

## Ионизация и диссоциативная ионизация молекул метана

© А.Н. Завилопуло, М.И. Микита, А.Н. Мылымко, О.Б. Шпеник

Институт электронной физики НАН Украины,  
88017 Ужгород, Украина  
e-mail: gzavil@gmail.com

(Поступило в Редакцию 17 октября 2012 г.)

Описаны методика и результаты масс-спектрометрического исследования выхода положительных ионов, образованных в результате прямой и диссоциативной ионизации электронным ударом молекулы метана. В масс-спектре молекулы метана впервые при энергии электронов  $U_e = 90$  eV обнаружены двухзарядные ионы  $C_2^+$ ,  $CH_3^{2+}$  и  $CH_4^{2+}$ , а также ионы  $D_2^+$ ,  $CD_3^+$  и  $CD_4^+$ . Из кривых эффективности ионизации получены энергия ионизации основной молекулы и энергии появления фрагментных ионов. Экспериментально определена энергия ионизации для молекулы  $CH_4$ , равная  $12.62 \pm 0.20$  eV. Проанализированы возможные электрон-молекулярные реакции, происходящие при взаимодействии пучка электронов низких энергий с молекулой метана. Изучены особенности процесса ионизации и образования ионов фрагментов молекулы метана.

### Введение

Интерес к экспериментальному исследованию молекулы метана, которая является простейшей из углеводородного ряда, обусловлен тем, что она является основным представителем органических веществ в атмосфере с концентрацией, существенно большей остальных органических соединений. Увеличение содержания метана в атмосфере способствует усилению парникового эффекта, так как метан интенсивно поглощает тепловое излучение Земли (на втором месте после углекислого газа по эффективности поглощения) в инфракрасной области спектра на длине волны  $7.66 \mu m$ . Вклад метана в создание парникового эффекта составляет примерно 30% от величины, принятой для углекислого газа. С ростом содержания метана изменяются химические процессы в атмосфере, что может привести к существенному ухудшению экологической ситуации на Земле [1]. Метан входит также в атмосферу некоторых планет и является важным компонентом при промышленной плазменной обработке материалов [2]. Кроме того, молекулы малых углеводородов являются составной частью плазменной границы в термоядерных реакторах, а процессы ионизации под действием электронов являются одними из основных, происходящих в такой среде. В связи с этим понятен интерес к достоверным данным по электронной ионизации этих молекул, в том числе к процессам образования положительных ионов исходной молекулы и ее фрагментов. Количественная информация о сечениях ионизации атомов и молекул электронным ударом имеет огромное значение при кинетическом моделировании в плазмохимии, лазерной физике и горении. Теоретические расчеты процессов ионизации атомов электронным ударом основаны на методе функций подобия. Этот метод требует минимального набора параметров, таких как потенциал ионизации и эквивалентное число электронов на атомных подуровнях. Отличительной особенностью метода является предположение о том, что сечение процесса зависит от отношения энергии налетающего

электрона к потенциалу ионизации атомных (молекулярных) подуровней. Это предположение подтверждается в рамках самосогласованного поля, исходя из первых принципов [3,4].

История изучения молекулы метана начинается с 20-х годов прошлого столетия, с первых работ по исследованию полного сечения ионизации [5], однако, заинтересованность к этой молекуле остается высокой, о чем свидетельствуют многочисленные работы, выполненные в последние годы (см., например, [2,4]).

В настоящей работе приведены результаты исследования процесса ионизации молекулы природного метана электронным ударом методом масс-спектрометрии. Следует отметить, что нами в работе [6] были описаны некоторые результаты масс-спектрометрических исследований выхода положительных ионов, образованных в результате диссоциативной ионизации электронным ударом молекулы метана. Здесь же представлена более полная картина процессов, приводящих к образованию положительных ионов данной молекулы.

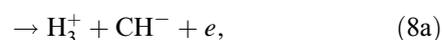
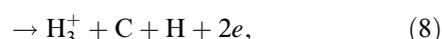
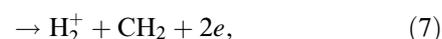
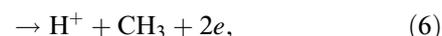
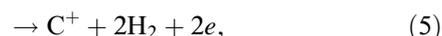
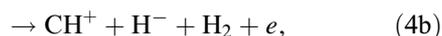
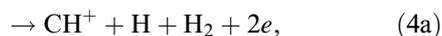
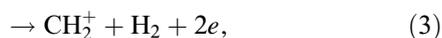
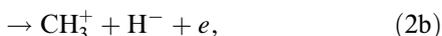
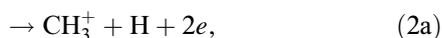
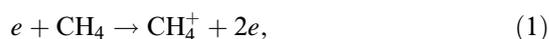
### Эксперимент

Эксперимент выполнялся на установке, подробно описанной в работе [7]. В качестве аналитического прибора были использованы два типа масс-анализаторов ионов: квадрупольный масс-спектрометр МС 7303 и монополюсный МХ 7304А с модернизированным источником ионов [8], который работает в режиме стабилизации электронного тока и позволяет получать пучки электронов регулируемой энергии в диапазоне  $5-90$  eV при токах порядка  $0.03-0.3$  mA и неоднородности по энергиям не хуже  $\Delta E = 250$  meV. С помощью квадрупольного масс-спектрометра измерены масс-спектры в режиме многократного накопления полезного сигнала. Монополюсный масс-спектрометр, снабженный специальным программным обеспечением, позволял измерять функции ионизации анализируемых ионов в режиме одновременного многократного сканирования спектра масс.

Ионы детектировались с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ). После усиления полезный сигнал регистрировался в цифровой или аналоговой форме. Регистрирующая система на базе ЭВМ позволяла определять интенсивность полезного сигнала, надежно контролировать основные параметры масс-спектрометра и управлять процессом измерения в режимах ручной, циклической, а также программной развертки спектра масс. Это позволило измерять как масс-спектры, так и энергетические зависимости сечения ионизации атомов и молекул в диапазоне энергий от порога процесса до 90 eV. Калибровка шкалы масс проводилась по масс-спектрам изотопов Кг и Хе, а шкала энергий электронов по начальному участку функции ионизации атома Кг. Эксперимент проводился в два этапа: на первом этапе измерялся масс-спектр искомой молекулы, на втором — тщательно исследовались пороговые участки энергетических зависимостей относительных сечений однократной и диссоциативной ионизации в диапазоне энергий от 5–40 eV.

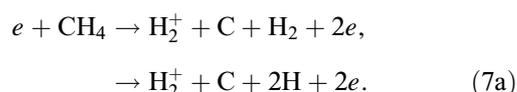
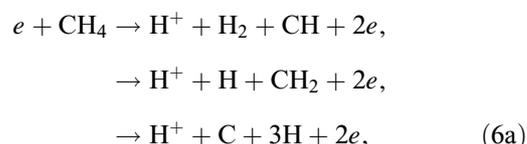
## Результаты и их обсуждение

Молекула метана имеет тетраэдрическое строение, что обусловлено  $sp^3$ -гибридизацией атома углерода и тетраэдрическим направлением четырех гибридных электронных облаков атома углерода, а связи С–Н в молекуле метана одинаковы по всем направлениям и расположены под углом  $109^\circ 28'$ . Каждая из четырех  $sp^3$ -гибридных атомных орбиталей (АО) углерода участвует в осевом ( $\sigma$ -) перекрывании с  $s$ -АО атома водорода или с  $sp^3$ -АО другого атома углерода, образуя  $\sigma$ -связи С–Н или С–С. Такие особенности строения относительно простой молекулы метана при взаимодействии с электронами приводят к довольно большому разнообразию возможных реакций:



Как видим, реакция (1) описывает процесс однократной ионизации, в результате которой образуется молекулярный ион, реакции (2a), (3), (4a), (5)–(8) соответствуют

процессам диссоциативной ионизации с образованием фрагментных ионов и нейтральных осколков, а реакции (2b), (4b) и (8a) соответствуют образованию ионных пар. Наиболее интересными и многовариантными из приведенных выше реакций представляются реакции (6) и (7), которые могут проходить с образованием разных комбинаций нейтральных компонент:



Как известно, определение энергии ионизации органических соединений является сложной задачей, для решения которой существуют два основных метода: фотоионизация и ионизация электронным ударом, который является более универсальным и может использоваться для широкого класса атомов и молекул. Заметим, что метод фотоионизации имеет существенные ограничения при исследовании процессов диссоциативной ионизации.

В основе метода электронной ионизации лежит задача определения порога ионизации путем нахождения той энергии электронов, начиная с которой сечение становится отличным от нуля. На точность определения данной энергии влияют такие факторы: очень малое сечение ионизации в пороге, низкая скорость роста сечения в припороговой области, а также моноэнергетичность электронного пучка и точность калибровки шкалы энергий. Поэтому для минимизации влияния этих факторов к измеренной энергетической зависимости применяется специальная процедура аппроксимации по методу наименьших квадратов, основанная на пороговом законе Ванье. Ранее эта методика подгонки экспериментальной кривой успешно применялась нами для определения энергии появления ионов-фрагментов многих молекул и атомов (см., например, [9]).

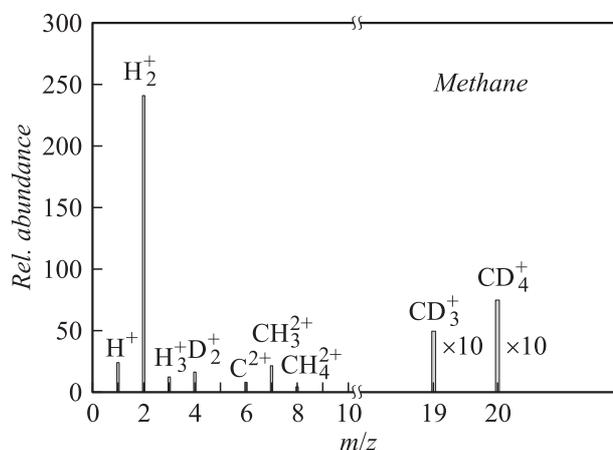


Рис. 1. Масс-спектр молекулы метана при энергии электронов  $U_e = 90$  eV.

Относительные интенсивности ионов и их энергии появления

Ион (масса, $m/z$ )	Относительная интенсивность ионов в спектре ( $U_e = 90$ eV), % (наши данные)	Относительная интенсивность ионов в спектре ( $U_e = 70$ eV), % (NIST [11])	Энергия появления, eV			
			Наши данные	(NIST [11])	Plessis P. et al. [15]	Stano M. et al. [16]
$CD_4^+(20)$	0.11	—	$12.780 \pm 0.35$	—	—	—
$CD_3^+(19)$	0.075	—	$13.88 \pm 0.35$	—	—	—
$CH_4^+(16)$	100	100	$12.62 \pm 0.20$	12.61–13.6	$12.63 \pm 0.02$	$12.65 \pm 0.04$
			$12.92 \pm 0.20$			$12.94 \pm 0.02$
$CH_3^+(15)$	88.72	87.71	$13.63 \pm 0.20$	$13.50 \pm 0.05$	$13.25 \pm 0.08$	$13.58 \pm 0.1$
			$14.35 \pm 0.20$	$14.25 \pm 0.08$	$14.01 \pm 0.08$	$14.34 \pm 0.1$
$CH_2^+(14)$	17.46	21.14	$15.18 \pm 0.20$	$15.1 \pm 0.4$	$15.06 \pm 0.02$	$15.10 \pm 0.04$
$CH^+(13)$	9.48	10.15	$19.85 \pm 0.25$	19.11–22.40	$19.11 \pm 0.20$	$19.6 \pm 0.1$
					$19.87 \pm 0.20$	$20.4 \pm 0.1$
$C^+(12)$	3.61	4.24	$20.70 \pm 0.25$	19.56–25.0	$19.56 \pm 0.20$	$20.5 \pm 0.2$
			$25.00 \pm 0.25$			$25.00 \pm 0.1$
$CH_4^{2+}(8)$	0.008	—	$30.50 \pm 0.35$	—	—	—
$CH_2^{2+} + CH_3^{2+}(7)$	0.044	—	$34.56 \pm 0.30$	—	—	—
$C^{2+}(6)$	0.016	—	$42.3 \pm 0.30$	—	—	—
$D_2^+(4)$	0.031	—	$26.29 \pm 0.30$	—	—	—
$H_3^+(3)$	0.092	—	$24.89 \pm 0.30$	—	—	—
$H_2^+(2)$	0.48	—	$18.46 \pm 0.30$	—	—	—
$H^+(1)$	0.046	—	$21.76 \pm 0.30$	21.3 $\pm$ 0.3	—	—

Примечание. Для молекулы метана приведены энергии ионизации (выделено жирным шрифтом).

Для адекватного определения эффективности каждой из приведенных выше реакций нами проведено тщательное исследование масс-спектра молекулы метана в диапазоне массовых чисел 1–20 amu и в диапазоне энергий ( $U_e$ ) ионизирующих электронов 50–90 eV. Как и следовало ожидать, максимальным по интенсивности в масс-спектре является пик, соответствующий молекулярному иону  $CH_4^+$ . Интенсивность остальных фрагментарных ионов убывает (см. таблицу) при переходе от реакции (2) к реакции (7). Для получения более полной информации о наиболее вероятных каналах ионизации нами был использован специальный режим измерений путем одновременного многократного сканирования различных участков спектра: 0–10 amu и 11–20 amu (рис. 1). Для повышения точности измерений применялась методика с большим временем накопления полезного сигнала.

**Масс-спектры.** Измерения масс-спектра молекулы метана проведено нами в интервале массовых чисел 0–22 amu. В работе [6] дано сравнение полученного нами масс-спектра с данными NIST для диапазона масс 11–18 amu. Здесь на рис. 1 показаны тщательно измеренные участки масс-спектра с  $m/z = 0–10$  и 18–22 amu, полученные путем вычитания фона от остаточного газа. Как видно, в диапазоне масс 0–10 amu имеются масс-пики, соответствующие ионам с  $m/z = 1–8$  amu. Проанализируем наиболее вероятные причины их возникновения и возможные механизмы образования ионов-фрагментов.

$m/z = 1$  и 2 amu. Пики с этими массовыми числами соответствуют образованию ионов-фрагментов (см. ре-

акции (6) и (7)) атомарного и молекулярного водорода вследствие диссоциативной ионизации молекулы метана, однако возможен вклад в интенсивность этих пиков по схеме реакций (6a) и (7a).

$m/z = 3$  amu. Анализируя возможные варианты появления пика с  $m/z = 3$  amu, можно предположить, что основной механизм его возникновения обязан реакциям (8) и (8a), но возможен вклад и от ион-молекулярных процессов, также приводящих к образованию иона  $H_3^+$ , однако вероятность прохождения таких реакций достаточно низкая и зависит от давления исследуемого газа в ионном источнике. Этот факт подтверждается тем, что интенсивность пика  $H_3^+$  возрастает при увеличении давления метана в системе напуска. Заметим также, что ион  $H_3^+$  не является стабильным и диссоциирует:  $H_3^+ \rightarrow H_2^+ + H^+$ , внося таким образом дополнительный вклад в интенсивность пика с  $m/z = 1$  amu.

$m/z = 4$  amu. Во-первых, в интенсивности пика, соответствующего этой массе, возможен вклад вследствие образования ионов  $H_4^+$  [10]. Во-вторых, вклад за счет диссоциативной ионизации молекулы дейтерированного метана  $CD_4$ , которая приводит к образованию молекулярного иона дейтерия  $D_2^+$ . В пользу последнего утверждения свидетельствует тот факт, что в масс-спектре присутствуют ионные пики, соответствующие массовым числам с  $m/z = 19$  и 20 amu, которые появляются в результате однократной и диссоциативной ионизации молекулы  $CD_4$  (рис. 1). Отсюда следует, что в исследуемом газе содержится  $\sim 0.15\%$  молекул  $CD_4$ .

$m/z = 6$  amu. Пик, соответствующий этой массе, возникает в результате диссоциативной ионизации молеку-

лы метана с образованием двухзарядного ионного фрагмента  $^{12}\text{C}^{2+}$  по реакции:  $\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{C}^{2+} + 2\text{H}_2 + 3e$ . Этот вывод подтверждается тем, что двухзарядные ионы  $\text{C}^{2+}$  появляются при энергии ионизирующих электронов  $U_e = 90$  eV.

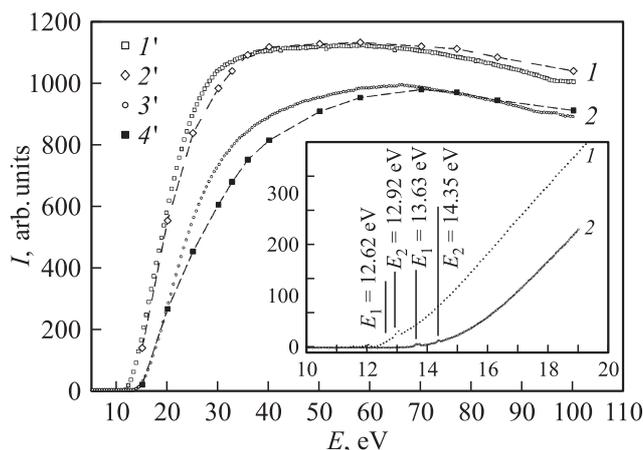
$m/z = 7$  аму. Как и в предыдущем случае, причиной возникновения иона с такой массой является диссоциативная ионизация молекулы  $\text{CH}_4$  с образованием фрагмента  $\text{CH}_2^{2+}$  по реакции:  $\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}_2^{2+} + \text{H}_2 + 3e$ .

$m/z = 8$  аму. Что касается пика, соответствующего этой массе, то он обязан своим происхождением в результате такого процесса:  $\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}_4^{2+} + 3e$ , который приводит к образованию двухзарядного молекулярного иона метана  $\text{CH}_4^{2+}$ . Судя по интенсивности пика двухзарядного иона метана (рис. 1), его эффективность образования достаточно высока и сравнима с интенсивностью иона  $\text{C}^{2+}$ . Заметим, что в базе данных NIST [11] отсутствуют сведения о двухзарядных ионах молекулы метана.

Перейдем к рассмотрению энергетических зависимостей образования положительных ионов при столкновении молекул метана с электронами. Выбрав определенную массу в режиме многократного накопления полезного сигнала, нами измерялась энергетическая зависимость (функция однократной или диссоциативной ионизации) выхода положительных ионов молекулы метана или их фрагментов от энергии бомбардирующих электронов. При детальном измерении пороговых участков функций однократной и диссоциативной ионизации нам удалось достаточно точно определить энергии ионизации молекул  $\text{CH}_4$  и  $\text{CD}_4$ , а также энергии появления однозарядных ионов-фрагментов:  $\text{CD}_3^+$ ,  $\text{CH}_3^+$ ,  $\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{D}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}^+$  и двухзарядных:  $\text{CH}_4^{2+}$ ,  $(\text{CH}_2^{2+} + \text{CH}_3^{2+})$ ,  $\text{C}^{2+}$ , которые представлены в таблице. Остановимся более подробно на особенностях образования ионов в припороговой области энергий.

$\text{CH}_4^+/\text{CH}_4$ . На рис. 2 (кривая 1) представлена функция ионизации (относительное сечение ионизации) молекулярного иона  $\text{CH}_4^+$  в интервале энергий налетающих электронов от 9 до 100 eV. Как видим, относительное сечение ионизации молекулы метана линейно возрастает в интервале энергий от порога до 20 eV и далее наступает насыщение вплоть до энергии 100 eV. Подобное поведение сечения ионизации в интервале энергий 15–100 eV наблюдалось в работах [12–13], для подтверждения этого на рис. 2 (кривая 1) приведены данные из работы [12], как видно наблюдается удовлетворительное согласие.

Природу образования молекулярного иона  $\text{CH}_4^+$  (реакция (1)) можно проанализировать, исходя из его электронной конфигурации молекулярных орбиталей [14]. Основное состояние молекулы метана  $\text{CH}_4$  имеет следующий вид:  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6\ ^1A_1$ . В процессе столкновения происходит удаление электрона с наиболее слабосвязанной  $1t_2$  орбитали, что нарушает ее трехкратное вырождение благодаря эффекту Яна-Теллера и, в свою очередь, приводит к возникновению более одного конечного состояния. Поэтому адиабатический



**Рис. 2.** Функции ионизации молекулярного иона  $\text{CH}_4^+$  (кривая 1): 1' — данные настоящей работы, 2' — данные работы [12], а также иона-фрагмента  $\text{CH}_3^+$  (кривая 2): 3' — данные настоящей работы, 4' — данные работы [12]; на вставке пороговые участки: 1 —  $\text{CH}_4^+$ , 2 —  $\text{CH}_3^+$ .

потенциал ионизации молекулы метана имеет разные величины [11,15]: полученный из фотоэлектронных спектров высокого разрешения — 12.51 eV, определенный методом фотоионизации дают значения от  $12.71 \pm 0.02$  до  $12.55 \pm 0.05$  eV, а методом задерживающего потенциала — около 13 eV. Метод электронного удара с высокой моноэнергетичностью электронов [15,16] дает следующие значения потенциалов ионизации:  $12.65 \pm 0.02$  и  $12.95 \pm 0.02$  eV.

$\text{CH}_3^+/\text{CH}_4$ . Кривая 2 (рис. 2) представляет собой энергетическую зависимость образования иона-фрагмента  $\text{CH}_3^+$ . Здесь, как и в предыдущем случае, относительное сечение диссоциативной ионизации линейно возрастает в интервале энергий от порога до 20 eV и далее наступает насыщение вплоть до энергии 100 eV, а для сравнения на кривой 2 нанесены данные из [12]. В настоящей работе указывалось, что ион-фрагмент  $\text{CH}_3^+$  может возникать в результате различных процессов ионизации: энергетически более низкого процесса формирования ионной пары по реакции (2b) и процесса диссоциативной ионизации с выходом нейтрального фрагмента в соответствии с реакцией (2a), причем для этой реакции возможны два порога: адиабатический и вертикальный [15]. Адиабатический порог на 0.76 eV выше порога реакции (2b), а вертикальный порог отстоит на 0.3 eV выше адиабатического.

На вставке рис. 2 показаны начальные участки кривых эффективности ионизации в области энергий от порога и до 19 eV для молекулярного иона  $\text{CH}_4^+$  и иона-фрагмента  $\text{CH}_3^+$ . Там же указаны величины энергий потенциалов появления (ПП) ионных фрагментов, определенные методом, предложенным в [17,18], разница между ними для молекулярного иона  $\text{CH}_4^+$  составляет 0.3 eV, а для иона-фрагмента  $\text{CH}_3^+$  — 0.72 eV, что в пределах ошибки согласуется с данными работы [16].

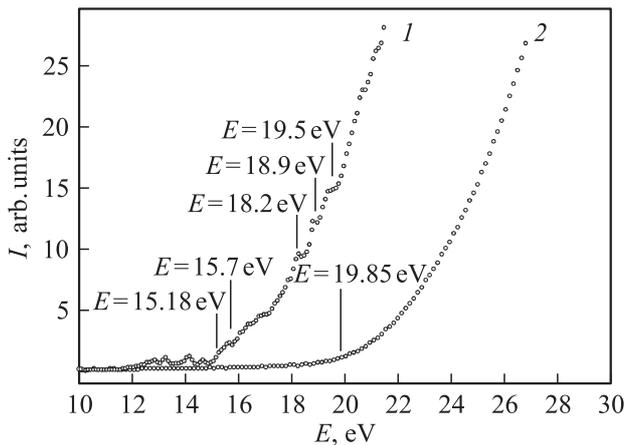


Рис. 3. Пороговые участки образования ионов-фрагментов молекулы метана:  $\text{CH}_2^+$  — 1,  $\text{CH}^+$  — 2.

$\text{CH}_2^+$ ,  $\text{CH}^+/\text{CH}_4$ . На рис. 3 представлены пороговые участки кривых эффективности ионизации ионов-фрагментов  $\text{CH}_2^+$  и  $\text{CH}^+$ , возникающих в результате диссоциативной ионизации молекулы метана. Сечения этих процессов малы, поэтому накопление полезного сигнала проводилось многократно в течение длительного времени. Указанные на рис. 3 ПП сравнены в таблице с данными других авторов. Ион-фрагмент  $\text{CH}_2^+$  возникает в соответствии с реакцией (3) и не имеет альтернативных потенциалов появления. На энергетической зависимости до порога появления иона  $\text{CH}_2^+$  в области энергий 12–16 eV наблюдается ряд особенностей, первая при  $E \sim 12.60$  eV соответствует потенциалу ионизации  $\text{CH}_4$ , последующие совпадают с энергиями появления ионов-фрагментов  $\text{CH}_3^+$  (см. таблицу). Небольшие максимумы за потенциалом появления совпадают со значениями энергий возбужденных состояний иона  $\text{CH}_2^{+*}$  15.7, 18.2, 18.9, 19.5 eV, которые были экспериментально определены и рассчитаны в работе [19].

Похожая ситуация характерна и для процесса образования иона  $\text{CH}^+$ , для которого возможны несколько альтернативных путей в соответствии с реакциями (4a) и (4b). Для этих процессов в литературе существует большой разброс значений ПП [11, 14–16]. Значения энергий, полученные в [16], близки к значениям работы [15] (см. таблицу), согласно которым ион  $\text{CH}^+$  имеет три потенциала появления:  $19.6 \pm 0.1$ ,  $20.4 \pm 0.1$ ,  $22.7 \pm 0.1$ , отображающие энергетические пороги указанных выше реакций.

$\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}_3^+$ ,  $\text{H}_4^+/\text{CH}_4$ . На рис. 4 приведены начальные участки энергетических зависимостей образования ионов-фрагментов молекулы метана в порядке возрастания потенциала появления  $\text{H}_2^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_3^+$  и  $\text{H}_4^+$  соответственно. Как видим, кривые имеют разный характер. Так, энергетическая зависимость образования фрагментного иона  $\text{H}_2^+$ , возникающего в результате диссоциативной ионизации (реакция (7)), показывает довольно резкий рост в области энергий 18 eV, что и определяет его потенциал появления  $E_{\text{ар}} = 18.46$  eV. Образование иона  $\text{H}^+$

в процессе диссоциативной ионизации может происходить, как указывалось выше, несколькими путями в соответствии с реакциями (7) и (7a). Энергетическая зависимость образования этого иона вблизи порога (рис. 4, кривая 3) несколько отличается от предыдущей, а потенциал появления иона  $\text{H}^+$ , полученный нами из этой кривой эффективности ионизации, составляет  $21.76 \pm 0.30$  eV, заметим, что исходя из термодинамических расчетов такая энергия соответствует реакции (6), т.е. можно предположить, что эффективность прямого процесса диссоциативной ионизации с образованием нейтрального фрагмента  $\text{CH}_3$  преобладает над процессами (6a). Подтверждением такого предположения является поведение кривой эффективности ионизации  $\text{H}^+$ , которая характеризуется линейным участком от порога до 29 eV, что также подтверждает преобладание процесса (6) в образовании данного иона в этой области энергий. Выше 29 eV происходит изменение наклона кривой, что свидетельствует о том, что доминирующим процессом образования иона  $\text{H}^+$  выше этой энергии является процесс,  $e + \text{CH}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{C} + 3\text{H} + 2e$ , который энергетически более затратный. В поведении кривых энергетических зависимостей образования ионов  $\text{H}_2^+$  и  $\text{H}^+$  в области энергий около 40 eV наблюдается различие: для ионов  $\text{H}_2^+$  имеется пологий участок, а для  $\text{H}^+$  в этой области энергий — почти линейный рост. Относительно ионов  $\text{H}_3^+$  и  $\text{H}_4^+$  следует заметить, что пороги их появления выше 24 eV (см. таблицу). На пороговых участках энергетической зависимости образования ионов  $\text{H}_3^+$  отображаются рассмотренные выше возможные варианты их возникновения (реакции (8), (8a)).

$\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{2+}/\text{CH}_4$ . Начальные участки энергетических зависимостей образования однозарядного  $\text{C}^+$  и двухзарядного  $\text{C}^{2+}$  ионов-фрагментов молекулы метана показаны на рис. 5. Однозарядный ион  $\text{C}^+$  (реакция (5)) может возникать при двух значениях энергии:  $20.5 \pm 0.2$  и  $25 \pm 0.1$  eV [16]. Из кривой I, рис. 5 получили два ПП:  $IE_1 = 20.7$  и  $IE_2 = 25$  eV, которые связаны различными состояниями иона. Заметим, что в целом ряде предыдущих исследований [19–22] наблюдали порог около 25 eV

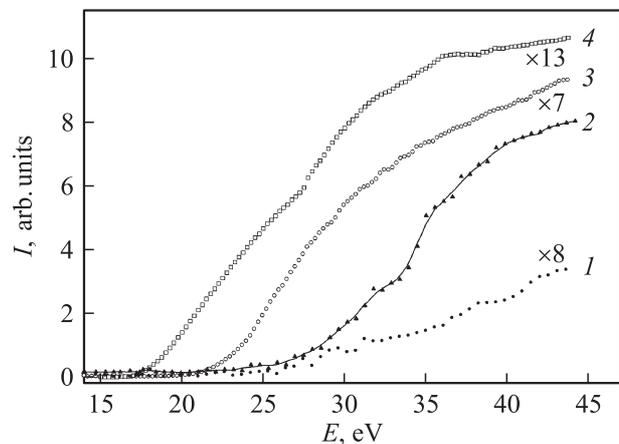
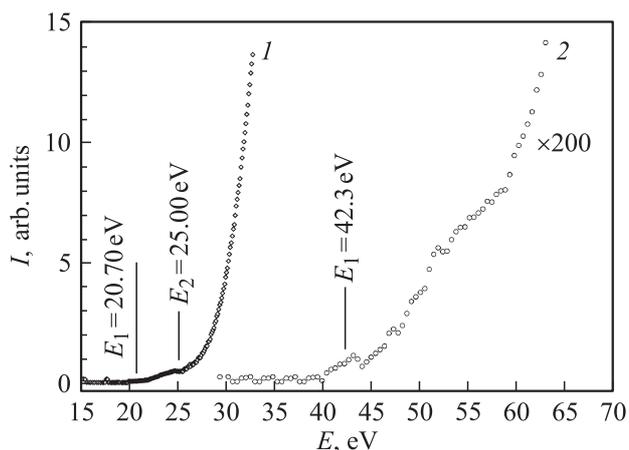
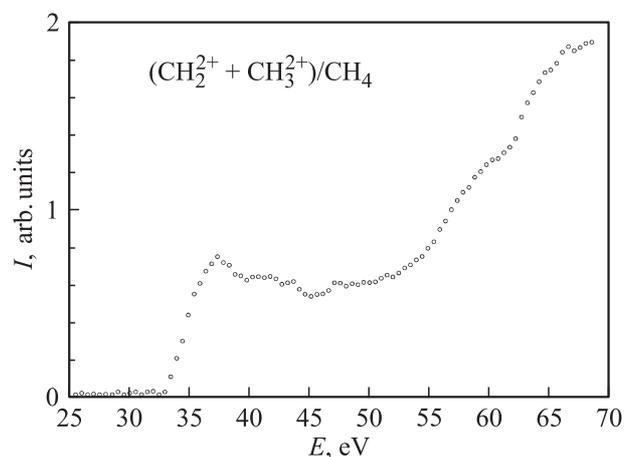


Рис. 4. Пороговые участки образования ионов-фрагментов молекулы метана:  $\text{H}^+$  — (3),  $\text{H}_2^+$  — (4),  $\text{H}_3^+$  — (2),  $\text{H}_4^+$  — (1).



**Рис. 5.** Пороговые участки функций ионизации однозарядного  $C^+$  (кривая 1) и двухзарядного  $C^{2+}$  (кривая 2) ионов, возникающих в результате диссоциативной ионизации молекулы метана.



**Рис. 6.** Функция ионизации двухзарядных ионов метана.

для процесса (5). Видимо, поэтому формирование  $C^+$  является гораздо более эффективным выше  $IE_2$  и, таким образом, если чувствительность аппаратуры недостаточна, видимо, наблюдается порог  $IE_2$ .

$CH_2^{2+}, CH_3^{2+}/CH_4$ . Наиболее сложными для измерений являются энергетические зависимости образования двухзарядных ионов фрагментов  $^{12}C^{2+}$ ,  $^{12}CH_2^{2+}$  и  $^{12}CH_3^{2+}$  с массовыми числами 6, 7, 8 amu соответственно.

Нам представляется интересной показанная на рис. 6 кривая энергетической зависимости функции диссоциативной ионизации иона с  $m/z = 7$  amu, вклад в образование пика с такой массой могут давать ионы-фрагменты  $CH_2^{2+}$  и  $CH_3^{2+}$ . Как известно [15], появление двухзарядных ионов-фрагментов связано с потерей исходной молекулой двух электронов, поэтому энергия их появления, исходя из спектроскопических расчетов, должна находиться в диапазоне энергий 30–40 eV. Действительно, определенный нами по начальному участку кривой порог появления ионов-фрагментов равен  $34.56 \pm 0.30$  eV,

а кривая энергетической зависимости образования двухзарядных ионов  $CH_2^{2+}$  и  $CH_3^{2+}$ , как видно на рис. 6, имеет в области порога появления довольно резкий подъем, далее пологий участок и затем снова рост. Возможным объяснением такого поведения является различная эффективность порогового поведения ионов фрагментов  $CH_2^{2+}$  ( $m/z = 7$  amu) и  $CH_3^{2+}$  ( $m/z = 7.5$  amu), к сожалению, нашими масс-спектрометрами нельзя разделить масс-пики с разницей в 0.5 amu. Заметим, что в работе [23] дана оценка энергии появления двухзарядного иона  $CH_2^{2+}$  равная 30.6 eV.

## Заключение

Нами впервые были получены масс-спектры молекулы метана при электрон-молекулярных столкновениях в области массовых чисел с  $m/z = 1-10$  amu с использованием монополюсного и квадрупольного масс-спектрометров, определены пороги появления ионов материнской молекулы  $CH_4^+$  и ее фрагментов.

Изучены особенности процесса ионизации и образования ионов фрагментов молекулы метана при взаимодействии с электронами. При этом особое внимание уделено пороговым участкам энергетических зависимостей образования положительных ионов, на основании которых определены потенциалы появления ионов-фрагментов.

В масс-спектре молекулы метана впервые при энергии электронов  $U_e = 90$  eV обнаружены двухзарядные ионы  $C_2^+$ ,  $CH_3^{2+}$  и  $CH_4^{2+}$ , а также ионы  $D_2^+$ ,  $CD_3^+$  и  $CD_4^+$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины по проекту „Исследование фазового состояния и содержания метана в целях увеличения уровня безопасности работ при угледобыче“.

## Список литературы

- [1] Бажин Н.М. // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 3. С. 52–57.
- [2] Ward M.D., King S.J., Price S.D. // 2011. J. Chem. Phys. 2011. Vol. 134. P. 024 308.
- [3] Wang F. // J. Mol. Structur. (Theochem). 2004. Vol. 678. P. 105–111.
- [4] Erwin D.A., Kunc J.A. // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 064 906.
- [5] Morrison J.P., Traeger J.C. // Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 1973. Vol. 11. P. 289.
- [6] Завилопуло А.Н., Микита М.И., Шпенник О.Б. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, Вып. 20. С. 69–77.
- [7] Микита М.И., Завилопуло А.Н. // Научный вестник Ужгородского ун-та. Серия Физика. 2011. Вып. 3. С. 168–174.
- [8] Завилопуло А.Н., Миронец Е.А., Агафонова А.С. // ПТЭ. 2012. № 1. С. 73–79.
- [9] Завилопуло А.Н., Агафонова А.С., Снегурский А.В. // ЖТФ. 2010. Т. 18. Вып. 12. С. 27–32.
- [10] Kirchner N.J., Bowers M.T. // J. Chem. Phys. 1987. Vol. 86. N 3. P. 1301–1310.

- [11] NIST Standard Reference Database.  
(<http://www.webbook.nist.gov>).
- [12] Chatham H., Hils D., Robertson R., Gallaghe A. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. N 4. P. 1770–1777.
- [13] Cechan Tian, Vidal C.R. // Chem. Phys. 1997. Vol. 222. P. 105–112.
- [14] Xianming Liu, Donald E. Shemansky // J. Geophys. Research. 2006. Vol. 111. PA04 303.
- [15] Plessis P., Marmet P., Dutil R. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1983. Vol. 16 P. 1283–1294.
- [16] Stano M., Matejcik S., Skalny J.D. et al. // J. Phys. B. 2003. Vol. 36. P. 261–272.
- [17] Mat S., Echt O., Wörgötter et al. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 264. P. 149–153.
- [18] Fiegele T., Hanel G., Torres I., Lezius M., Mark T.D. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. Vol. 33. P. 4263–4271.
- [19] Morrison J.D., Traeger J.C. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1973. Vol. 11. P. 289–295.
- [20] Mathur D. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1980. Vol. 13. P. 4703–4710.
- [21] Branson H., Smith C. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 4133–4140.
- [22] Langer A., Hipple J.A., Stevenson D.P. // J. Chem. Phys. 1954. Vol. 22. P. hbox1836–1843.
- [23] Ast T., Porter C.J., Proctor C.J. et al. // J. Chem. Phys. Let. 1981. Vol. 78. N 3. P 439–441.