е. Куприянов, А. А. Перов, Изв. АН СССР, ОХН, 11, 1945 (1962).
115. С. Е. Куприянов, Кинетика и катализ, 6, 532 (1965).
116. П. Ле-Гофф, М. Летор, ЖФХ, 32, 481 (1958).
117. В. М. Колотыркин, С. Е. Куприянов, ЖФХ, 37, 2769 (1963).
118. С. Е. Куприянов, Элементарные процессы химии высоких энергий, «Наука», 1965, стр. 28, 28.
119. А. А. Перов, С. Е. Куприянов, М. И. Горфинкель, ЖФХ, 45, 1789 (1971).
120. W. F. Haddon, F. W. McLafferty, J. Am. Chem. Soc., 90, 4745 (1968).