

МАСС-СПЕКТРОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ИОННЫХ РЕАКЦИЙ В ВОДОРОДЕ

В 1931 г.² было установлено, что при ионизации водорода ионы H_2^+ и H_3^+ образуются в значительно большем количестве, чем ионы H^+ , и что относительное количество ионов H_3^+ возрастает пропор-

ционально давлению в ионном источнике.

Целью реферируемой работы¹ являлось определение относительного содержания двух- и трёхатомных ионов, образующихся при ионизации водорода, дейтерия и смеси водорода с дейтерием и изучение процессов их образования. Для получения ионов использовалось явление зажигания дугового разряда при низких давлениях в присутствии однородного магнитного поля.

Эксперименты производились на приборе, показанном на рис. 1. Газ поступал в разрядную камеру 1 через газопровод 2 и ионизовался в дуговом разряде с накалившимся катодом 3. Образовавшиеся ионы ускорялись электрическим полем, проходили через щель 4 в поперечное однородное магнитное поле и фокусировались через коллекторный электрод 5 шли токи порядка 0,1—10 микроампер. С помощью специального мотора осуществлялось передвижение коллектора ионов, что позволяло снимать масс-спектрограммы. При небольшом разрядном токе (около 10 мА) и давлении $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в водороде было обнаружено значительно меньшее количество ионов H^+ , чем

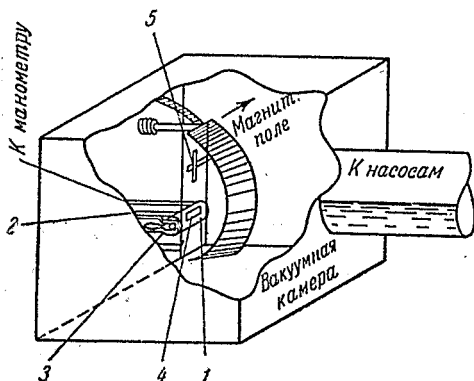


Рис. 1.

газопровод 2 и ионизовался в дуговом разряде с накалившимся катодом 3. Образовавшиеся ионы ускорялись электрическим полем, проходили через щель 4 в поперечное однородное магнитное поле и фокусировались через коллекторный электрод 5 шли токи порядка 0,1—10 микроампер. С помощью специального мотора осуществлялось передвижение коллектора ионов, что позволяло снимать масс-спектрограммы. При небольшом разрядном токе (около 10 мА) и давлении $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в водороде было обнаружено значительно меньшее количество ионов H^+ , чем

ионов H_2^+ и H_3^+ . При этом было замечено, что увеличение напряжённости магнитного поля вызывает закономерный рост отношения $\text{H}_3^+/\text{H}_2^+$.

Для объяснения наблюдаемых явлений были сделаны следующие предположения.

Преобладающий процесс первичной ионизации отражается уравнением



Образовавшиеся ионы H_2^+ претерпевают в разряде столкновения с нейтральными молекулами, переходя в ионы H_3^+



При увеличении напряжённости магнитного поля уменьшается скорость радиального перемещения ионов, увеличивается число соударений и соответственно число переходов H_2 в H_3 .

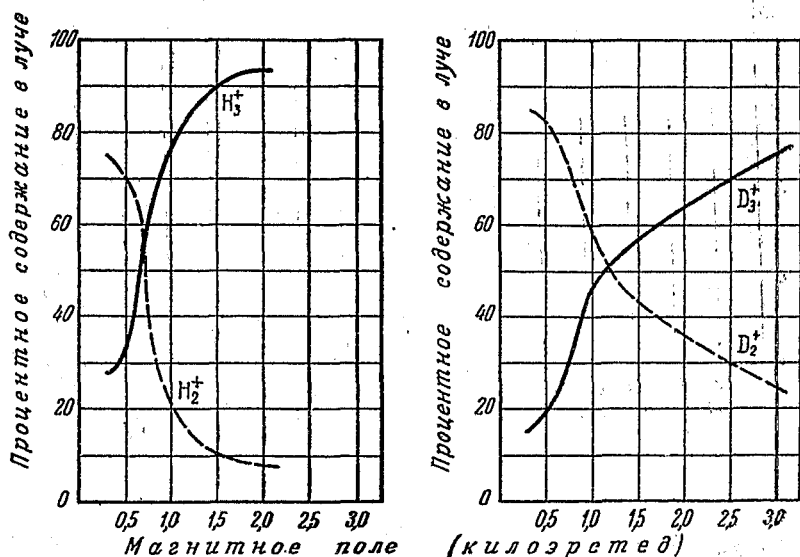


Рис. 2.

Эксперименты были повторены с дейтерием. Как и следовало ожидать, преимущественно были обнаружены ионы массы 4 и 6, т. е. D_2^+ и D_3^+ .

Изменение относительного содержания различных ионов в водороде и дейтерии показано на рис. 2. Из этого рисунка видно, что ионы D_3^+ в дейтерии начинают играть преобладающую роль при более сильных магнитных полях, чем ионы H_3^+ в водороде. Считая, что характеристики дуг в водороде и дейтерии — плотность тока, давление и скорость ионизации — совпадают, можно объяснить это явление большей подвижностью лёгких ионов.

Далее проводилось изучение относительного содержания ионов в изотопных смесях, которые получались электролизом растворов, содержащих соответствующие количества тяжелой и легкой воды.

Исследованию подвергались смеси следующего состава: 20% H_2 , 80% D_2 и 59% H_2 , 41% D_2 .

Кривые, построенные по результатам измерений, проведенных в этих смесях, представлены на рис. 3. Как и в водороде, здесь были отмечены ионы массы 1, 2 и 3 и, как в дейтерии, — массы 2, 4 и 6. Кроме того, были обнаружены ионы массы 5, — по видимому, ионы HD_2^+ . Образование

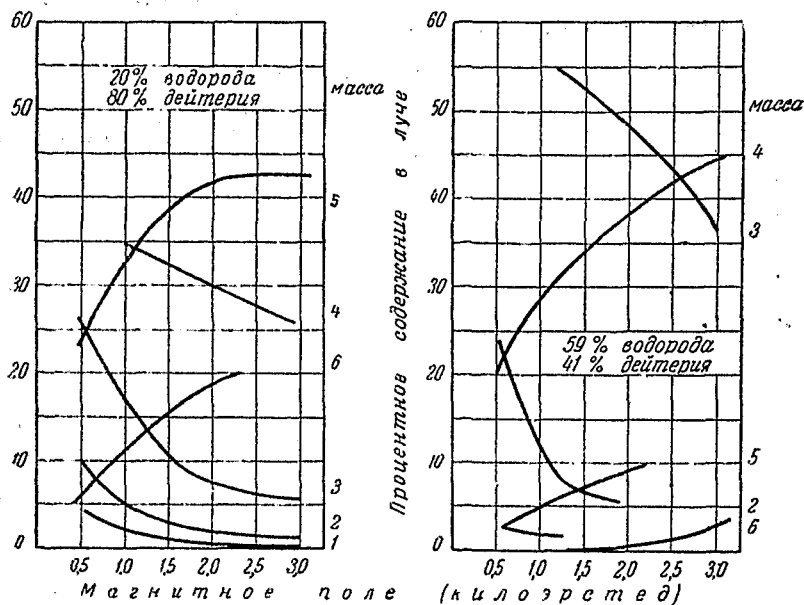
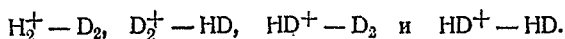


Рис. 3.

этих ионов может произойти вследствие каких-либо из перечисленных ниже соударений:

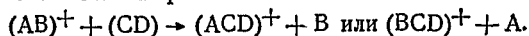


Относительное содержание ионов различных масс и изменение этого содержания при изменении магнитного поля (рис. 3) в ряде случаев поддается объяснению. Но имеются и некоторые аномалии, как например, разница в ходе кривой для ионов массы 4 и уменьшение относительного содержания ионов массы 3.

Авторы провели теоретическое исследование вероятности образования ионов различного типа, в результате которого были построены кривые (рис. 4), достаточно хорошо совпадающие с результатами эксперимента (рис. 3). Это совпадение позволило заключить, что образование ионов различного вида, зарегистрированных в дуге, управляется правилами статистических комбинаций.

Предпочтительности в ионизации какой-либо из изотопических молекул H_2 , HD или D_2 не отмечается.

Приведённая ранее для водорода реакция соударений (2) в самом общем виде может быть выражена как



Реакции с образованием $(ABC)^+ + D$ или $(ABD)^+ + C$ маловероятны, так как распад ионов значительно более вероятен, чем распад нейтральных

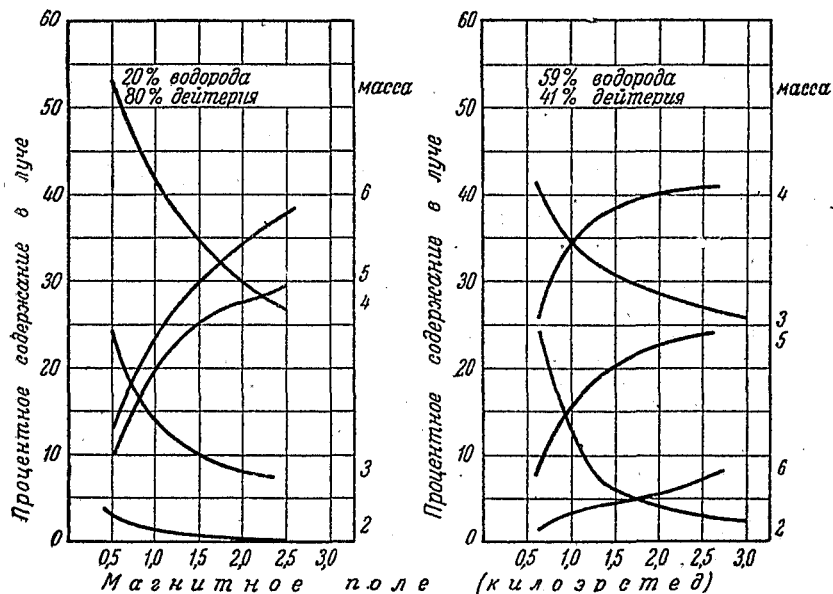


Рис. 4.

молекул. Энергия образования ионов H_2^+ , например, составляет 60,95 ккал/моль, а молекул H_2 — 102,62 ккал/моль.

Было найдено, что вероятности образования $(ACD)^+ + B$ и $(BCD)^+ + A$ одинаковы.

Л. Л.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Murray, J. Appl. Phys. 23, 6 (1952).
2. H. D. Smyth, Rev. Modern Phys. 3, 147 (1931).