

02;10

## Особенности диссоциативной ионизации молекул метана

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

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина

E-mail: gzavil@gmail.com

Поступило в Редакцию 14 мая 2012 г.

Описаны методика и результаты масс-спектрометрического исследования выхода положительных ионов, образованных в результате диссоциативной ионизации электронным ударом молекулы метана. Из кривых эффективности ионизации получены энергия ионизации основной молекулы и энергии появления фрагментных ионов. Экспериментально установлено, что энергия ионизации молекулы  $\text{CH}_4$  равна  $12.62 \pm 0.25$  eV. Проанализированы возможные электрон-молекулярные реакции, происходящие при взаимодействии пучка электронов низких энергий с молекулой метана.

Молекула метана, простейшая из углеводородного ряда, является основным представителем органических веществ в атмосфере, поскольку его концентрация существенно превышает концентрацию остальных органических соединений. Метан входит в атмосферу некоторых планет и также является важным компонентом при промышленной плазменной обработке материалов [1]. Кроме того, молекулы малых углеводородов являются составной частью плазменной границы в термоядерных реакторах, а процессы электронной ионизации являются одними из основных, происходящих в такой среде. В связи с этим понятен интерес к достоверным данным по электронной ионизации молекул малых углеводородов. Значительный интерес представляют процессы, происходящие при взаимодействии электронов низких энергий с молекулой метана, в частности процессы образования положительных ионов исходной молекулы и ее фрагментация.

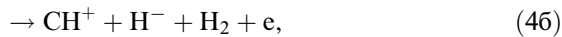
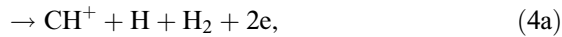
В данной работе представлены результаты исследования ионизации молекулы природного метана методом масс-спектрометрии с использованием экспериментальной установки, описанной в [2]. В качестве аналитического прибора были использованы два типа масс-анализаторов ионов: квадрупольный масс-спектрометр типа МС 7303 и монополюсный

типа MX 7404 с модернизированным источником ионов, 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. Ионы детектировались с помощью вторичного электронного умножителя и измерительной системы, позволяющей осуществлять цифровую и аналоговую индикацию массового числа, определять интенсивность полезного сигнала в режимах ручной, циклической и программной развертки спектра масс. Надежный контроль основных параметров масс-спектрометра осуществляется ПК, что позволяет 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 Kr и Xe, а шкалы энергий — по начальному участку функции ионизации атома Kr. Эксперимент проводился в два этапа: на первом измерялся масс-спектр искомой молекулы, на втором — тщательно исследовались пороговые участки энергетических зависимостей относительных сечений однократной и диссоциативной ионизации в диапазоне энергий 5–40 eV.

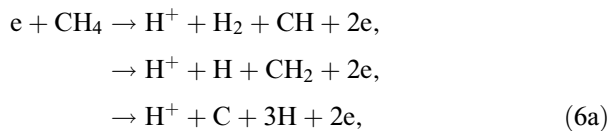
Как известно, определение энергии ионизации органических соединений является сложной задачей, для решения которой существуют два основных метода: фотоионизация и ионизация электронным ударом, который является более универсальным и может использоваться для широкого класса атомов и молекул. Заметим, что 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 (см., например, [13]).

Молекула метана имеет тетраэдрическое строение, что обусловлено  $sp^3$ -гибридизацией атома углерода и тетраэдрическим направлением четырех гибридных электронных облаков атома углерода, а связи C–H 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 C–H или C–C. Такие особенности строения относительно простой молекулы метана при взаимодействии с электронами приводят к довольно большому разнообразию возможных реакций:

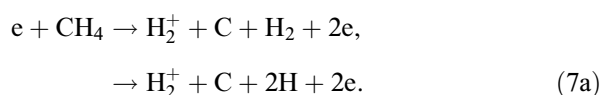


Как видим, реакция (1) описывает процесс однократной ионизации, в результате которой образуется молекулярный ион, реакции (2a), (3), (4a), (5), (6), (7) и (8) соответствуют процессам диссоциативной ионизации с образованием фрагментных ионов и нейтральных осколков, а реакции (2b), (4b) и (8a) соответствуют образованию ионных пар. Наиболее интересными и многовариантными из перечисленных представляются реакции (6) и (7), которые могут проходить с образованием разных комбинаций нейтральных компонент:



Относительные интенсивности ионов и их энергии появления. Для молекулы метана приведены энергии ионизации (выделено жирным шрифтом)

Ион (масса, $m/z$ )	Относительная интенсивность ионов в спектре $U_e = 90 \text{ eV}$ , % (наши данные)	Относительная интенсивность ионов в спектре $U_e = 70 \text{ eV}$ , % (NIST [5])	Энергия появления, eV (наши данные)	Энергия появления, eV (NIST [5])
$\text{CD}_4^+(20)$	0.11	—	<b><math>12.780 \pm 0.35</math></b>	—
$\text{CD}_3^+(19)$	0.075	—	$13.88 \pm 0.35$	—
<b><math>\text{CH}_4^+(16)</math></b>	100	100	<b><math>12.62 \pm 0.25</math></b>	<b>12.61–13.6</b>
$\text{CH}_3^+(15)$	88.72	87.71	$13.63 \pm 0.25$	$13.50 \pm 0.05$
			$14.35 \pm 0.25$	$14.25 \pm 0.08$
$\text{CH}_2^+(14)$	17.46	21.14	$15.40 \pm 0.25$	$15.1 \pm 0.4$
$\text{CH}^+(13)$	9.48	10.15	$21.50 \pm 0.25$	19.11–22.40
$\text{C}^+(12)$	3.61	4.24	$22.90 \pm 0.25$	19.56–25.00
$\text{CH}_4^{2+}(8)$	0.008	—	$19.95 \pm 0.35$	—
$\text{CH}_2^{2+} + \text{CH}_3^{2+}(7)$	0.044	—	$32.56 \pm 0.30$	—
$\text{C}^{2+}(6)$	0.016	—	$43.1 \pm 0.30$	—
$\text{D}_2^+(4)$	0.031	—	$26.29 \pm 0.30$	—
$\text{H}_3^+(3)$	0.092	—	$24.89 \pm 0.30$	—
$\text{H}_2^+(2)$	0.48	—	$18.98 \pm 0.30$	—
$\text{H}^+(1)$	0.046	—	$22.96 \pm 0.30$	$21.3 \pm 0.3$



Для адекватного определения эффективности каждой из приведенных выше реакций нами проведено тщательное исследование масс-спектра молекулы метана в диапазоне массовых чисел 1–20 amu при энергии ( $U_e$ ) ионизирующих электронов 50–90 eV. Как и следовало ожидать, максимальным по интенсивности в масс-спектре является пик, соответствующий молекулярному иону  $\text{CH}_4^+$ . 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 —

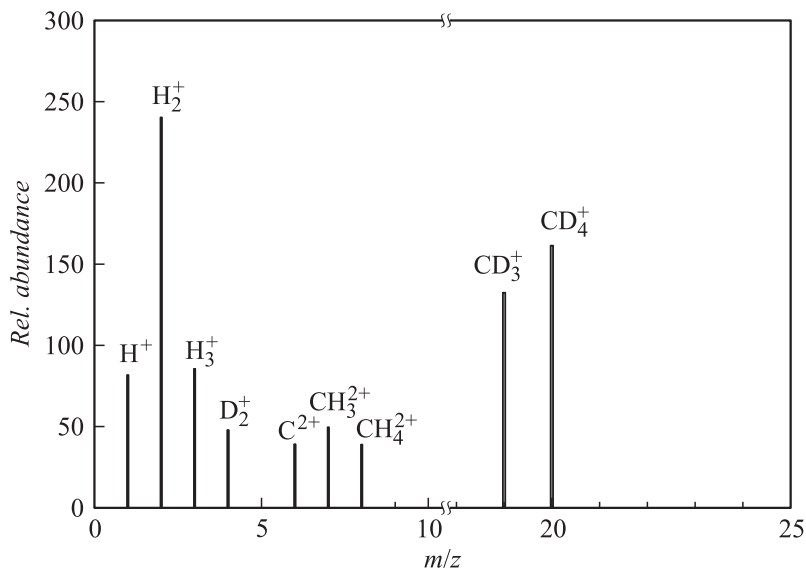


Рис. 1. Масс-спектр молекулы метана при энергии электронов  $U_e = 90$  eV.

с большим временем накопления полезного сигнала, что позволило существенно повысить точность определения величины масс-пиков.

Теперь рассмотрим возможные механизмы образования ионов-фрагментов. Достаточно интересным, на наш взгляд, представляется участок масс-спектра в области массовых чисел 0–10 а.е.м., который представлен на рис. 1. Пики с массовыми числами  $m/z = 1$  и 2 а.е.м. соответствуют образованию ионов (см. реакции (6) и (7)) атомарного и молекулярного водорода вследствие диссоциативной ионизации молекулы метана, однако возможен вклад в интенсивность этих пиков исходя из реакций (6а) и (7а). Анализируя возможные варианты появления пика с  $m/z = 3$  а.е.м., можно предположить, что основной механизм его возникновения обязан реакциям (8) и (8а), но возможен вклад и от ион-молекулярных процессов, также приводящих к образованию иона  $H_3^+$ :



Следует отметить, что вероятность прохождения реакций (9) и (10) достаточно низкая и зависит от давления исследуемого газа в ионном источнике. Этот факт подтверждается тем, что интенсивность пика  $\text{H}_3^+$  возрастает при увеличении давления метана в системе напуска. Заметим также, что ион  $\text{H}_3^+$  не является стабильным и диссоциирует:  $\text{H}_3^+ \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+$ , внося таким образом дополнительный вклад в интенсивность пика с  $m/z = 1$  amu.

Как следует из рис. 1, в области масс-спектра с  $m/z = 0-10$  amu имеется ряд пиков, соответствующих ионам с  $m/z = 4, 6, 7$  и 8 amu. Проанализируем наиболее вероятные причины их возникновения.

$m/z = 4$  amu. Во-первых, в интенсивность пика, соответствующего этой массе, возможен вклад вследствие образования ионов  $\text{H}_4^+$  [4], во-вторых, вклад за счет диссоциативной ионизации молекулы дейтерированного метана  $\text{CD}_4$ , которая приводит к образованию молекулярного иона дейтерия  $\text{D}_2^{+1}$ . 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  $\text{CD}_4$  (рис. 1).

$m/z = 6$  amu. Пик, соответствующий этой массе, возникает в результате диссоциативной ионизации молекулы метана с образованием двухзарядного ионного фрагмента  $^{12}\text{C}^{2+}$  по реакции  $\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{C}^{2+} + 2\text{H}_2 + 3e^-$ .

$m/z = 7$  amu. 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  $\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}_2^{2+} + \text{H}_2 + 3e^-$ .

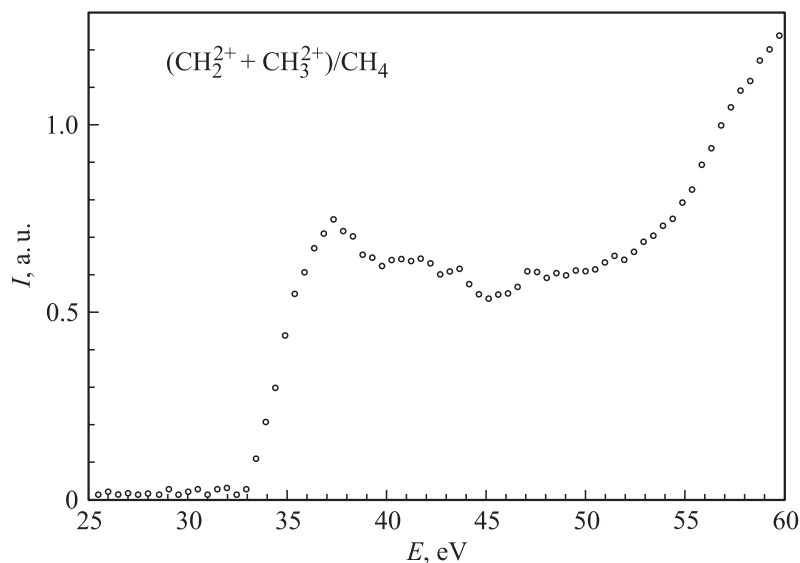
$m/z = 8$  amu. Что касается пика, соответствующего этой массе, то он обязан своим происхождением такому процессу  $\text{CH}_4 + e^- \rightarrow \text{CH}_4^{2+} + 3e^-$ , который приводит к образованию двухзарядного молекулярного иона метана  $\text{CH}_4^{2+}$ . Заметим, что в базе данных NIST [5] отсутствуют сведения о двухзарядных ионах молекулы метана.

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 ионов-фрагментов, которые представлены в таблице. Природу образования молекулярного иона  $\text{CH}_4^+$  (реакция (1)) можно проанализировать исходя из его электронной конфигурации.

Основное состояние молекулы метана  $\text{CH}_4$  имеет следующий вид:  $(1a_1)^2(2a_1)^2(1t_2)^6 {}^1A_1$  [6]. 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 потенциал ионизации молекулы метана имеет разные величины: полученный из фотоэлектронных спектров высокого разрешения  $-12.51$  eV, определенный методом фотоионизации дает 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 [7] дает такие значения потенциалов ионизации:  $12.65 \pm 0.02$  и  $12.95 \pm 0.02$  eV.

Образование иона  $\text{CH}_3^+$  происходит двумя путями: с выходом нейтрального фрагмента реакции (2а) и с образованием ионной пары (2б); этому соответствуют два значения потенциала появления. Похожая ситуация характерна и в процессах образования ионов  $\text{CH}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2^+$  и  $\text{C}^+$ , для которых имеется несколько альтернативных путей в соответствии с реакциями (4а), (4б), (5) и (6), поэтому нами особое внимание было уделено детальному изучению энергетических зависимостей этих ионов-фрагментов, а результаты измерений потенциалов ионизации и энергий появления ионов фрагментов по пороговым участкам функции однократной и диссоциативной ионизации показаны в таблице. Что касается иона  $\text{CH}^+$ , то он имеет четыре потенциала появления:  $19.6 \pm 0.1$ ,  $20.4 \pm 0.1$ ,  $22.7 \pm 0.1$  и  $19.11 \pm 0.2$  eV, а ион  $\text{C}^+$  может возникать при трех значениях энергий:  $19.56 \pm 0.2$ ,  $20.5 \pm 0.2$  и  $25 \pm 0.1$  eV [8]. 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.

Наиболее сложными для измерений являются энергетические зависимости образования двухзарядных ионов фрагментов  ${}^{12}\text{C}^{2+}$ ,  $\text{CH}_2^{2+}$  и  $\text{CH}_4^{2+}$  с массовыми числами 6, 7, 8 аму соответственно. Нам представляется интересной показанная на рис. 2 кривая энергетической зависимости функции диссоциативной ионизации иона с  $m/z = 7$  аму; вклад в образование пика с такой массой могут давать ионы-фрагменты  $\text{CH}_2^{2+}$  и  $\text{CH}_3^{2+}$ . Как известно [8], появление двухзарядных ионов-фрагментов связано с потерей исходной молекулой двух электронов, поэтому энергия их появления, исходя из спектроскопических расчетов, должна



**Рис. 2.** Функция ионизации двухзарядных ионов метана.

находиться в диапазоне энергий 30–40 eV. Действительно, определенный нами по начальному участку кривой порог появления равен  $32.56 \pm 0.30$  eV, а кривая энергетической зависимости образования двухзарядных ионов  $\text{CH}_2^{2+}$  и  $\text{CH}_3^{2+}$ , как видно на рис. 2, 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  $\text{CH}_2^{2+}$  ( $m/z = 7$  amu) и  $\text{CH}_3^{2+}$  ( $m/z = 7.5$  amu); к сожалению, нашими масс-спектрометрами нельзя разделить масс-пики с разницей в 0.5 amu. Заметим, что в [9] дана оценка энергии появления иона  $\text{CH}_2^{2+}$ , равная 30.6 eV.

Таким образом, в данной работе изучены особенности процесса ионизации и образования ионов фрагментов молекулы метана при взаимодействии с электронами. Впервые получены масс-спектры в области массовых чисел с  $m/z = 1 - 10$  amu с использованием монополюсного и квадрупольного масс-спектрометров, определены пороги появления ионов материнской молекулы  $\text{CH}_4^+$  и ее фрагментов. В масс-



спектре молекулы метана впервые при энергии электронов  $U_e = 90$  eV обнаружены двухзарядные ионы  $C^{2+}$ ,  $CH_3^{2+}$  и  $CH_4^{2+}$ , сведения о которых в базе данных NIST [5] отсутствуют.

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] *Michael D. Ward, Simon J. King, Stephen D. Price.* // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 024308.
- [2] *Микита М.И., Завилопуло А.Н.* // Научный вестник Ужгородского университета. Сер. Физ. 2011. В. 3. С. 168–174.
- [3] *Завилопуло А.Н., Агафонова А.С., Снегурский А.В.* // ЖТФ. 2010. Т. 18. В. 12. С. 27–32.
- [4] *Nicholas J. Kirchner, Michael T. Bowers.* // J. Chem. Phys. 1987. V. 86 (3). P. 1301–1310.
- [5] NIST Standard Reference Database. (<http://www.webbook.nist.gov>).
- [6] *Xianming Liu, Donald E. Shemansky.* // J. Geophysical Research. 2006. V. 111. P. A04303.
- [7] *Stano M., Matejcik S., Skalny J.D.* et al. // J. Phys. B. 2003. V. 36. P. 261–272.
- [8] *Plessis P., Marmet P., Dutil R.* // J. Phys. B.: At. Mol. Phys. 1983. V. 16. P. 1283–1294.
- [9] *Ast T., Porter C.J., Proctor C.J.* et al. // J. Chem. Phys. Let. 1981. V. 78. N 3. P. 439–441.