



电子碰撞诱导苯分子双电离延迟解离同位素效应研究

刘春阳, 周家琪*, 薛晓睿, 郝鑫泰, 王磊, 李鹏, 马启博, 任雪光*

西安交通大学物理学院, 教育部物质非平衡合成与调控重点实验室, 西安 710049

*联系人, 任雪光, E-mail: renxueguang@xjtu.edu.cn; 周家琪, E-mail: zhoujiaqi@xjtu.edu.cn

收稿日期: 2025-10-31; 接受日期: 2026-01-05; 网络出版日期: 2026-03-05

国家自然科学基金(编号: 12325406, 92261201, 12404305, W2512072)资助项目

摘要 当分子与电子、光子或高能离子碰撞失去两个电子后, 形成的离子在分子内库仑排斥作用下发生直接解离或延迟解离. 研究延迟解离过程中亚稳态离子的寿命对理解分子性质及分子解离动力学至关重要. 本文基于反应显微动量成像谱仪, 开展了200 eV电子碰撞苯分子双电离解离实验研究. 实验中, 通过离子动量符合测量发现 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ 和 $\text{CH}_3^+ + {}^{13}\text{CC}_4\text{H}_3^+$ 通道存在两种不同的解离机制: 直接解离和延迟解离. 利用测量的两个碎片离子的飞行时间差, 反演获得了 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 和 ${}^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 亚稳态双电荷阳离子的寿命分别为 1160 ± 34 和 370 ± 28 ns. 研究结果表明, ${}^{13}\text{C}$ 同位素取代会显著降低双电荷苯离子的亚稳态寿命, 这一现象揭示了同位素效应在双电荷苯离子延迟解离动力学过程中的关键调控作用.

关键词 电子碰撞, 反应谱仪, 符合测量, 延迟解离

PACS: 34.50.Gb, 34.50.Fa, 34.70.+e, 34.80.Gs

1 引言

双电荷离子的结构、稳定性、寿命等基本性质, 对理解和模拟等离子体、行星电离层及天体物理环境中的化学行为具有重要意义^[1-3]. 由于两个电荷之间存在强烈的库仑斥力, 双电荷离子通常是不稳定的. 但化学键的短程作用力可能会补偿这种排斥作用, 形成亚稳态双电荷离子. 1933年, Pauling^[4]预言了亚稳态 He_2^{2+} 离子的存在. 1985年, Guilhaus等人^[5]在实验上观测到了亚稳态 He_2^{2+} 离子. 此后, 一系列实验观测到了

从双原子分子到碳氢化合物等多种类型的亚稳态双电荷离子^[6-21]. 这类亚稳态双电荷离子可以解离产生具有高反应活性的碎片离子, 因此在离子-分子反应等化学过程中起着至关重要的作用^[22-24].

近年来, 双电荷碳氢化合物离子(如 $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$, $\text{C}_3\text{H}_4^{2+}$ 等离子)的延迟解离受到广泛关注^[17-20]. Larimian等人^[17]研究了强激光场诱导 $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ 延迟解离动力学, 采用单指数衰减拟合方法, 得到 $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ 亚稳态离子的寿命约为498 ns. Jochim等人^[18]测量了 $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ 和 $\text{C}_2\text{D}_4^{2+}$ 亚稳态离子的寿命, 发现D取代将亚稳态离子

引用格式: 刘春阳, 周家琪, 薛晓睿, 等. 电子碰撞诱导苯分子双电离延迟解离同位素效应研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2026, 56: 240018

Liu C Y, Zhou J Q, Xue X R, et al. Isotope effect in the electron-impact-induced delayed dissociation of benzene dications (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2026, 56: 240018, doi: [10.1360/SSPMA-2025-0504](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0504)

的寿命从202 ns延长到269 ns. 近期, Sigaud等人^[25]通过延迟提取飞行时间质谱技术, 测量稳定 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 离子和 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 离子的产额, 发现了更加显著的同位素效应: 同位素取代会显著降低双电荷苯离子的产率. 然而, 截至目前, 同位素取代对分子解离动力学的调制作用仍不清楚.

本工作基于反应显微动量成像谱仪, 研究了电子碰撞诱导苯分子双电离($\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 和 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$)解离动力学及其同位素取代效应. 苯作为多环芳烃的基本结构单元, 与星际介质和行星大气的演化等过程密切相关^[26–29]. 苯分子电离激发形成双电荷苯离子后, 进一步解离产生的碎片离子是太空环境中多种碳质碎片的重要来源^[28,29]. 此外, 双电荷离子库仑爆炸产生的高能粒子可以导致行星电离层温度升高和大气逃逸现象^[2]. 因此, 研究双电荷苯离子的生成路径、稳定性与解离通道, 对于天体物理学具有重要意义. 通过多离子动量符合测量, 我们发现双电荷苯离子存在直接解离和延迟解离两种不同的解离机制. $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 与 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 亚稳态离子延迟解离通道的寿命和动能释放谱(Kinetic Energy Release, KER)展现出显著差异, 表明同位素取代对双电荷苯离子延迟解离动力学具有重要影响.

2 实验方法

本实验基于反应显微动量成像谱仪开展, 该装置能够实现碎片离子和电子的多体符合测量^[30–34]. 反应谱仪的时间分辨率为~5 ns, 能量分辨率为~0.1 eV. 反应谱仪中的脉冲电子束由光阴极电子枪产生: 紫外激光照射钨光阴极产生光电子, 光电子经电场加速聚焦后形成能量为200 eV的电子束. 实验中使用的激光波长为266 nm, 重复频率为40 kHz, 脉冲宽度约为0.5 ns. 激光脉冲同时作为符合测量的时间零点. 电子束经过加速聚焦后, 在反应区内与苯分子气体束发生交叉碰撞. 实验中, 氦气(进气压为1 bar, 1 bar = 10^5 Pa)经过苯样品罐携带苯蒸气通过直径为30 μm 的喷嘴, 后经过两级差分系统形成超音速苯分子靶. 苯分子电离解离产生的碎片离子由垂直于分子束方向的均匀电场(场强为25 V/cm)引出. 产物离子在经过加速区和无场漂移区后, 最终到达配备延迟线阳极的时间-位置灵敏探测器. 在离线数据分析阶段, 根据各粒子的飞行时间和位置信息, 可以重构出碎片离子的三维动量, 为分子

反应动力学研究提供关键信息.

3 结果和讨论

图1展示了由200 eV电子碰撞电离诱导苯分子双电离两体解离通道的飞行时间(Time-of-Flight, TOF)关联谱. 分子在碰撞电离后处于激发态, 可能会发生辐射退激或者解离. 在飞秒或皮秒时间尺度上发生的直接解离, 根据动量守恒定律, 两个碎片离子的飞行时间应满足关系: $\text{TOF}_1 + \text{TOF}_2 = \text{常数}$, 形成如图1所示的斜率为-1的线条结构. 图1中黑色实线标记的斜线结构对应于直接解离通道 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$. 紧随这条斜线结构延伸出一条指向 $\text{TOF}_1 = \text{TOF}_2$ 对角线的长尾结构, 这是典型的延迟解离特征^[12,13,17–21]. 对应的母体 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 离子在电离后并未直接解离, 而是存活了一段时间(纳秒量级或更长)后发生解离. 由于母体离子在加速区中飞行了一段时间, 导致与直接解离事件相比, 较轻的碎片离子1的飞行时间更长, 较重的碎片离子2的飞行时间更短, 从而形成了长尾结构. 母体离子的寿命决定了尾部结构的长度. 如果解离发生在反应谱仪的无场漂移区, 两个碎片离子将以母体离子的速度飞行, 导致两者无法区分. 此外, 图中蓝色实线和虚线标注的尖锐

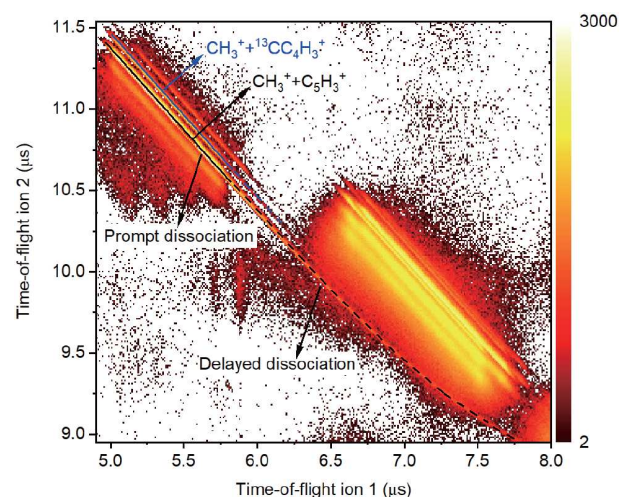


图1 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 与 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 两体解离二维飞行时间关联谱. 实线标记的事件来源于直接解离过程, 而虚线标记的长尾结构来源于延迟解离过程

Figure 1 The measured time-of-flight correlation map for the two-body fragmentation of $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ and $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$. Events labeled by the solid lines arise from prompt dissociation process and long tail structures labeled by the dashed lines arise from delayed dissociation process.

斜线与长尾结构分别对应于 $\text{CH}_3^+ + {}^{13}\text{CC}_4\text{H}_3^+$ 的直接解离和延迟解离通道.

对于直接解离通道, 库仑爆炸发生的时间尺度短于探测器的时间分辨率(约5 ns). 而对于延迟解离过程, 可以通过长尾结构中事件的飞行时间以及反应谱仪的相关参数来确定亚稳态 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 离子的寿命. 首先, 可以根据牛顿运动方程反演得出 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 的存活时间 t :

$$\frac{1}{2}a_0t^2 + a_0(t)t_{i1} + \frac{1}{2}a_it_{i1}^2 = L, \quad (1)$$

$$(a_0(t) + a_it_{i1}) = 2L, \quad (2)$$

$$t + t_{i1} + t_{i2} = \text{TOF}_p \quad (3)$$

其中, t 代表母体离子的存活时间, t_{i1} 和 t_{i2} ($i = 1, 2$)分别表示碎片离子穿过谱仪加速区和漂移区的飞行时间, TOF_i 为离子的总飞行时间. L 是加速区的长度, 漂移区长度为 $2L$. a_0 和 a_i ($i = 1, 2$)分别表示母体离子 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 、碎片离子 CH_3^+ 与 C_5H_3^+ 在加速区的加速度. 由于解离产生的碎片离子在电场方向获得的初始速度远小于在加速场中获得的速度, 因此可以忽略碎片离子的初速度^[20]. 通过求解方程组(1)–(3)可以获得母体离子的存活时间 t . 该方法仅适用于在加速区内发生的延迟解离过程. 如果解离发生在漂移区, 产物离子将继承母体离子的速度, 导致 $\text{TOF}_1 = \text{TOF}_2$. 如图1所示, 当前延迟解离通道在到达 $\text{TOF}_1 = \text{TOF}_2$ 对角线之前已终止, 表明实验中的寿命观测窗口对于研究当前解离通道的寿命是足够的.

如图2所示, -600 – 600 ns范围内的主要来源于直接解离过程. 由于反演得到的存活时间只适用于延迟解离过程, 因此本研究仅分析母体离子存活时间长于 600 ns的事件. 我们采用单指数衰减函数 $y(t) = Ae^{-t/\tau}$ 对实验数据进行了拟合(图2中的黑色实线). 将数据绘制于半对数坐标中, 将拟合数据的标准差作为误差项, 得到亚稳态 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 离子的寿命 $\tau = 1160 \pm 34$ ns. 相较于单光子电离实验测得的 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 离子寿命值(750 ± 22 ns)^[35], 本次实验测量得到的寿命值略有增加. 亚稳态离子的寿命对振动态和势能面高度敏感, 在电子碰撞实验中, 电离产生的双电荷苯离子可能布居在多个电子态上, 各电子态具有不同的寿命. 因此, 最终获得的寿命值应视为不同电子态寿命的平均值.

对于延迟解离事件, 由于母体离子具有一定的寿命, 会在加速区中存活一段时间之后发生解离, 此时母体离子的解离区域已远离实验中电子和苯分子的碰

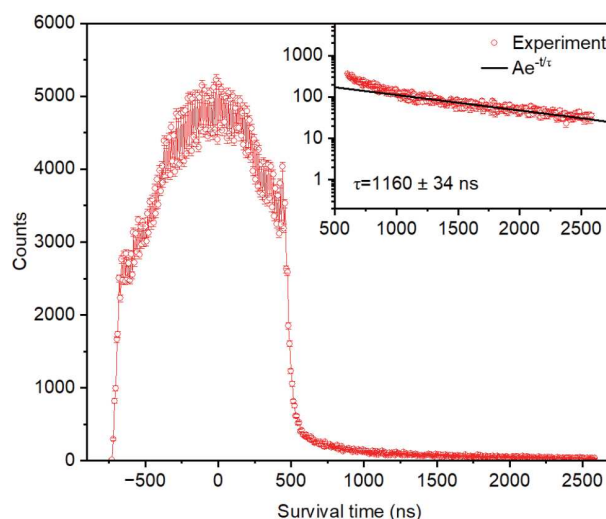


图2 延迟解离通道 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ 的 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 存活时间分布对数图. 相应的指数拟合用黑色实线表示

Figure 2 Semilogarithmic plot of the survival time distribution of $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ for the delayed dissociation channel $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$. Corresponding exponential fits are shown by the black solid line.

撞区域, 而探测器记录的离子飞行时间是以碰撞区域为起点的, 导致实验上测得的时间并不是碎片离子的绝对飞行时间. 绝对飞行时间的信息缺失导致无法准确还原碎片离子沿加速电场方向上的动量. 为了还原碎片离子的动量和动能释放, 必须确定其相对于解离时间零点的飞行时间. Zhao等人^[36]发展了一种方法, 用于筛选出垂直于加速电场方向解离的事件, 基于该方法可以实现离子动能分布的重构^[21]. 对于此类垂直解离事件, 碎片离子在加速电场方向上的动量分量为0, 相应的离子碎片在探测器上达到的径向位置是最大的, 通过分析 CH_3^+ 的飞行时间和径向位置关联谱, 可以有效地识别此类事件.

图3为 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ 延迟解离通道中 CH_3^+ 离子的飞行时间和径向位置关联谱. 我们通过蓝色虚线多边形选取了垂直于加速电场方向解离的事件用于还原KER. 同时, 利用实验观测到的飞行时间减去反演得到的亚稳态母体离子的存活时间, 可以得到碎片离子相对于解离时间零点的飞行时间. 这使得我们能够通过重构垂直于加速电场方向解离的事件的动量, 来确定延迟解离通道的KER. $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ 直接解离通道的KER分布如图4(a)所示, 峰值位于 2.7 eV, 整体分布在 1.9 – 4 eV范围内. 延迟解离通道的KER分布如图4(b)所示, 其主峰位于 1.45 eV, 另外在 2.2 eV存在一个低峰结

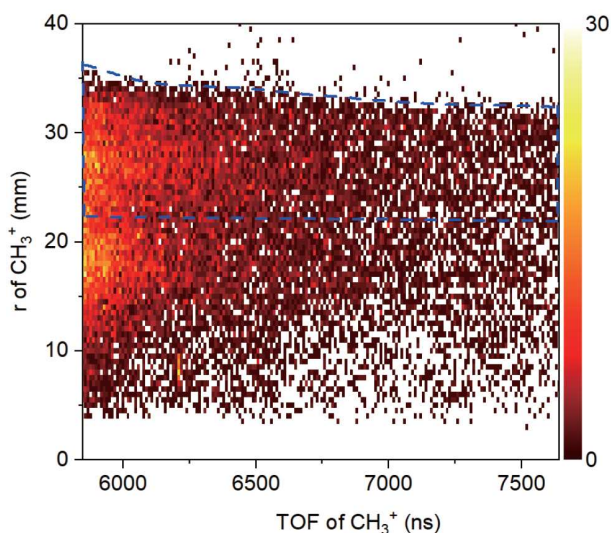


图 3 延迟解离通道 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ 中 CH_3^+ 的飞行时间与径向位置关联谱

Figure 3 The correlation map between the TOF and the radial position for CH_3^+ from the delayed dissociation channel $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$.

构. 结果显示, 还原的延迟解离KER分布与直接解离的KER分布明显不同, 这可能是由于直接解离事件与延迟解离事件源于不同的电子态.

$\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ 解离通道的反应路径如图5所示^[37]. 苯分子的双电离阈值为24.65 eV. 能量最低的双电荷离子态 $^3\text{A}_{1g}$ 是稳定的, 该电荷态的结构已有文献报道^[38].

$\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ 的直接解离通道始于激发态($^1\text{B}_{1g}$, $^1\text{E}_{1g}$, $^1\text{B}_{2g}$), 解离阈值约28.0 eV. 以 $^1\text{B}_{1g}$, $^1\text{E}_{1g}$, $^1\text{B}_{2g}$ 态为基准, 计算得到的KER峰值位于2.88 eV, 与图4(a)中的KER峰值相吻合. 而相应的延迟解离通道的解离阈值约为26 eV, 该阈值能量对应苯分子简并 π 轨道双电离所产生的单重态 $^1\text{E}_{2g}$ 和 $^1\text{A}_{1g}$ 能级^[39]. 以 $^1\text{E}_{2g}$ 和 $^1\text{A}_{1g}$ 态为基准, KER分布范围为1.32–2.88 eV, 与图4(b)中的KER分布相吻合.

对于 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 离子的延迟解离通道 $\text{CH}_3^+ + ^{13}\text{CC}_4\text{H}_3^+$, 我们通过分析长尾结构上的事件的飞行时间来反演 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 亚稳态离子的寿命. 如图6所示, 我们分析了母体离子存活时间长于500 ns的事件, 并利用单指数衰减函数 $y(t) = Ae^{-t/\tau}$ 对测量信号进行了拟合(图6中的黑色实线), 得到 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 亚稳态离子的寿命值为 $\tau = 370 \pm 28$ ns. 该值显著小于 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 亚稳态离子的寿命(1160 ± 34 ns). 结果表明, 双电荷苯离子中单个碳原子的同位素取代可显著降低相应亚稳态离子的寿命. 在苯分子与电子束碰撞形成双电荷苯离子后, 苯分子的结构会发生显著变化(从平面环结构变为金字塔结构)^[1,40,41]. 在苯分子结构变化的瞬态阶段, 苯环收缩的同时, 其中一个碳原子移动到金字塔结构顶点. 如果 ^{13}C 或其最邻近碳原子移动到金字塔结构顶点, 分子内的库仑排斥增强, 导致亚稳态双电荷苯离子

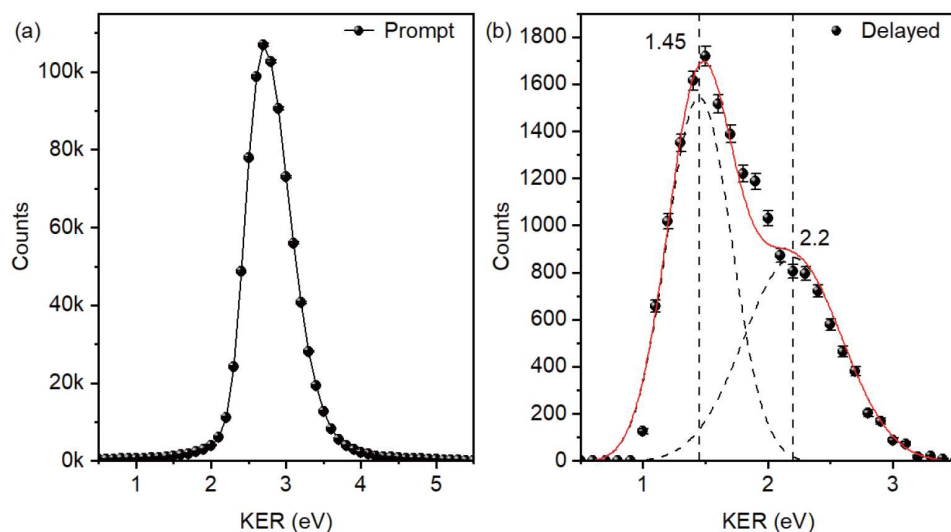


图 4 (a) 直接解离通道对应的动能释放谱; (b) 延迟解离通道对应的动能释放谱. 黑色圆球表示实验测量的动能释放; 红色实线、黑色虚线对应实验数据的高斯拟合结果; 黑色竖直虚线标记高斯分量的峰值位置

Figure 4 (a) The KER map of the prompt dissociation channel; (b) the KER map of the delayed dissociation channel. The black circles represent experimentally measured KER; the red solid line and black dashed line correspond to Gaussian fitting results of the experimental data; the black vertical dashed-lines indicate the peak positions of Gaussian components.

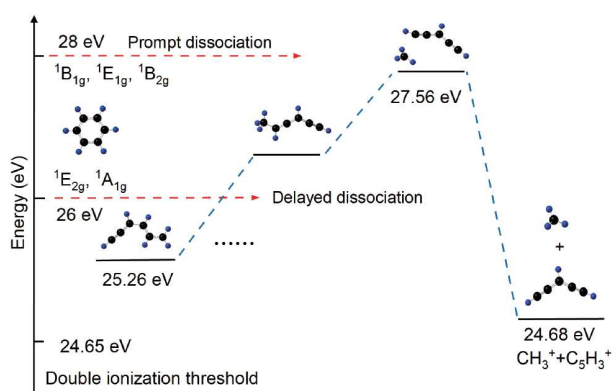


图 5 理论计算MP2/6-311+G(d)双电荷苯离子沿 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ 解离通道的反应路径^[37]. 图中标注了双电离阈值以及直接通道与延迟通道的阈值

Figure 5 Reaction pathway along the $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ dissociation channel of benzene dication at the MP2/6311+G(d) level of theory [37]. The thresholds of double ionization and direct as well as delayed dissociation channels are marked in the plot.

($^{13}\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$)的寿命缩短. Jochim等人^[18]研究了乙烯双电荷阳离子($\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$)的延迟解离过程, 通过双指数衰减拟合, 获得了 $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ 和 $\text{C}_2\text{D}_4^{2+}$ 在延迟解离过程中的寿命. 结果表明, 同位素取代($\text{H} \rightarrow \text{D}$)仅引起离子寿命发生微弱变化: $\text{C}_2\text{H}_4^{2+}$ 的寿命约为202 ns, $\text{C}_2\text{D}_4^{2+}$ 的寿命约为269 ns, 同位素取代导致亚稳态离子的寿命延长. 这表明, 对于乙烯这类结构相对简单的分子, 虽然可以观测到同位素效应, 但影响较弱. 相比之下, 在具有复杂芳香环结构的苯分子中, 仅单个同位素取代就导致亚稳态离子寿命缩短, 说明同位素效应在苯双电离后的延迟解离动力学中起到了关键作用.

4 结论

本文基于反应显微动量成像谱仪, 开展了200 eV电子碰撞诱导苯分子电离解离的实验研究. 利用二维飞行时间关联谱, 鉴别出两体解离通道 $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ 和 $\text{CH}_3^+ + ^{13}\text{CC}_4\text{H}_3^+$ 中均存在直接解离与延迟解

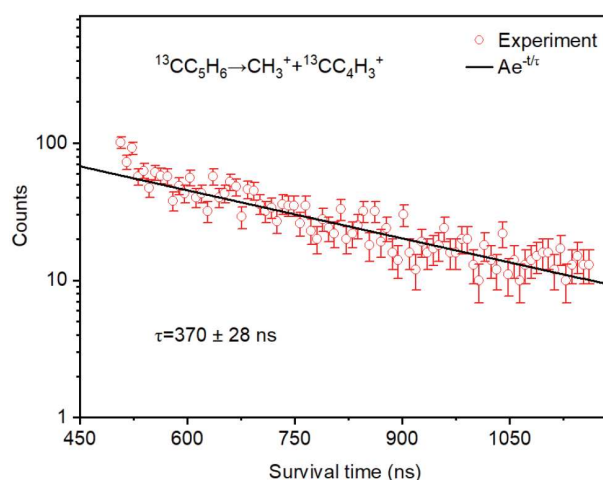


图 6 延迟解离通道 $\text{CH}_3^+ + ^{13}\text{CC}_4\text{H}_3^+$ 的 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 存活时间分布半对数图. 相应的指数拟合用黑色实线表示

Figure 6 Semilogarithmic plot of the survival time distribution of $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ for the delayed dissociation channel $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$. Corresponding exponential fits are shown by the black solid line.

离两种不同的解离机制. 通过符合测量记录两个碎片离子之间的飞行时间, 确定了延迟解离通道相关的 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 和 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 亚稳态离子的存活时间分布. 此外, 通过单指数衰减拟合, 估算出了 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 和 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 离子的平均寿命分别为 1160 ± 34 和 370 ± 28 ns. 两种同位素亚稳态离子的平均寿命存在显著的差异, 表明同位素取代对亚稳态双电荷阳离子的寿命有关键影响. 双电荷苯离子中一个碳原子的同位素取代使得 $^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$ 亚稳态离子更倾向于发生直接解离, 从而导致其寿命显著缩短.

亚稳态双电荷阳离子可以通过离子-分子反应在星际介质的演化过程中发挥重要作用. 苯分子广泛存在于星际介质中^[26,27], 双电荷苯离子可以由高能宇宙射线或紫外线光子辐照产生, 进而解离形成太空中更小的碳质碎片^[42]. 对 $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ 亚稳态离子的性质以及同位素取代对其寿命影响的研究, 为揭示特定碳质碎片和多环芳烃的演化路径提供了重要的实验依据.

参考文献

- 1 Thissen R, Witasse O, Dutuit O, et al. Doubly-charged ions in the planetary ionospheres: A review. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 18264–18287
- 2 Falcinelli S, Pirani F, Alagia M, et al. Molecular dications in planetary atmospheric escape. *Atmosphere*, 2016, 7: 112
- 3 Liliensten J, Simon Wedlund C, Barthélémy M, et al. Dications and thermal ions in planetary atmospheric escape. *Icarus*, 2013, 222: 169–187
- 4 Pauling L. The normal state of the helium molecule-ions He_2^+ and He_2^{++} . *J Chem Phys*, 1933, 1: 56–59

- 5 Guilhaus M, Brenton A G, Beynon J H, et al. He_2^{2+} , the experimental detection of a remarkable molecule. *J Chem Soc Chem Commun*, 1985, 1985: 210–211
- 6 Mathur D, Andersen L H, Hvelplund P, et al. Long-lived, doubly charged diatomic and triatomic molecular ions. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 1995, 28: 3415–3426
- 7 Safvan C P, Mathur D. On the determination of the lifetime of metastable doubly charged molecules by ion translational energy spectrometry: CO^{2+} . *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 1993, 26: L793–L798
- 8 Field T A, Eland J H D. Lifetimes of metastable molecular doubly charged ions. *Chem Phys Lett*, 1993, 211: 436–442
- 9 Andersen L H, Posthumus J H, Vahtras O, et al. Very slow spontaneous dissociation of CO^{2+} observed by means of a heavy ion storage ring. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 1812–1815
- 10 Ma J, Li H, Lin K, et al. Prompt and delayed Coulomb explosion of doubly ionized hydrogen chloride molecules in intense femtosecond laser fields. *Phys Rev A*, 2018, 97: 063407
- 11 Safvan C P, Mathur D. Lifetime measurements by ion translational energy spectrometry: Metastable SH^{2+} ions. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 1994, 27: L477–L483
- 12 Alagia M, Callegari C, Candori P, et al. Angular and energy distribution of fragment ions in dissociative double photoionization of acetylene molecules at 39 eV. *J Chem Phys*, 2012, 136: 204302
- 13 Takahashi K, Yokokawa K, Mizumura A, et al. Power-law decay of doubly ionized ethylene. *Phys Rev A*, 2018, 98: 062708
- 14 Cox S G, Critchley A D J, Kreylin P S, et al. High resolution spectroscopy and structure of molecular dications. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 663–676
- 15 Alagia M, Candori P, Falcinelli S, et al. Dissociative double photoionization of benzene molecules in the 26–33 eV energy range. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 8245–8250
- 16 Winney A H, Lin Y F, Lee S K, et al. State-resolved three-dimensional electron-momentum correlation in nonsequential double ionization of benzene. *Phys Rev A*, 2016, 93: 031402
- 17 Larimian S, Erattupuzha S, Lötstedt E, et al. Fragmentation of long-lived hydrocarbons after strong field ionization. *Phys Rev A*, 2016, 93: 053405
- 18 Jochim B, Erdwien R, Malakar Y, et al. Three-dimensional momentum imaging of dissociation in flight of metastable molecules. *New J Phys*, 2017, 19: 103006
- 19 Yuan H, Xu S, Li T, et al. Delayed fragmentation of propyne and allene in collisions with highly charged ions. *Phys Rev A*, 2020, 102: 062808
- 20 Wei L, Ren B, Zhang Y, et al. Delayed fragmentation of ethylene and allene induced by electron impact. *Phys Rev A*, 2021, 103: 012810
- 21 Guo X, Wang E, Zhao W, et al. Prompt and delayed dissociation dynamics of dicationic HCN induced by electron impact. *J Chem Phys*, 2025, 163: 024316
- 22 Price S D. Investigating the gas-phase chemical reactions of molecular dications. *Phys Chem Chem Phys*, 2003, 5: 1717–1729
- 23 Price S D, Fletcher J D, Gossan F E, et al. Bimolecular reactions of the dications and trications of atoms and small molecules in the gas-phase. *Int Rev Phys Chem*, 2017, 36: 145–183
- 24 Ekanayake N, Severt T, Nairat M, et al. H_2 roaming chemistry and the formation of H_3^+ from organic molecules in strong laser fields. *Nat Commun*, 2018, 9: 5186
- 25 Sigaud L, Wolff W, Montenegro E C. Strong isotopic selectivity on dication formation of benzene. *Phys Rev A*, 2022, 105: 032816
- 26 Woods P M, Millar T J, Herbst E, et al. The chemistry of protoplanetary nebulae. *Astron Astrophys*, 2003, 402: 189–199
- 27 Boechat-Roberty H M, Neves R, Pilling S, et al. Dissociation of the benzene molecule by ultraviolet and soft X-rays in circumstellar environment. *Mon Not R Astron Soc*, 2009, 394: 810–817
- 28 Rigopoulou D, Barale M, Clary D C, et al. The properties of polycyclic aromatic hydrocarbons in galaxies: Constraints on PAH sizes, charge and radiation fields. *Mon Not R Astron Soc*, 2021, 504: 5287–5300
- 29 Tielens A G G M. Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbon molecules. *Annu Rev Astron Astrophys*, 2008, 46: 289–337
- 30 Ullrich J, Moshhammer R, Dorn A, et al. Recoil-ion and electron momentum spectroscopy: Reaction-microscopes. *Rep Prog Phys*, 2003, 66: 1463–1545
- 31 Dörner R, Mergel V, Jagutzki O, et al. Cold target recoil ion momentum spectroscopy: A “momentum microscope” to view atomic collision dynamics. *Phys Rep*, 2000, 330: 95–192

- 32 Zhou J, Wu L, Belina M, et al. State- and time-resolved observation of ultrafast intermolecular proton transfer in hydrated biomolecules. [Nat Commun](#), 2025, 16: 5838
- 33 Zhou J, Yu X, Luo S, et al. Triple ionization and fragmentation of benzene trimers following ultrafast intermolecular Coulombic decay. [Nat Commun](#), 2022, 13: 5335
- 34 Jia S, Zhou J, Wang X, et al. Cold-target electron-ion-coincidence momentum-spectroscopy study of electron-impact single and double ionization of N_2 and O_2 molecules. [Phys Rev A](#), 2023, 107: 032819
- 35 Alagia M, Candori P, Falcinelli S, et al. Dissociative double photoionization of singly deuterated benzene molecules in the 26–33 eV energy range. [J Chem Phys](#), 2011, 135: 144304
- 36 Zhao X, Shan X, Zhu X, et al. Prompt and delayed dissociation of N_2O^{2+} induced by highly-charged-ion collisions. [Phys Rev A](#), 2021, 103: 012802
- 37 Anand S, Schlegel H B. Dissociation of benzene dication $[C_6H_6]^{2+}$: Exploring the potential energy surface. [J Phys Chem A](#), 2005, 109: 11551–11559
- 38 Wolff W, Perlin A, Oliveira R R, et al. Production of long-lived benzene dications from electron impact in the 20–2000 eV energy range combined with the search for global minimum structures. [J Phys Chem A](#), 2020, 124: 9261–9271
- 39 Hao X, Xue X, Zhou J, et al. Experimental evidence for double intermolecular coulombic decay in bio-relevant molecular dimers. [Phys Rev Lett](#), 2025, 134: 033001
- 40 Jašík J, Gerlich D, Roithová J. Probing isomers of the benzene dication in a low-temperature trap. [J Am Chem Soc](#), 2014, 136: 2960–2962
- 41 Fantuzzi F, de Sousa D W O, Chaer Nascimento M A. Chemical bonding in the pentagonal-pyramidal benzene dication and analogous isoelectronic hexa-coordinate species. [Comput Theor Chem](#), 2017, 1116: 225–233
- 42 Zhen J, Castillo S R, Joblin C, et al. VUV photo-processing of PAH cations: Quantitative study on the ionization versus fragmentation processes. [Astrophys J](#), 2016, 822: 113

Isotope effect in the electron-impact-induced delayed dissociation of benzene dications

LIU ChunYang, ZHOU JiaQi*, XUE XiaoRui, HAO XinTai, WANG Lei, LI Peng,
MA QiBo & REN XueGuang*

*Ministry of Education Key Laboratory for Non-Equilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, School of Physics,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*

**Corresponding authors (REN XueGuang, email: renxueguang@xjtu.edu.cn; ZHOU JiaQi, email: zhoujiaqi@xjtu.edu.cn)*

When molecules lose two electrons upon collisions with electrons, photons, or high-energy ions, the resulting molecular ions undergo direct dissociation or delayed dissociation under the influence of intramolecular Coulomb repulsion. The lifetime of metastable ions in delayed dissociation is crucial for understanding molecular properties and dissociation dynamics. In this study, we performed an experimental investigation on the dissociation dynamics of benzene dications induced by 200 eV electron-impact using a reaction microscope imaging spectrometer. Through ion momentum coincidence measurements, we identified two different dissociation mechanisms for the $\text{CH}_3^+ + \text{C}_5\text{H}_3^+$ and $\text{CH}_3^+ + {}^{13}\text{CC}_4\text{H}_3^+$ channels: direct dissociation and delayed dissociation. By analyzing the time-of-flight difference between the two fragment ions, we derived the lifetimes of the metastable dications $\text{C}_6\text{H}_6^{2+}$ and ${}^{13}\text{CC}_5\text{H}_6^{2+}$, which were determined to be 1160 ± 34 and 370 ± 28 ns, respectively. The results demonstrate that ${}^{13}\text{C}$ isotopic substitution significantly reduces the lifetime of metastable benzene dications, highlighting the critical role of the isotopic effect in regulating the delayed dissociation dynamics of benzene dications.

electron impact, reaction microscope, coincidence measurement, delayed dissociation

PACS: 34.50.Gb, 34.50.Fa, 34.70.+e, 34.80.Gs

doi: [10.1360/SSPMA-2025-0504](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0504)