

## 二价乙烷分子离子三体碎裂的解离机制研究\*

张紫琪<sup>1)2)</sup> 闫顺成<sup>1)2)†</sup> 陶琛玉<sup>1)2)</sup> 余璇<sup>1)2)</sup> 张少锋<sup>1)2)</sup> 马新文<sup>1)2)‡</sup>

1) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) (中国科学院大学, 北京 100049)

(2025年1月2日收到; 2025年1月17日收到修改稿)

分子离子广泛存在于行星大气的电离层中, 其碎裂可以产生多个离子和中性碎片. 研究末态产物的动能分布和生成机理, 可以促进理解行星大气的逃逸等天文现象. 本文开展了电子碰撞乙烷的双电离碎裂实验, 重点研究了  $C_2H_6^{2+}$  离子 C—C 键断裂后形成  $CH_3^+/CH_2^+/H$  的三体解离通道. 直接测量了  $CH_3^+$  和  $CH_2^+$  离子的三维动量, 然后利用动量守恒重构了 H 的动量. 通过动能释放谱、Dalitz 图、牛顿图分析了三体碎裂的解离机制. 发现协同解离是产生该通道的主要机制, 另有部分次序解离的贡献, 其第一步是  $C_2H_6^{2+}$  解离生成 H 和亚稳态  $C_2H_5^+$ , 第二步是  $C_2H_5^+$  碎裂生成  $CH_3^+$  和  $CH_2^+$ . 实验发现 H 原子动能分布较广, 最高能量甚至达到 10 eV, 远高于土卫六大气的逃逸能量, 因而该解离路径对 H 逃逸过程有贡献.

**关键词:** 乙烷, 电离解离, 三体碎裂, 反应显微成像谱仪**PACS:** 34.50.Gb, 34.80.Gs, 34.80.Ht**DOI:** 10.7498/aps.74.20250008**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250008

## 1 引言

在强场激光、高电荷离子或电子作用下<sup>[1-3]</sup>, 分子的多个电子可以被剥离, 之后会形成高电荷态分子离子, 这种离子大多处于排斥态而瞬间碎裂成多个离子碎片, 即发生库仑爆炸. 理解高电荷态离子的碎裂机理, 对研究星际化学、辐射损伤、等离子体物理等都具有重要的促进作用. 特别需要强调的是, 分子离子广泛存在于行星大气中, 其库仑爆炸产生的离子碎片可以携带 eV 量级的动能, 往往大于引力势能, 因而被认为是行星气体逃逸中的离子逃逸机制之一.

目前, 人们已经开展了大量实验来研究高电荷态分子离子 (电荷态  $\geq 3$ ) 的三体碎裂, 对  $CO_2$ ,  $OCS$ ,

$C_2H_2$ ,  $CF_4$  等各类简单分子都进行了广泛的研究<sup>[4-7]</sup>. 如果高价态分子离子三体碎裂中所有的碎片都带电荷, 那么通过符合探测所有离子, 便可以重构碎片之间的动量关系, 进而反推碎裂机制, 来区分次序解离和协同解离机制. 其中, 次序解离可以看作是两步过程, 首先  $ABC$  分子离子中的一个化学键  $A-B$  先断裂, 形成一个碎片离子  $A$  和亚稳态离子  $BC$ , 然后  $B-C$  再进一步断裂, 解离成  $B$  和  $C$  两个离子. 而协同碎裂是指化学键  $A-B$  和  $B-C$  同时断裂, 瞬时产生  $A$ ,  $B$ ,  $C$  三个碎片.

如果分子离子发生的是二价三体碎裂, 那么其中的一个碎片必然是中性碎片. 此时, 我们可以研究中性碎片的解离动力学, 以及其所携带的动能分布. 如果中性碎片的动能足够大, 将会构成离子逃逸机制之外的中性逃逸路径. 但是, 目前对这一

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1602500)、中国科学院战略性先导科技专项 (B) (批准号: XDB34020000) 和中国科学院“西部青年学者”项目资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yanshuncheng@impcas.ac.cn

‡ 通信作者. E-mail: x.ma@impcas.ac.cn

碎裂通道在大气逃逸中的作用讨论还很少, 只出现了  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  等小分子的相关实验报道 [8–14].

乙烷是重要的星际分子, 其受到宇宙射线照射后, 可以电离诱导生成多种复杂的碳氢化合物 [15], 甚至合成多环芳香烃分子, 因而能够促进理解星际分子的演化. 同时, 乙烷是土卫六大气的重要成分, 其在平流层合成之后, 通过输运、凝结形成气溶胶, 并进一步降落到土卫六表面, 参与更复杂的化学反应 [16]. 另外, 乙烷在彗星中含量丰富, 深度参与到彗星化学, 是彗星冰的示踪剂之一 [17]. 目前, 虽然出现了激光 [18–20]、电子 [21,22]、高电荷离子 [22,23] 等诱导乙烷碎裂的实验, 揭示了其中的氢迁移、异构化、漫游等机理. 但是, 详细讨论包含中性 H 出射的三体碎裂实验还没有出现.

中性碎片的出射显然增加了动力学分析的难度, 因为中性碎片不能被电场引出, 也就不能被探测器探测并直接测量其三维动量信息. 但是反应显微成像谱仪的出现解决了这一难题, 它能够精确测量所有带电离子的三维动量, 此时可以用动量守恒来重构中性碎片的动量, 进而反推反应过程, 分析中性碎片在动力学中的作用 [24–27]. 本文利用反应显微成像谱仪开展了乙烷的电离解离实验, 研究了  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  离子中 C—C 键断裂相关的三体碎裂通道. 实验探测了两个带电离子, 并还原其三维动量, 由动量守恒获得三体过程丢失的中性片段的动量信息, 进而得到三体碎裂通道相关的动能释放谱 (KER). 通过 Dalitz 图和牛顿图对末态碎片之间的动量关联进行详细分析, 对其裂解机制做出了判断. 实验观测到协同过程和次序过程两种解离通道, 揭示了 H 的发射在碎裂动力学中的作用.

## 2 实验方法

本实验在中国科学院近代物理研究所的横向电子反应显微成像谱仪上进行, 实验装置及流程可以参考文献 [28–30], 这里只做简要介绍: 通过在热阴极电子枪上的栅极上耦合一个正电压窄脉冲来实现电子束的脉冲化, 生成能量 500 eV、脉冲宽度 4 ns、重复频率 58.8 kHz 的电子脉冲束. 随后电子束经由浸没透镜和三元筒透镜聚焦后到达碰撞作用区, 此时束斑直径可小于 2 mm.  $\text{C}_2\text{H}_6$  靶气体经由直径 30  $\mu\text{m}$  的小孔超音速膨胀后, 再通

过二级差分系统提取, 形成高密度、小动量分散的气体冷靶, 并从靶室正上方喷射到碰撞区. 在此处, 脉冲电子束会与  $\text{C}_2\text{H}_6$  气体靶碰撞, 发生电离解离反应.

在碰撞发生的 54 ns 后, 飞行时间谱仪 (TOF) 的收集电场从 2 V/cm 提升到 30 V/cm, 反应产物离子在此电场作用下飞向反冲离子探测器. 当离子到达探测器后, 它们会撞击探测器前端的微通道板 (MCP), 从而产生电子, 这些电子随后经过级联放大后成为电子束团. MCP 失去电子会输出一个正脉冲信号, 可以用来测量反冲离子的飞行时间. 电子束团从 MCP 出射后会进入延迟线区, 部分电子会被延迟线阳极收集然后向两端传输. 通过计算传输时间差, 可以确定反应产物在探测器上的二维位置. 基于上述位置和时间信息, 我们能够重构反应结束时产物离子的三维动量. 本实验中, 使用了多击符合获取技术, 可以依次收集、探测、存储每个反应事件中的多个离子. 在后续的离线处理中, 获得了离子之间的时间关联、动量关联, 进而对其碎裂动力学进行了分析.

## 3 结果与讨论

图 1 展示了  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  离子碎裂后的 TOF 二维符合谱, 用来识别不同的碎裂通道. 横轴表示第一个离子的飞行时间 (TOF1), 纵轴表示第二个离子的飞行时间 (TOF2). 图 1 中不同的斜线表示 C—C 键断裂后生成不同离子的组合, 其标识与下列公式表示的碎裂通道一一对应.

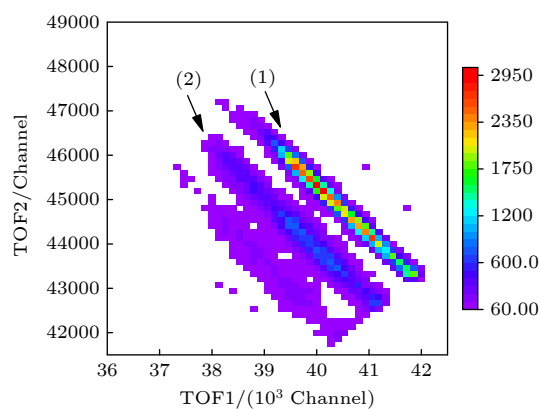


图 1  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  离子 C—C 键解离后的 TOF 二维符合谱  
Fig. 1. TOF 2D coincidence map in the C—C bond dissociation of the  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  ion.



通道 (1) 为  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  离子碎裂成两个  $\text{CH}_3^+$  的两体解离路径, 无 H 丢失; 该通道符合岛相对较窄, 计数占比相对较高. 通道 (2) 为  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  离子碎裂成  $\text{CH}_3^+ / \text{CH}_2^+$  离子对, 且伴随一个 H 丢失的路径, 是本文重点关注的通道. 相比较而言, 通道 (2) 比通道 (1) 略有展宽, 这主要是由于 H 原子对其他碎片的反冲造成. 经统计, 通道 (1) 和通道 (2) 的计数比约为 2:1. 这一比值可以解释如下: 对于同一种母体离子, 两体碎裂通道往来源于低电子激发态, 而包含中性碎片丢失的三体碎裂通道则来源于高电子激发态<sup>[9]</sup>. 在电子碰撞实验中, 主要发生的是碰撞参数较大的软碰撞, 这就使得母体离子低激发态布居多, 而高激发态布居少, 最终导致通道 (1) 的产额高于通道 (2).

我们重构了通道 (1) 的 KER (两个  $\text{CH}_3^+$  的动能和). 如图 2 红线所示, KER 曲线在 4.8 eV 处达到峰值, 且在高端出现缓慢拖尾. 该线型至少需要两个 KER 峰叠加产生, 说明至少有  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  的两个电子态参与了反应. Wei 等<sup>[22]</sup> 同样利用反应显微成像谱仪对此通道进行了测量, 所获得的 KER 谱两峰值分别位于 4.8 eV 和 5.7 eV, 与本实验结果一致. 他们的计算结果表明, 5.7 eV 峰来源于  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  基态  $^1\text{A}_g$  异构化后的解离, 而 4.8 eV 峰来源于  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  最低三重态  $^3\text{B}$  的直接解离. 本实验结果与上述结果符合, 显示了实验装置的可靠性.

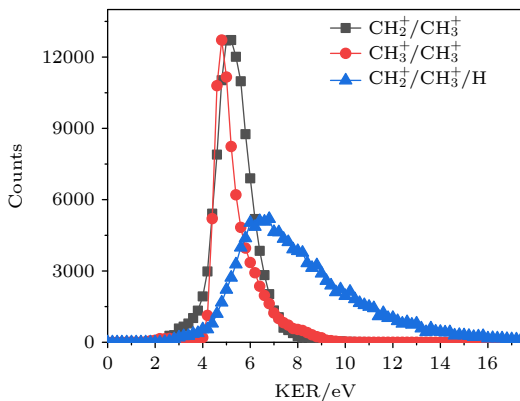
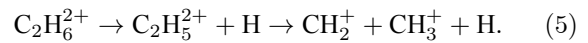
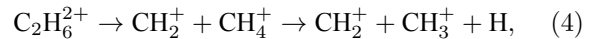
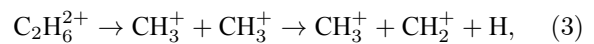


图 2 红线为通道 (1) 的 KER 谱, 蓝线为通道 (2) 的总 KER 谱, 黑线为通道 (2) 中  $\text{CH}_2^+$ 、 $\text{CH}_3^+$  离子的动能和

Fig. 2. Red line is the KER spectrum of channel (1), the blue line is the total KER spectrum of channel (2), and the black line is the sum of the kinetic energies of  $\text{CH}_2^+$  and  $\text{CH}_3^+$  ions in channel (2).

与通道 (1) 末态产物全部带电这一特征不同, 通道 (2) 末态离子是  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{CH}_2^+$ , 同时伴有 H 丢失. 由于 TOF 电场无法加速 H 原子, 也就无法被探测器探测, 我们通过测量  $\text{CH}_3^+$  离子和  $\text{CH}_2^+$  离子的动量, 结合动量守恒来重构 H 的三维动量. 在图 2 的 KER 谱中, 首先展示了通道 (2) 中  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{CH}_2^+$  两离子的动能释放和 (黑线), 并与通道 (1) 的 KER (红线) 进行对比. 可以看到黑线峰值在 5.2 eV 处, 这与红线的 KER 峰值只相差 0.4 eV, 说明 H 的解离对  $(\text{CH}_2-\text{CH}_3)^{2+}$  离子的动能有影响但不是很大. 同样重构了中性 H,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$  的动能和, 给出了通道 (2) 的总 KER 分布. 如图 2 中蓝线所示, 峰值在 6.7 eV 处. 相较于黑色曲线, 峰值移动了 1.5 eV, 说明 H 的最可几动能为 1.5 eV. 同时, 该曲线分布范围较广, KER 最小能量约 3 eV, 最大可达 17 eV, 说明 H 的动能可以从 0 eV 延续到 10 eV. 这一实验现象的根源在于: 碰撞电离反应的母体离子末态不固定, 会诱导多个电子态的激发. 每个电子态所释放的 H 具有一定的动能, 那么所有电子态的贡献叠加起来就演变成较宽的 H 动能分布.

下面重点讨论通道 (2) 的解离机制.  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  三体解离通道包括协同解离和次序解离两种不同方式. 其中协同解离是指 C—H 键和 C—C 键同时断裂, 瞬时产生末态产物  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$  和 H, 而次序解离是 C—H 键和 C—C 键按一定顺序分步碎裂, 这就涉及到多种不同的中间体离子, 可能存在 3 种次序解离路径, 即如下机制 (3)—(5):



为了确定  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  三体分裂的解离顺序, 将通道 (2) 的总 KER 分为 0—6 eV, 6—9 eV 和 9—11 eV 三个能量区段, 分别重构每个能区对应的 Dalitz 图和牛顿图, 以此来分析三个碎片的动量关联. 需要指出的是, 我们选择的最高能量为 11 eV 而不是 KER 谱中的最高能量 17 eV. 这是由于本实验中探测到的  $\text{CH}_2^+ / \text{CH}_3^+$  离子中, 有很小一部分来自  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+} \rightarrow \text{CH}_2^+ / \text{CH}_3^+$  碎裂通道. 根据 Jiang 等<sup>[6]</sup> 的研究结果可知, 此通道的 KER 分布在 11 eV 以上. 为了去除这一通道的污染, 在分析中剔除了 KER 大于 11 eV 的碎裂事件.

在构建 Dalitz 图时, 横纵坐标  $X, Y$  分别被定义为

$$X = \frac{P_1^2 - P_2^2}{\sqrt{3} \sum P_i^2}, \quad (6)$$

$$Y = \frac{P_3^2}{\sum P_i^2} - \frac{1}{3}, \quad (7)$$

式中  $P_i$  表示第  $i$  个碎片离子的动量 ( $i = 1, 2, 3$ ). 如图 3 所示, 根据动量守恒和能量守恒, 三体碎裂的事件都会落在等边三角形内一个半径为  $1/3$  的圆内, 其中每个点到三角形左边、右边、底边的距离对应于归一化值  $\frac{P_1^2}{\sqrt{3} \sum P_i^2}, \frac{P_2^2}{\sqrt{3} \sum P_i^2}, \frac{P_3^2}{\sqrt{3} \sum P_i^2}$  (图 3(a) 中的虚线). 此次分析中, 将 1, 2, 3 碎片分别定义为  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}_3^+$  和 H.

图 3(a), (b), (c) 分别展示了 0—6 eV, 6—9 eV, 9—11 eV 三个 KER 能量区段下的 Dalitz 图. 从图 3 可以看出, 每一个 Dalitz 图上都分布着一个亮斑和一条水平带状结构. 其中亮斑均位于图的左侧, 且随着 KER 增加持续向左移动. 我们认为亮斑表征的是协同解离过程. 在这种机制下, H 会沿着 C—H 键方向出射,  $\text{CH}_3^+$  沿着相反方向出射, 而  $\text{CH}_2^+$  位于中间, 出射方向与 H 相同. 从图 3(a) 到图 3(c), 亮斑持续向左移动的原因可以解释如下:  $\text{CH}_2^+$  同时受到  $\text{CH}_3^+$  的反冲和 H 的反冲, 前者基本保持不变, 而后者则是逐渐增大的. 当 H 解离能较小时, 可以认为 H 和  $\text{CH}_2^+$  形成了一个松散复合体, 该复合体与  $\text{CH}_3^+$  背对背出射. 此时, H 最终携带的动能为  $\text{CH}_2^+$  的  $1/14$ , 造成  $\text{CH}_2^+$  动能会略小于  $\text{CH}_3^+$ , 因此亮斑靠近 Dalitz 图中间位置, 如图 3(a). 当 C—H 解离能增大时, H 对  $\text{CH}_2^+$  的反冲增大, 会导

致  $\text{CH}_2^+$  的动能明显小于  $\text{CH}_3^+$ , 此时亮斑逐渐远离中间位置, 如图 3(b). 当 H 的动能最大时,  $\text{CH}_2^+$  与  $\text{CH}_3^+$  动能差达到最大, 亮斑移动到 Dalitz 图最左侧, 如图 3(c).

另外, 我们认为, 图 3(a)—(c) 中逐渐加长的水平带状结构来源于机制 (5) 的次序解离. 在该机制中, 第一步是从  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  到  $\text{C}_2\text{H}_5^{2+}/\text{H}$  的解离, 此时 H 与  $\text{C}_2\text{H}_5^{2+}$  遵循动量守恒, H 获得  $29/30$  的解离能. 第二步是从  $\text{C}_2\text{H}_5^{2+}$  到  $\text{CH}_3^+/\text{CH}_2^+$  的碎裂, 库仑爆炸势能会在  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{CH}_2^+$  之间分配, 但是其动能和为一常数. 这一特征投影到 Dalitz 图上就是一条水平带状结构. 类似地, 如果机制 (4) 有显著贡献, 则会出现  $60^\circ$  方向倾斜的带状分布, 如图 3(c) 中的红色虚线所示. 如果机制 (3) 的贡献不可忽略, 则会出现  $120^\circ$  方向倾斜的带状分布, 如图 3(c) 中的黑色虚线所示. 然而, Dalitz 图中这两个方向均未出现明显的带状结构, 说明机制 (3) 和机制 (4) 的贡献可以忽略.

为了给出进一步的证据来说明机制 (5) 是主要的次序解离路径, 还原了牛顿图: 固定一个碎片的动量, 分析另外两个碎片的动量关系. 如果是直接解离事件, 会聚焦在牛顿图的一个亮斑上. 如果是次序解离, 则会在牛顿图上出现两个半圆形圆环. 如果次序解离和协同解离兼而有之, 则会出现亮斑叠加在圆环上的分布. 对于次序解离 (3), (4), (5), 需要用不同形式的牛顿图来分别判断其是否存在. 例如, 在图 4 中, 将  $\text{CH}_3^+$  固定到  $X$  方向, 将其动量大小规定为 1, 用以展示  $\text{CH}_2^+$  和 H 的动量关系, 并检验机制 (3) 是否成立; 在图 5 中, 将  $\text{CH}_2^+$  固定到  $X$  方向, 将其动量规定为 1, 用以展示  $\text{CH}_3^+$  和 H 的动量关系, 并检验机制 (4) 是否成立; 在图 6

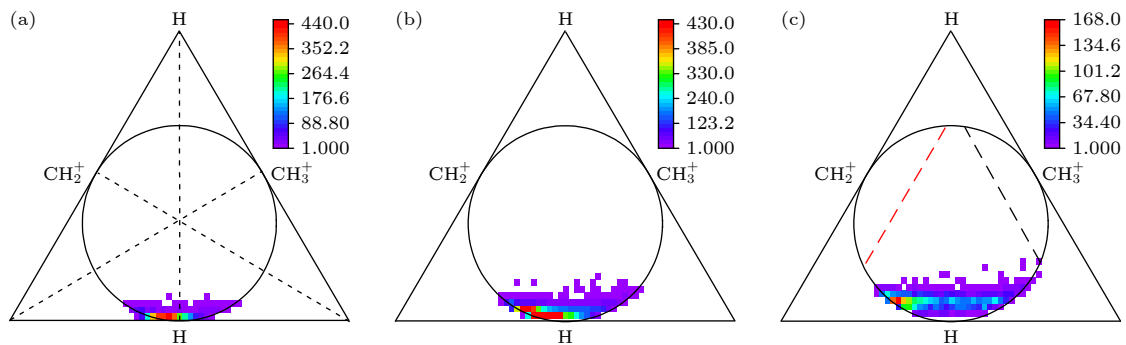


图 3 通道 (2) 的 Dalitz 图, 其中 (a), (b) 和 (c) 分别对应的 KER 范围为 0—6 eV, 6—9 eV 和 9—11 eV

Fig. 3. Dalitz plots of channel (2). The panel (a), (b), and (c) correspond to the KER range of 0–6 eV, 6–9 eV, and 9–11 eV, respectively.

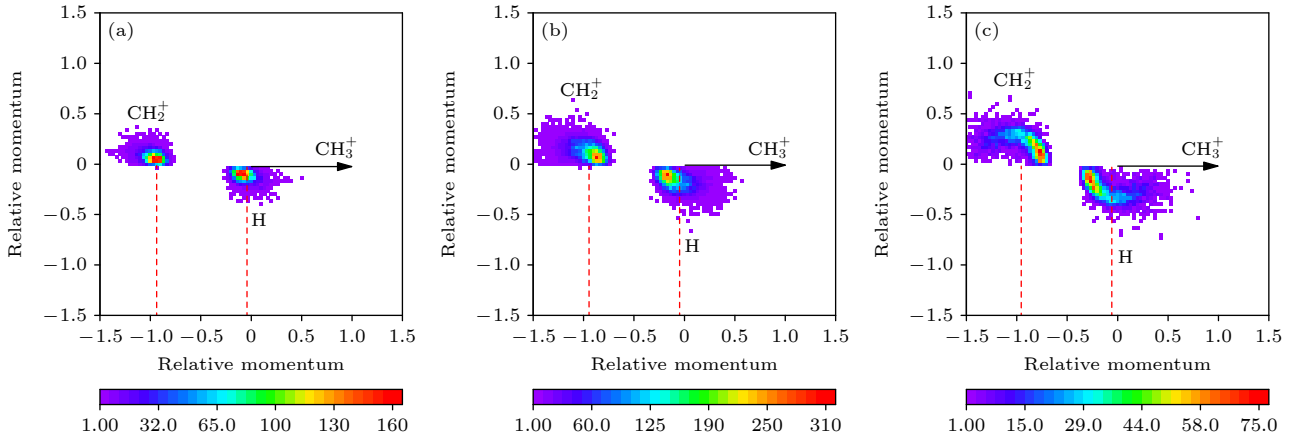


图 4 通道 (2) 的牛顿图, 其中 (a), (b), (c) 分别对应的 KER 范围为 0—6 eV, 6—9 eV 和 9—11 eV; 图中将  $\text{CH}_3^+$  的动量大小定义为 1, 方向沿  $X$  轴; 对  $\text{CH}_2^+$  和  $\text{H}$  离子的动量进行归一化后, 分别展示在上半平面和下半平面

Fig. 4. Newton diagrams of channel (2). The panel (a), (b), and (c) correspond to the KER range of 0–6 eV, 6–9 eV, and 9–11 eV, respectively. The momentum magnitude of  $\text{CH}_3^+$  is defined as 1, and its direction is along  $X$ -axis. The momentum vectors of  $\text{CH}_2^+$  and  $\text{H}$  are normalized to that of  $\text{CH}_3^+$ , and displayed in the upper and lower half planes, respectively.

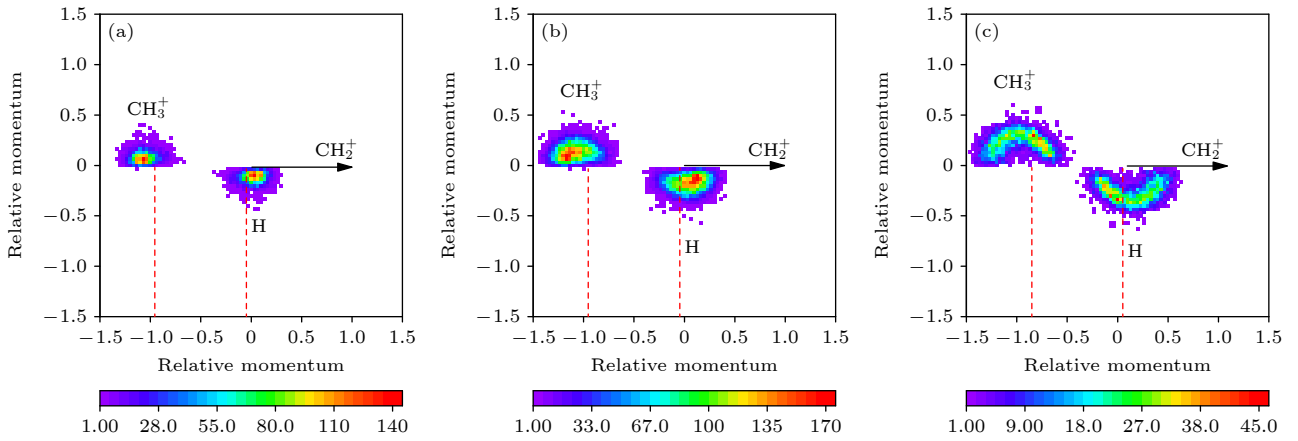


图 5 通道 (2) 的牛顿图, 其中 (a), (b), (c) 分别对应的 KER 范围为 0—6 eV, 6—9 eV 和 9—11 eV; 图中将  $\text{CH}_2^+$  的动量大小定义为 1, 方向沿  $X$  轴; 对  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{H}$  的动量进行归一化后, 分别展示于上半平面和下半平面

Fig. 5. Newton diagrams of channel (2). The panel (a), (b), and (c) correspond to the KER range of 0–6 eV, 6–9 eV, and 9–11 eV, respectively. The momentum magnitude of  $\text{CH}_2^+$  is defined as 1, and its direction is along  $X$ -axis. The momentum vectors of  $\text{CH}_3^+$  and  $\text{H}$  are normalized to that of  $\text{CH}_2^+$ , and displayed in the upper and lower half planes, respectively.

中我们将  $\text{H}$  固定到  $X$  方向, 将其动量规定为 1, 用以展示  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{CH}_2^+$  的动量关系, 并检验机制 (5) 是否成立。

亮斑结构在图 4—图 6 的多个牛顿图中重复出现, 表明了直接解离为通道 (2) 的主要机制, 此处不再赘述, 我们重点讨论的还是次序解离. 须知, 利用牛顿图来判断次序解离机制需要满足两点: 1) 有半圆形环状结构 (实验分辨不足时, 会呈现半圆形的斑状结构) 存在. 因为亚稳态离子具有寿命, 在第二步碎裂之前会发生超快转动, 导致末态离子出射方向的不确定性, 这种方向不确定性会形成半圆形环状分布. 2) 半圆形环状结构的圆心要满足

质量分配关系. 次序解离的第一步碎裂产生了亚稳态离子  $BC$ , 第二步碎裂是亚稳态离子的进一步碎裂, 那么末态的两个碎片  $B$  和  $C$  的质心速度即为亚稳态离子的速度. 如果  $B$  和  $C$  的质量为  $M_B$  和  $M_C$ , 那么它们对应的质心动量占比分别为  $-M_B/(M_B+M_C)$  和  $-M_C/(M_B+M_C)$ , 也就是两个半圆环圆心的位置。

在图 4 的三个图中, 蓝色背景部分形状类似于半圆形斑, 这满足上述次序解离的第一条判据. 但是, 当我们用虚线标记出期望的圆心位置时, 发现标记的位置与圆斑的实际圆心相差显著, 显然不满足第二条判据, 也就可以排除机制 (3) 为主要机制

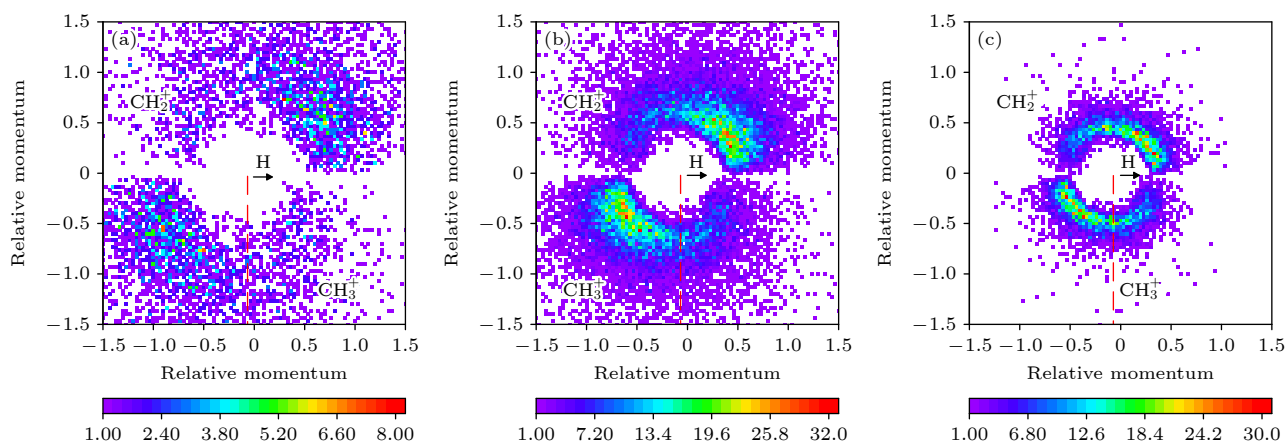


图6 通道(2)的牛顿图,其中(a),(b),(c)分别对应的KER范围为0—6 eV,6—9 eV和9—11 eV;图中将H的动量大小定义为1,方向沿X轴;对 $\text{CH}_2^+$ 和 $\text{CH}_3^+$ 的动量进行归一化后,分别展示于上半平面和下半平面

Fig. 6. Newton diagrams of channel (2). The panel (a), (b), and (c) correspond to the KER range of 0–6 eV, 6–9 eV, and 9–11 eV, respectively. The momentum magnitude of H is defined as 1, and its direction is along X-axis. The momentum vectors of  $\text{CH}_2^+$  and  $\text{CH}_3^+$  are normalized to that of H, and displayed in the upper and lower half planes, respectively.

的可能性. 同理,在图5的三个图中,虽然都出现了半圆斑状结构,甚至在图5(c)中出现了明显了半圆环,但是圆心位置仍然与期望的位置不同,据此可以排除机制(4)作为主要机制的可能性. 只有在图6的三个图中,所观测到的圆环圆心位置与期望值符合,因而机制(5)应为产生次序解离事件的主要机制,这与Dalitz图呈现的结果完全一致. 注意,在图6中,末态碎片为 $\text{CH}_3^+$ 和 $\text{CH}_2^+$ ,两者质量只差1,圆心位置几乎重合到一起,因而用一根虚线标识.

最后,我们想强调一点,目前的理论研究中,虽然出现了一些二价乙烷离子的碎裂动力学计算,但是仅仅涉及两体碎裂通道<sup>[20–22]</sup>,尚未出现三体碎裂的有关理论报道. 本研究工作中无论是协同解离还是次序解离,都可以产生高能中性原子H,其能量甚至可以达到10 eV,远高于土卫六的H逃逸能量阈值0.02 eV<sup>[31]</sup>,这必然会增加中性H逃逸的实际通量. 因而在后续行星气体逃逸的理论建模中,应该增加此类双电离分子离子三体碎裂通道的贡献.

## 4 结论

我们利用反应显微成像谱仪,开展了二价 $\text{C}_2\text{H}_6$ 分子离子的碎裂实验,研究了 $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ 碎裂成 $\text{CH}_2^+$ , $\text{CH}_3^+$ ,H的三体解离通道. 直接测量了 $\text{CH}_2^+$ , $\text{CH}_3^+$ 离子的三维动量,然后通过动量守恒还原出中性H的三维动量. 基于所有碎片的动量,重构了该碎

裂通道的动能释放谱、Dalitz图和牛顿图,并获得了其中的三体解离机制.

研究表明,该通道的大部分事件来源于化学键同时断裂的协同解离,有小部分来源于次序解离: $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ 先发射一个H原子形成亚稳态 $\text{C}_2\text{H}_5^+$ ,然后亚稳态离子再碎裂成 $\text{CH}_2^+$ 和 $\text{CH}_3^+$ . 我们排除了另外两种次序碎裂机制作为主要碎裂路径的可能性,前者是指通过 $\text{CH}_4^+$ 进一步解离成 $\text{CH}_3^+$ 和H,后者是指通过 $\text{CH}_3^+$ 进一步解离成 $\text{CH}_2^+$ 和H. 本实验同时表明, $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ 三体碎裂时,发射H的能量范围很广,从低能一直持续到10 eV以上,该通道产生的绝大多数H可以逃逸出土卫六的电离层,因而在后续行星气体逃逸的理论建模中,应该增加此类双电离分子离子三体碎裂通道的贡献.

## 参考文献

- [1] Mathur D 2004 *Phys. Rep.* **391** 1
- [2] Adoui L, Muranaka T, Tarisien M, Legendre S, Laurent G, Cassimi A, Chesnel J Y, Flécharde X, Frémont F, Gervais B, Giglio E, Hennecart D 2006 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **245** 94
- [3] Aitelhadjali Z, Kessal S, Quinto M A, Oubaziz D, Champion C 2016 *Int. J. Mass Spectrom.* **403** 53
- [4] Shen Z J, Wang E L, Gong M M, Shan X, Chen X J 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 234303
- [5] Chen L, Wang E L, Shan X, Shen Z J, Zhao X, Chen X J 2021 *Phys. Rev. A* **104** 032814
- [6] Jiang T, Wang B, Zhang Y, Wei L, Chen S, Yu W, Zou Y, Chen L, Wei B 2019 *Phys. Rev. A* **100** 022705
- [7] Duley A, Kelkar A H 2023 *Atoms* **11** 75
- [8] Wang X, Zhang Y, Lu D, Lu G C, Wei B, Zhang B H, Tang Y J, Hutton R, Zou Y 2014 *Phys. Rev. A* **90** 062705

- [9] Wei B, Zhang Y, Wang X, Lu D, Lu G C, Zhang B H, Tang Y J, Hutton R, Zou Y 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 124303
- [10] Zhang Y, Jiang T, Wei L, Luo D, Wang X, Yu W, Hutton R, Zou Y, Wei B 2018 *Phys. Rev. A* **97** 022703
- [11] Wei L, Chen S, Zhang Y, Wang B, Yu W, Ren B, Han J, Zou Y, Chen L, Wei B 2020 *Eur. Phys. J. D* **74** 133
- [12] Das N, De S, Bhatt P, Safvan C P, Majumdar A 2023 *J. Chem. Phys.* **158** 084307
- [13] Yuan H, Xu S, Wang E, Xu J, Gao Y, Zhu X, Guo D, Ma B, Zhao D, Zhang S, Yan S, Zhang R, Gao Y, Xu Z, Ma X 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 7594
- [14] Wang Y, Li Y, Gao Y, Chen Y, Zhou Z, Shen X, Jin G 2024 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **557** 165547
- [15] Abplanalp M J, Kaiser R I 2016 *Astrophys. J.* **827** 132
- [16] Kim Y S, Bennett C J, Chen L H, O'Brien K, Kaiser R I 2010 *Astrophys. J.* **711** 744
- [17] Russo N D, Vervack Jr R J, Weaver H A, Lisse C M 2009 *Icarus* **200** 271
- [18] Kanya R, Kudou T, Schirmel N, Miura S, Weitzel K M, Hoshina K, Yamanouchi K 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 204309
- [19] Schirmel N, Reusch N, Horsch P, Weitzel K M 2013 *Faraday Discuss.* **163** 461
- [20] Boran Y, Gutsev G L, Kolomenskii A A, Zhu F, Schuessler A, Strohaber J 2018 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51** 035003
- [21] Zhang Y, Ren B, Yang C L, Wei L, Wang B, Han J, Yu W, Qi Y, Zou Y, Chen L, Wang E, Wei B 2020 *Commun. Chem.* **3** 160
- [22] Wei L, Lam C S, Zhang Y, Ren B, Han J, Wang B, Zou Y, Chen L, Lau K C, Wei B 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 5789
- [23] Yoshida S, Majima T, Tsuchida H, Saito M 2020 *X-Ray Spectrom.* **49** 177
- [24] Moshhammer R, Unverzagt M, Schmitt W, Ullrich J, Schmidt-Böcking H 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* **108** 425
- [25] Dörner R, Mergel V, Jagutzki O, Spielberger L, Ullrich J, Moshhammer R, Schmidt-Böcking H 2000 *Phys. Rep.* **330** 95
- [26] Ullrich J, Moshhammer R, Dorn A, Dörner R, Schmidt L P H, Schmidt-Böcking H 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 1463
- [27] Ullrich J, Schmidt-Böcking H 1987 *Phys. Lett. A* **125** 193
- [28] Guo D L, Ma X W, Feng W T, Zhang S F, Zhu X L 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 113401 (in Chinese) [郭大龙, 马新文, 冯文天, 张少锋, 朱小龙 2011 物理学报 **60** 113401]
- [29] Yan S, Zhu X L, Zhang S F, Zhao D M, Zhang P, Wei B, Ma X 2020 *Phys. Rev. A* **102** 032809
- [30] Yan S, Zhang P, Stumpf V, Gokhberg K, Zhang X C, Xu S, Li B, Shen L L, Zhu X L, Feng W T, Zhang S F, Zhao D M, Ma X 2018 *Phys. Rev. A* **97** 010701
- [31] Falcinelli S, Rosi M, Candori P, Vecchiocattivi F, Farrar J M, Pirani F, Balucani N, Alagia M, Richter R, Stranges S 2014 *Lect. Notes Comput. Sci.* **8579** 554

## Dissociation mechanism of ethane dication via three-body fragmentation\*

ZHANG Ziqi<sup>1)2)</sup>    YAN Shuncheng<sup>1)2)†</sup>    TAO Chenyu<sup>1)2)</sup>    YU Xuan<sup>1)2)</sup>  
 ZHANG Shaofeng<sup>1)2)</sup>    MA Xinwen<sup>1)2)‡</sup>

1) (*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 2 January 2025; revised manuscript received 17 January 2025)

### Abstract

Molecular ions are widely distributed in the ionosphere of planetary atmospheres, and their fragmentations can generate different ions and neutral fragments. Studying the kinetic energy distribution and generation mechanism of the final products is helpful in understanding fundamental phenomena in astrophysics and plasma physics. In particular, ethane is an important molecule found in Titan and comet, and its fragmentation may be involved in the generation of complex hydrocarbons, as well as the atmospheric escape processes on Titan.

In this paper, the experiment on ethane fragmentation by electron impact is carried out, focusing on the three-body fragmentation channel from  $C_2H_6^{2+}$  to  $CH_3^+/CH_2^+/H$ . The three-dimensional momenta of  $CH_3^+$  and  $CH_2^+$  ions are measured, and then the momentum of the H atom is reconstructed using momentum conservation

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1602500), the Strategic Priority Research Program (B) of Chinese Academy of Science (Grant No. XDB34020000), and the Foundation of “Young Scholars in Western China” of the Chinese Academy of Sciences.

† Corresponding author. E-mail: [yanshuncheng@impcas.ac.cn](mailto:yanshuncheng@impcas.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [x.ma@impcas.ac.cn](mailto:x.ma@impcas.ac.cn)

law. Based on these analyses, the kinetic energy release (KER) spectrum and the fragmentation mechanisms are investigated.

The time-of-flight (TOF) coincidence map of the ions shows two channels: channel (1) that represents the two-body dissociation generating  $\text{CH}_3^+/\text{CH}_3^+$ , and channel (2) that refers to the three-body dissociation generating  $\text{CH}_3^+/\text{CH}_2^+/\text{H}$ . It is found that the neutral H from channel (2) has a wide kinetic energy distribution, ranging from 0 eV to more than 10 eV. This feature indicates that the dissociation of the C–H bond is from multiple electronic states. Since the escape threshold of H in Titan's ionosphere is 0.02 eV, the vast majority of the H atoms produced in channel (2) can escape into outer space. In addition, the kinetic energy sum of  $\text{CH}_3^+$  and  $\text{CH}_2^+$  in channel (2) is found to be similar to the KER of channel (1), indicating that the C–H dissociation presents limited influence on the energy sum of the  $\text{CH}_2^+$  and  $\text{CH}_3^+$ .

The corresponding fragmentation mechanism of channel (2) is also analyzed in this work. The overall KER spectrum is divided into three parts: 0–6 eV, 6–9 eV, and 9–11 eV, and the respective Dalitz plots and Newton diagrams are reconstructed under different KER conditions. In all Dalitz plots, there are a bright spot representing the concerted dissociation and a horizontal belt representing the sequential dissociation. The concerted dissociation is considered as the main mechanism, while the sequential dissociation plays a secondary role.

The bright spot in the Dalitz plot shifts from the center to the left as the KER increases. This feature arises from the fact that the  $\text{CH}_2^+$  lies between the H and the  $\text{CH}_3^+$  in the concerted dissociation, and it feels the recoil both from H and from  $\text{CH}_3^+$ . Considering that the Coulomb potential from  $\text{CH}_3^+$  is constant, the increase of the C–H dissociation energy will reduce the  $\text{CH}_2^+$  kinetic energy. The belt in the Dalitz indicates that the sequential dissociation is a two-step process, with the first step being the dissociation of  $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$  to generate H and metastable  $\text{C}_2\text{H}_5^{2+}$ , and the second step being the fragmentation of  $\text{C}_2\text{H}_5^{2+}$  into  $\text{CH}_3^+$  and  $\text{CH}_2^+$ .

The Newton diagrams under different KER conditions are also reconstructed to give further evidence of the sequential dissociation from the metastable  $\text{C}_2\text{H}_5^{2+}$ , rather than from the metastable  $\text{CH}_3^+$  or  $\text{CH}_4^+$ . In fact, for the former case, the center positions of the two half circles in the Newton diagram are correct. Oppositely, for the latter two cases, the center positions notably deviate from the expected values. This means the sequential dissociation from  $\text{C}_2\text{H}_5^{2+}$  is dominant, which agrees excellently with the conclusion from the Dalitz plots.

**Keywords:** ethane, dissociative ionization, three-body fragmentation, reaction microscope

**PACS:** 34.50.Gb, 34.80.Gs, 34.80.Ht

**DOI:** 10.7498/aps.74.20250008

**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250008

## 二价乙烷分子离子三体碎裂的解离机制研究

张紫琪 闫顺成 陶琛玉 余璇 张少锋 马新文

### Dissociation mechanism of ethane dication via three-body fragmentation

ZHANG Ziqi YAN Shuncheng TAO Chenyu YU Xuan ZHANG Shaofeng MA Xinwen

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 063401 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250008

CSTR: 32037.14.aps.74.20250008

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250008>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

50-keV/u  $\text{Ne}^{8+}$  离子碰撞导致的三体解离机制

Three-body fragmentation dynamics of  $\text{C}_3\text{H}_4$  induced by 50-keV/u  $\text{Ne}^{8+}$  ion impact

物理学报. 2022, 71(9): 093401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212202>

强飞秒激光场下二氧化碳二聚体四价离子的多体解离动力学

Dynamics of many-body fragmentation of carbon dioxide dimer tetravalent ions produced by intense femtosecond laser fields

物理学报. 2023, 72(18): 187901 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230699>

三体里德堡超级原子的关联动力学研究

Correlated dynamics of three-body Rydberg superatoms

物理学报. 2022, 71(1): 014202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211284>

极紫外光源及高荷态离子诱导下甲烷的脱氢通道碎裂机制

Fragmentation mechanism of methane dehydrogenation channel induced by extreme ultraviolet and high charge ions

物理学报. 2024, 73(4): 044101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231377>

三体作用下准一维玻色-爱因斯坦凝聚体中表面带隙孤子及其稳定性

Surface gap solitons and their stabilities in quasi-1D Bose-Einstein condensate with three-body interactions

物理学报. 2023, 72(10): 100308 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222195>

态选择电荷交换实验测量以及对天体物理软X射线发射模型的检验

Experimental measurement of state-selective charge exchange and test of astrophysics soft X-ray emission model

物理学报. 2021, 70(8): 080702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201685>