

02;10;12

Процессы диссоциации ионизованных молекул алканов

© В.В. Афросимов,¹ Л.А. Баранова,¹ А.А. Басалаев,¹ М.Н. Панов,¹
О.В. Смирнов,² А.В. Тулуб³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский физико-технологический научно-образовательный центр РАН,
195220 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Петергоф, Санкт-Петербург, Россия
e-mail: m.panov@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 20 июля 2009 г.)

Изучалась фрагментация молекулярных ионов различной зарядности, образующихся при столкновениях ионов H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} keV-энергий с молекулами простейших алканов (от метана до бутана). Методом времяпролетной масс-спектрометрии измерены относительные сечения образования ионов-фрагментов при диссоциации, сопровождающей захват налетающими ионами одного электрона у молекул метана, этана и пропана. Выявлена роль дополнительной ионизации молекулы, сопровождающей захват электронов налетающим ионом. Определен спектр кинетических энергий протонов, образующихся в процессе фрагментации многозарядных ионов алканов. Наиболее вероятные кинетические энергии протонов изменяются в интервале $\sim 1-25$ eV в зависимости от степени ионизации и размера молекулы. Показано, что при удалении из молекулы нескольких электронов кинетические энергии протонов определяются кулоновским взаимодействием между всеми ионами-фрагментами и отвечают их разлету из пространственного расположения соответствующих атомов в исходной молекуле.

Введение

Фрагментация органических молекул, как и любых других многоатомных молекул, при взаимодействии с различными видами ионизирующих излучений является сложным многоканальным процессом. Молекула может быть разрушена непосредственно в результате столкновения с ионизирующей частицей. Однако состав ионов-фрагментов, образующихся в среде, содержащей исследуемые молекулы, в значительной степени определяется и вторичными процессами. Разрушение молекул может происходить при их взаимодействии с вторичными электронами, ионами и свободными радикалами, образующимися при взаимодействии молекул среды с ионизирующим излучением. Для корректного рассмотрения радиационных повреждений молекул в таких средах необходимы данные о сечениях основных каналов процессов диссоциации, происходящих при взаимодействии с молекулами как исходного ионизирующего излучения, так и вторичных частиц.

Несмотря на многообразие возможных процессов, обусловленное взаимодействием молекул с различными видами ионизирующего излучения и широким диапазоном значений их энергии, процессы фрагментации образующихся молекулярных ионов имеют общие закономерности. Действительно, первичный процесс ионизации, определяемый временем удаления электрона из молекулы, происходит, как правило, много быстрее, чем процесс фрагментации, характерное время которого определяется скоростью движения ядер. Кроме того, часто процессу фрагментации предшествует процесс изомеризации, приводящий к изменению межатомных

связей в ионизованной молекуле и к образованию промежуточного молекулярного иона [1–3].

Данные о фрагментации при захвате нескольких внешних электронов молекулы многозарядным ионом позволяют моделировать фрагментацию молекулы под воздействием γ -излучения. Для процессов ионизации при поглощении квантов жесткого излучения характерна высокая вероятность образования внутренних вакансий в атомах, образующих молекулу. Это также приводит к образованию многозарядных молекулярных ионов в результате Оже-распада таких вакансий.

Относительно недавно благодаря развитию источников синхротронного излучения и новых экспериментальных методик получены данные, указывающие на то, что при фотоионизации молекул по крайней мере вблизи порога ионизации внутренних оболочек атомов, когда молекулу покидает медленный электрон, существуют каналы процесса диссоциации молекулярного иона, в которых его изомеризация происходит за время, сравнимое со временем распада внутренней вакансии [4–6]. Примененная в настоящей работе методика контроля захвата определенного числа электронов многозарядными налетающими ионами для создания многозарядных молекулярных ионов может быть использована при ее дальнейшем развитии для получения дополнительных данных о вкладе процессов фрагментации молекулярных ионов, имеющих внутреннюю вакансию.

Особенно перспективным направлением в экспериментальном исследовании фрагментации многозарядных молекулярных ионов являются „многоstopовые“ времяпролетные методики (coincidence time of flight) или методики „COLTRIMS“ [7], с помощью которых кор-

реляции всех образовавшихся заряженных фрагментов могли бы наблюдаться. „Многоstopовая“ методика эффективно применялась при исследовании фрагментации ионов CH_4^+ , образующихся в результате ионизации метана быстрыми протонами [8,9] и многозарядными ионами [10,11]. Эта методика использовалась и для изучения процессов фрагментации многозарядных ионов более сложных молекул углеводородов, как при их взаимодействии с многозарядными ионами [12,13], так и с фемтосекундными лазерными импульсами [14]. Однако применение этой методики для исследования процессов, сопровождающихся образованием более трех заряженных фрагментов, пока наталкивается на проблемы, связанные с ограниченной эффективностью регистрации ионов-фрагментов [11,15], поэтому для исследования таких процессов успешно применяются и более простые методики [16,17].

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое выявление закономерностей процессов фрагментации многозарядных ионов молекул насыщенных углеводородов, систематике разрыва связей между атомами, определение преимущественных мест разрыва в структуре молекул на основании данных о парциальных сечениях образования ионов-фрагментов и значениях их кинетической энергии.

Методика эксперимента

Для проведения исследований была использована экспериментальная методика, описанная в работах [18,19]. Хорошо коллимированный монокинетический пучок ионов (H^+ , He^{2+} или Ar^{6+}) пересекал эффузионную струю молекул. Пересечение ионного пучка и молекулярной струи происходило в области однородного электрического поля вытягивающего конденсатора, которое направляло ионы, образовавшиеся в столкновении с налетающими ионами, в ионно-оптическую систему времяпролетного масс-анализатора. Расчеты, выполненные при конструировании анализатора, показали, что в этих условиях ионно-оптическая система может обеспечивать полный сбор ионов отдачи с начальными энергиями до $\sim 3 \text{ eV}$. Ионы, пройдя оптическую систему масс-анализатора, имели энергию $2.5q \text{ keV}$ (где q — заряд иона-фрагмента), дополнительно ускорялись напряжением 14 kV и регистрировались детектором в счетном режиме. Благодаря дополнительному ускорению достигалась высокая и практически одинаковая эффективность регистрации ионов различной массы и заряда. Сигналы с детектора времяпролетного масс-анализатора использовались как сигналы „стоп“ в стандартной „стоп-stopовой“ системе регистрации.

Зарядовое состояние налетающего иона после столкновения анализировалось электростатическим анализатором, и импульсы регистрирующего их детектора использовались в качестве сигнала „старт“ для регистрации времяпролетным анализатором спектра ионов-фрагментов, образовавшихся в отдельном акте столкно-

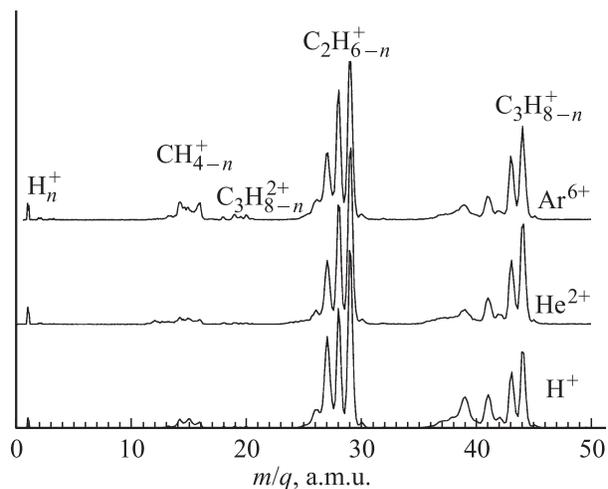


Рис. 1. Масс-спектры ионов, образующихся при захвате ионами одного электрона у молекул пропана. H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} — налетающие ионы. Все спектры нормированы на высоту основного по величине пика C_2H_5^+ ($m/q = 29$). Для того чтобы избежать наложения спектров, спектры, соответствующие захвату электрона ионами He^{2+} и Ar^{6+} , сдвинуты по оси ординат.

вения налетающего иона с молекулой. Типичные масс-спектры ионов, образующихся после ионизации молекулы пропана C_3H_8 в процессе захвата одного электрона ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} , приведены на рис. 1. Как видно из приведенных масс-спектров, процесс захвата одного электрона у молекулы пропана с высокой вероятностью сопровождается фрагментацией образуемого молекулярного иона.

Одной из важных характеристик процесса фрагментации, которая может быть получена из анализа формы пиков времяпролетного масс-спектра, является кинетическая энергия ионов-фрагментов, которую они приобретают в процессе диссоциации исходного молекулярного иона. Для получения спектра кинетических энергий фрагментов необходимо провести процедуру деконволюции экспериментально измеренного пика в масс-спектре, используя базис аппаратных функций времяпролетного анализатора для ионов с различными значениями начальной энергии. Тяжелые ионы-фрагменты, как видно из формы их пиков в масс-спектре, имеют малые кинетические энергии, и поэтому такая процедура проводилась только для пика протонов как наиболее энергичных частиц. При определении спектра кинетических энергий протонов предполагалось их изотропное распределение.

В качестве первого приближения были взяты результаты численного расчета аппаратных функций для монокинетических протонов в области энергий $1-24 \text{ eV}$ с интервалом 1 eV , рождающихся в центральной точке объема, образованного пересечением пучка налетающих ионов и струи молекул в вытягивающем конденсаторе. Влияние на форму пика монокинетических протонов в масс-спектре таких факторов, как протяженность ми-

шени, распределение плотности газа в струйной мисе, погрешности в сборке электронно-оптической системы TOF-анализатора и другие были определены экспериментально. С этой целью был измерен TOF-спектр протонов, образующихся в процессе захвата двух электронов у молекулы водорода ионами He^{2+} . Спектр значений кинетической энергии протонов, образующихся в результате этого процесса, измерен экспериментально [20] и вычислен теоретически [21]. Проводилась процедура конволюции этого спектра с вычисленным базисом аппаратных функций времяпролетного анализатора. Аппаратные функции варьировались до тех пор, пока не было получено хорошее согласие вычисленного пика протонов во времяпролетном спектре с реально измеренным [22].

Разработанная процедура позволяет определить прозрачность анализатора для ионов с различными начальными кинетическими энергиями и вычислить полное число протонов, образующихся при захвате определенного числа электронов (s) налетающими ионами. Сопоставление полного числа протонов с полным числом ионов, захвативших s электронов, дает среднее число протонов на один акт процесса захвата.

Экспериментальные результаты

Фрагментация однозарядных ионов алканов

Полные сечения процесса захвата одного электрона у молекул алканов от метана до бутана ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} , как показали измерения, медленно убывают со скоростью налетающих ионов в диапазоне энергий столкновений $(2-4)z$ keV, где z — заряд налетающего иона. Относительные значения сечений процессов фрагментации однозарядных ионов алканов слабо зависят от скорости налетающих частиц в исследованном диапазоне, поэтому большая часть результатов была получена при энергии налетающих ионов $10.5z$ keV.

Относительные сечения процессов образования различных заряженных фрагментов ионов метана при захвате одного электрона ионами приведены в табл. 1 вместе с данными о фрагментации ионов метана при ионизации электронами с энергией 200 eV [23] и быстрыми протонами [8]. Основными каналами фрагментации являются процессы, при которых образуется тяжелый заряженный фрагмент и один или два атома водорода. Сечения образования протонов приведены с учетом прозрачности масс-спектрометра в зависимости от их начальной кинетической энергии. Тяжелые ионы-фрагменты, имея низкие кинетические энергии, проходят масс-спектрометр без потерь. Как видно из приведенных данных, не наблюдается значительных различий в величинах относительных сечений основных каналов образования однозарядных ионов, содержащих атом углерода, при однократной ионизации молекул метана различными частицами. Существенная зависимость имеется лишь для сечений образования свободных

Таблица 1. Относительные сечения образования заряженных фрагментов молекулы метана (в процентах от полного сечения процесса ионизации), образующихся в процессе захвата одного электрона ионами H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} и при ионизации электронами с энергией 200 eV [23] и протонами с энергией 4 MeV [8]

m/q	Ион	% $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^0$	% $\text{He}^{2+} \rightarrow \text{He}^+$	% $\text{Ar}^{6+} \rightarrow \text{Ar}^{5+}$	% electron	% H^+
16	CH_4^+	35.9 ± 3.5	41.3 ± 3.5	22.8 ± 2	39.5	47.66
15	CH_3^+	27.1 ± 3	24.0 ± 3	20.0 ± 2	33.8	40.09
14	CH_2^+	7.0 ± 0.7	3.9 ± 0.4	10.0 ± 1	8.5	6.25
13	CH^+	3.3 ± 0.3	3.1 ± 0.3	3.5 ± 0.3	4.0	2.07
12	C^+	1.0 ± 0.1	2.1 ± 0.2	1.1 ± 0.1	1.6	0.53
2	H_2^+	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.9	0.21
1	H^+	25.2 ± 5	25.3 ± 5	41.8 ± 8	11.7	3.6

Примечание. Здесь и далее учтена прозрачность анализатора в зависимости от энергии ионов-фрагментов.

протонов, что связано с более высокой вероятностью захвата с ионизацией при взаимодействии молекулы с многозарядным ионом, чем с протоном или при двукратной ионизации электронным ударом. Действительно, если из данных табл. 1 исключить вклад протонов, то для основного канала фрагментация $\text{CH}_4^+ \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}$ получаем относительные сечения 36.2 ± 3.5 , 32.1 ± 3.5 , 34.4 ± 3.5 соответственно при захвате одного электрона ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} .

Одной из основных характеристик процесса фрагментации является энергия, необходимая для его осуществления. Для исследованных систем величины этой энергии были вычислены в рамках квантово-химического расчета методом функционала электронной плотности по программе GAMESS 03, подробности методики расчета приведены в работе [18]. Вычисленные энергии процессов можно сопоставить с имеющимися в литературе рекомендованными данными [24] об энергии появления (AE) соответствующих фрагментов. Максимальная оценка величины энергии разрыва связи для конкретного процесса равна разнице между энергией появления (AE) и адиабатическим потенциалом ионизации (IP_A). Очевидно, что процессы, в результате которых образуется один и тот же заряженный фрагмент, могут требовать различной затраты энергии, в зависимости от того, какие нейтральные фрагменты образуются вместе с данным ионом (табл. 2). Адиабатические потенциалы, используемые при проведении оценок, вычислены в настоящей работе и хорошо согласуются с рекомендованными величинами потенциалов [25]. В работе [26] для ряда молекул углеводородов, в том числе для метана и пропана, были проведены прецизионные измерения энергий появления ряда фрагментов при ионизации молекул электронным ударом AE_{el} .

Как видно из данных табл. 1 и 2, вероятность процессов фрагментации однозарядных ионов метана коррелирует с величиной энергии, необходимой для осуществления процесса. Однако уже на примере такой относительно простой молекулы, как метан, видно, что

Таблица 2. Энергия разрыва связей в однозарядных ионах метана для различных каналов процесса фрагментации

№	Процессы фрагментации иона CH_4^+	Энергия процесса, eV	$AE-IP_A$, eV	$AE_{el}-IP_A$, eV
1	$\text{CH}_3^+ + \text{H}$	2.01	1.66	1.66
2	$\text{CH}_2^+ + \text{H}_2$	2.85	2.55	2.40
3	$\text{CH}_2^+ + 2\text{H}$	7.63		
4	$\text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H}$	8.07	7.26	9.41
5	$\text{CH}^+ + 3\text{H}$	12.85		
6	$\text{C}^+ + 2\text{H}_2$	7.50	6.95	
7	$\text{C}^+ + 4\text{H}$	17.06		
8	$\text{H}^+ + \text{CH}_3$		10.1	

Примечание. Энергия процесса получена в рамках квантово-химического расчета по программе GAMESS 03. AE — рекомендованная энергия появления [25], AE_{el} — энергия появления при электронном ударе [26], $IP_A = 12.61$ eV — адиабатический потенциал ионизации (расчет в настоящей работе).

Таблица 3. Относительные сечения образования различных заряженных фрагментов молекулы этана (в процессах от полного сечения процесса ионизации), образующихся в процессах захвата одного электрона ионами H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} и при ионизации электронным ударом $E_{el} = 200$ eV [23]

m/q	Ион	% $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^0$	% $\text{He}^{2+} \rightarrow \text{He}^+$	% $\text{Ar}^{6+} \rightarrow \text{Ar}^{5+}$	% electron
30	C_2H_6^+	9.0 ± 1	9.8 ± 1	8.4 ± 1	11.4
29	C_2H_5^+	7.7 ± 0.8	8.0 ± 0.8	6.6 ± 0.7	9.0
28	C_2H_4^+	34.9 ± 3.5	35.9 ± 3.5	31.3 ± 3.1	36.4
27	C_2H_3^+	15.3 ± 1.5	10.6 ± 1	13.1 ± 1.5	13.8
26	C_2H_2^+	10.0 ± 1	6.8 ± 0.7	7.9 ± 0.8	9.2
25	C_2H^+	1.8 ± 0.2	2.2 ± 0.2	1.7 ± 0.2	1.9
24	C_2^+	0.4 ± 0.1	1.3 ± 0.2	0.4 ± 0.1	0.5
16	CH_4^+	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.05	1.2 ± 0.2	0.0
15	CH_3^+	1.8 ± 0.2	1.3 ± 0.2	2.3 ± 0.3	4.3
14	CH_2^+	2.2 ± 0.4	1.4 ± 0.3	4.5 ± 0.7	2.2
13	CH^+	0.8 ± 0.2	0.9 ± 0.2	1.4 ± 0.2	0.9
12	C^+	0.3 ± 0.05	0.9 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.5
3	H_3^+	0.2 ± 0.04	0.1 ± 0.02	0.4 ± 0.06	0.6
2	H_2^+	0.7 ± 0.15	0.5 ± 0.15	1.4 ± 0.1	1.4
1	H^+	14.4 ± 3	20.1 ± 4	19.0 ± 4	7.9

наиболее энергетически выгодные процессы образования ионов CH_2^+ , CH^+ , C^+ (процессы 2, 4 и 6 в табл. 2) происходят не как простой разрыв связей в молекулярном ионе, а сопровождаются мономолекулярными реакциями, ведущими к образованию молекул водорода. Косвенным свидетельством осуществления подобных мономолекулярных реакций в процессе фрагментации иона метана является наблюдаемое в масс-спектрах образование молекулярных ионов H_2^+ .

В табл. 3 приведены относительные сечения процессов образования различных ионов-фрагментов при потере электрона молекулами этана в результате захвата одного электрона ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} и при ионизации молекул этана электронами с энергией 200 eV [23].

Как видно из приведенных данных, относительные сечения основных процессов фрагментации однозарядных ионов этана, как и в случае ионизации молекул метана, слабо зависят от способа ионизации молекул, а основным каналом фрагментации однозарядного иона этана являются процессы с отрывом атомов водорода. Однако в отличие от метана при ионизации этана сечение образования недиссоциированного иона C_2H_6^+ невелико, а с максимальной вероятностью образуется ион C_2H_4^+ , т.е. процесс ионизации сопровождается отрывом либо двух атомов водорода, либо молекулы H_2 . Последний процесс энергетически более выгоден, но для его осуществления при фрагментации должна произойти мономолекулярная реакция, сопровождающаяся ассоциацией двух атомов водорода.

В табл. 4 приведены значения энергии разрыва связей в молекулярном ионе C_2H_6^+ , имеющем оптимизированную геометрию, и величины энергий разрыва связи, оцененные из данных по энергиям появления AE [25]. Так же как и для метана, для основных по величине сечения процессов фрагментации наблюдается корреляция между величиной сечения и энергией разрыва связей. Однако, судя по полученным данным, вероятность разрыва связей определяется не только энергией, необходимой для осуществления реакции. Действительно, как видно из табл. 4, процесс разрыва центральной связи C—C (процесс 13) не требует больших затрат энергии и энергетически более выгоден, чем, например, процесс отрыва двух молекул водорода (процесс 6), однако из экспериментальных данных видно, что процесс 13 менее вероятен. Таким образом, процессы с разрывом связей C—H, сопровождающиеся реакциями ассоциации отлетающих атомов водорода, оказываются более вероятными, чем процесс простого разрыва центральной связи C—C.

Таблица 4. Энергия разрыва связей в однозарядных ионах этана для различных каналов процесса фрагментации

№	Процессы фрагментации иона C_2H_6^+	Энергия процесса, eV	$AE-IP_A$, eV
1	$\text{C}_2\text{H}_5^+ + \text{H}$	1.35	1.0
2	$\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{H}_2$	0.54	0.5
3	$\text{C}_2\text{H}_4^+ + 2\text{H}$	5.32	
4	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H} + \text{H}_2$	3.95	2.6
5	$\text{C}_2\text{H}_3^+ + 3\text{H}$	8.73	
6	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + 2\text{H}_2$	3.64	3.3
7	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + \text{H}_2 + 2\text{H}$	8.41	
8	$\text{C}_2\text{H}_2^+ + 4\text{H}$	13.21	
9	$\text{C}_2\text{H}^+ + \text{H} + 2\text{H}_2$	9.99	13.6
10	$\text{C}_2\text{H}^+ + 3\text{H} + \text{H}_2$	14.78	
11	$\text{C}_2\text{H}^+ + 5\text{H}$	19.56	
12	$\text{C}_2^+ + 3\text{H}_2$		11.5
13	$\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3$	2.43	2.5

Примечание. $IP_A = 11.37$ eV — адиабатический потенциал ионизации (расчет в настоящей работе).

Таблица 5. Относительные сечения образования различных заряженных фрагментов молекулы пропана (в процентах от полного сечения процесса ионизации), образующихся в процессах захвата одного электрона ионами H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} и ионизации электронным ударом [23]

m/q	Ион	% $H^+ \rightarrow H^0$	% $He^{2+} \rightarrow He^+$	% $Ar^{6+} \rightarrow Ar^{5+}$	% electron
44	$C_3H_8^+$	7.3 ± 0.8	9.6 ± 1	9.1 ± 1	9.3
43	$C_3H_7^+$	5.3 ± 0.6	6.4 ± 0.6	6.1 ± 0.6	6.6
42	$C_3H_6^+$	1.6 ± 0.15	1.3 ± 0.15	1.4 ± 0.15	1.6
41	$C_3H_5^+$	4.2 ± 0.5	3.3 ± 0.4	2.9 ± 0.4	3.7
40	$C_3H_4^+$	0.8 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.8
39	$C_3H_3^+$	6.9 ± 0.5	3.3 ± 0.5	2.8 ± 0.5	5.1
38	$C_3H_2^+$	2.1 ± 0.3	1.6 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.7
37	C_3H^+	1.6 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.9 ± 0.2	1.3
36	C_3^+	0.4 ± 0.15	0.7 ± 0.2	0.3 ± 0.1	0.3
30	$C_2H_6^+$	0.9 ± 0.15	1.0 ± 0.15	0.7 ± 0.15	0.0
29	$C_2H_5^+$	20.6 ± 2	20.4 ± 2	19.6 ± 2	21.6
28	$C_2H_4^+$	13.2 ± 1.5	13.6 ± 1.5	14.6 ± 1.5	14.8
27	$C_2H_3^+$	13.5 ± 1.5	9.7 ± 1.2	10.8 ± 1.3	13.0
26	$C_2H_2^+$	4.2 ± 0.7	3.1 ± 0.6	3.7 ± 0.7	3.7
25	C_2H^+	0.9 ± 0.2	1.0 ± 0.2	1.5 ± 0.2	0.5
24	C_2^+	0.2 ± 0.05	0.8 ± 0.2	0.1 ± 0.03	0.1
20	$C_3H_4^{2+}$	0.4 ± 0.05	0.4 ± 0.05	1.2 ± 0.05	0.1
19	$C_3H_2^{2+}$	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.7 ± 0.2	0.1
16	CH_4^+	1.1 ± 0.4	0.8 ± 0.4	2.4 ± 0.6	0.0
15	CH_3^+	3.1 ± 0.6	2.0 ± 0.5	3.7 ± 0.6	6.1
14	CH_2^+	1.6 ± 0.4	1.3 ± 0.3	2.8 ± 1	1.8
13	CH^+	0.8 ± 0.3	0.9 ± 0.3	1.1 ± 0.3	0.6
12	C^+	0.2 ± 0.05	0.9 ± 0.3	0.2 ± 0.05	0.3
3	H_3^+	0.2 ± 0.06	0.1 ± 0.05	0.3 ± 0.06	0.2
2	H_2^+	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.6
1	H^+	9.2 ± 2	15.6 ± 3	10.6 ± 2	5.8

В табл. 5 приведены относительные сечения процессов образования различных ионов-фрагментов при потере электрона молекулами пропана в результате захвата одного электрона ионами и при ионизации молекул пропана электронами [23]. Основным каналом фрагментации иона пропана является разрыв связи C–C и отрыв от молекулярного иона нейтральной метиловой группы CH_3 .

На рис. 2 приведена вычисленная методом функционала электронной плотности в рамках стандартного пакета программы GAMESS 03 оптимизированная пространственная структура молекулы пропана и ее однозарядного иона. Результаты расчета хорошо согласуются с данными работ [2,24]. Можно полагать, что при фрагментации иона пропана с наибольшей вероятностью происходит отрыв той метиловой группы, у которой при ионизации молекулы происходит увеличение длины связи.

В табл. 6 для некоторых из большого числа возможных каналов фрагментации приведены вычисленные значения энергии разрыва связей в молекулярном ионе $C_3H_8^+$, имеющем оптимизированную геометрию, и величины энергий разрыва связи, оцененные из данных по реко-

мендованным энергиям появления AE [25] и AE_{el} , полученным в работе [26]. Выбор рассматриваемых процессов фрагментации однозарядных молекулярных ионов из общего их числа был ограничен примерами процессов с минимальным количеством возможных нейтральных фрагментов, т.е. процессов, требующих минимальной энергии для своего осуществления.

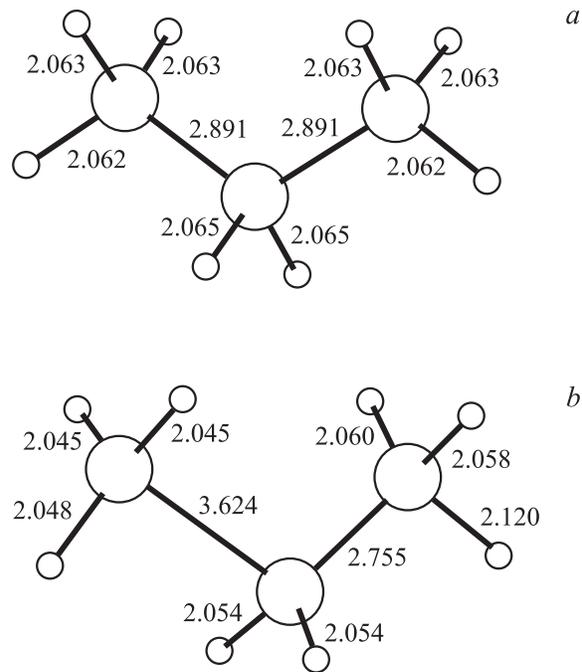


Рис. 2. Геометрия молекулы (а) и однозарядного иона (б) пропана. Цифрами на рисунках указаны рассчитанные длины связи (а.е.) для оптимизированной геометрии молекулярных структур.

Таблица 6. Энергия разрыва связей в однозарядных ионах пропана для различных каналов процесса фрагментации

	Процессы фрагментации иона $C_3H_8^+$	Энергия процесса, eV	$AE - IP_A$, eV	$AE_{el} - IP_A$, eV
1	$C_3H_7^+ + H$	1.09	0.8	0.56
2	$C_3H_6^+ + H_2$	1.19	1.2	0.80
3	$C_3H_5^+ + H + H_2$	2.81	3.8	2.53
4	$C_3H_4^+ + 2H_2$		4.4	2.84
5	$C_3H_3^+ + 2H_2 + H$	5.59	6.4	
6	$C_2H_5^+ + CH_3$	1.33	1.0	
7	$C_2H_4^+ + CH_4$	0.45	0.9	
8	$C_2H_3^+ + CH_3 + H$	5.30		
9	$C_2H_2^+ + CH_3 + H_2$	3.93	3.6	
10	$C_2H^+ + CH_4 + H_2$	8.41	3.5	
11	$CH_3^+ + C_2H_5$	3.02	3.4	

Примечание. AE — рекомендованная энергия появления [25], AE_{el} — энергия появления при электронном ударе [26], $IP_A = 10.94$ eV — адиабатический потенциал ионизации (расчет в настоящей работе).

Как и для рассмотренных выше молекул, наблюдается корреляция между величиной сечения и энергией разрыва связей, т.е. наиболее вероятный процесс 6 в табл. 6, является одним из наиболее энергетически выгодных. Однако его сечение существенно выше сечения процессов 1 и 2, требующих практически той же энергии для разрыва связей, но происходящих за счет разрыва связей C–H.

Анализ полученных данных показывает, что сечение конкретного процесса фрагментации зависит не только от разницы потенциальных энергий начального и конечного состояний системы частиц, но и от изменения потенциальной энергии вдоль пути реакции. Это наиболее очевидно для процессов 6 и 7 (табл. 6), сопровождающихся отрывом от молекулярного иона либо метильной группы CH_3 , либо молекулы метана CH_4 . Наиболее энергетически выгодный процесс 7, во-первых, требует перестройки атомов в молекулярном ионе. Во-вторых, как следует из расчета потенциальной энергии вдоль пути реакции, для системы $\text{C}_2\text{H}_4^+ + \text{CH}_4$ имеется потенциальный барьер с высотой $\sim 1.5 \text{ eV}$ [27]. Эти факторы ведут к уменьшению сечения процесса 7 по сравнению с процессом 6, несмотря на более высокую энергию, необходимую для осуществления последнего. По схожим причинам сечение процесса 6 значительно выше сечений процессов 1 и 2, имеющих примерно те же энергии, но требующие для своего осуществления разрывов связей C–H. При фрагментации однозарядных ионов бутана процессы, происходящие за счет разрыва C–C-связей, также доминируют [19]. Пути реакции при фрагментации однозарядных ионов пропана детально рассмотрены в работе [27].

Фрагментация многозарядных ионов алканов

а) Процессы диссоциации

Фрагментация однозарядных молекулярных ионов алканов обычно приводит к образованию тяжелых заряженных фрагментов C_kH_n^+ и более легких нейтральных фрагментов, в том числе атомов и молекул водорода. Образование протонов при захвате налетающим ионом одного электрона связано в основном с процессом захвата с ионизацией, что следует из обсуждаемых ниже энергетических спектров протонов. Совершенно другая картина наблюдается при многократной ионизации молекул, в результате которой с высокой вероятностью образуются энергичные протоны. Масс-спектры ионов, образующихся при захвате ионами Ar^{6+} несколько электронов ($s = 2-5$) у молекул пропана, приведены на рис. 3.

Знание энергетических спектров протонов и зависимости прозрачности TOF-анализатора от энергии ионов позволило с точностью $\sim 20\%$ найти среднее число протонов, приходящееся на один акт фрагментации молекулярного иона, образовавшегося при захвате s электронов ионом Ar^{6+} у молекулы мишени (табл. 7).

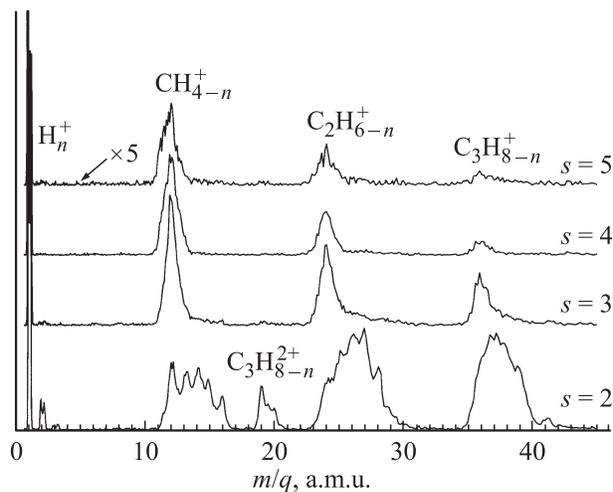


Рис. 3. Масс-спектры ионов, образующихся при захвате ионами Ar^{6+} нескольких электронов у молекул пропана. Количество захваченных электронов $s = 2-5$ в процессах $\text{Ar}^{6+} \rightarrow \text{Ar}^{(6-s)+}$ обозначено на рисунке у соответствующих спектров. Для того чтобы избежать наложения спектров, спектры, соответствующие захвату $s = 3, 4, 5$ электронов, сдвинуты по оси ординат. Спектры нормированы на относительные полные сечения образования ионов $\text{Ar}^{(6-s)+}$.

Разница между средним числом образующихся протонов и числом захваченных электронов позволяет оценить вклад процессов захвата с дополнительной ионизацией. Так, например, для всех исследованных мишеней, кроме метана, доля процесса захвата одного электрона с дополнительной ионизацией составляет около 10% от полного сечения захвата одного электрона. При захвате трех и более электронов роль процессов захвата с дополнительной ионизацией возрастает и, например, при захвате пяти электронов у молекулы пропана в процессе фрагментации от нее отделяются все восемь протонов (табл. 7).

Как видно из приведенных на рис. 3 данных, при фрагментации двухзарядного промежуточного иона $\text{C}_3\text{H}_8^{2+}$, образующегося при захвате двух электронов налетающим ионом Ar^{6+} , в спектре ионов-фрагментов наблюдаются молекулярные ионы H_2^+ и H_3^+ , что указывает на осуществление мономолекулярных реакций, связанных

Таблица 7. Среднее число протонов на акт фрагментации молекулярного иона, образовавшегося при захвате s -электронов ионом Ar^{6+} у молекулы мишени

s	Метан	Пропан	Н-бутан	Изобутан
1	0.5	0.1	0.1	0.1
2	2.9	1.3	1.8	1.0
3	4.3	3.0	3.9	3.0
4	3.8	6.3		4.6
5		10.2*		

Примечание. * Количество протонов определяется на основании прозрачности анализатора, полученной из экспериментальных данных с точностью 20%.

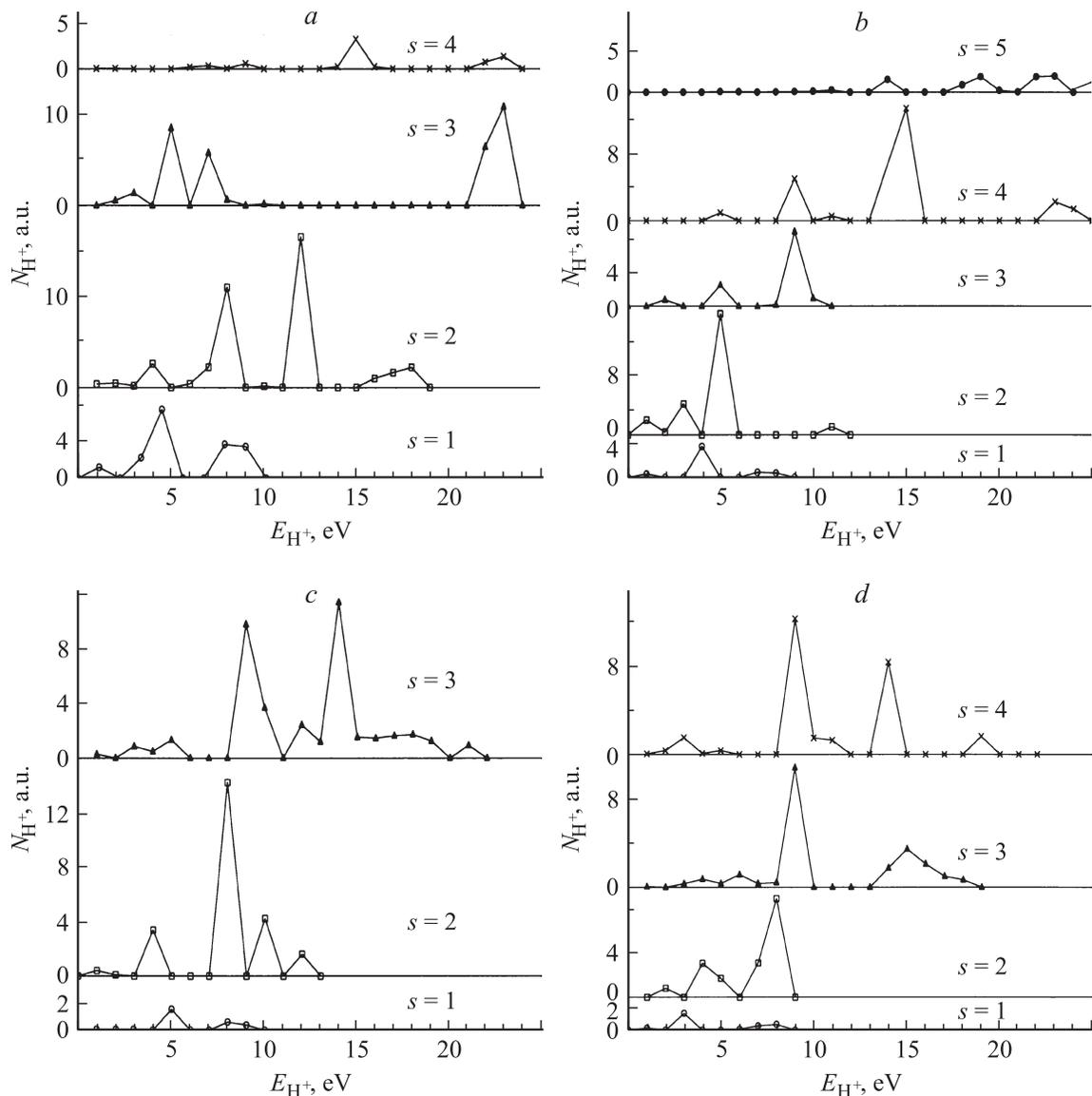


Рис. 4. Спектр кинетических энергий протонов, образовавшихся при фрагментации многозарядного молекулярного иона, образованного при захвате различного числа электронов многозарядным ионом аргона у молекулы: *a* — метан, *b* — пропан, *c* — *n*-бутан, *d* — изобутан.

с ассоциацией атомов и ионов водорода, отрывающихся от молекулярного иона. При более высокой степени ионизации молекул образование молекулярных ионов водорода не наблюдается. Это может быть объяснено тем, что при высокой зарядности промежуточного молекулярного иона процесс фрагментации идет быстрее, чем соответствующие мономолекулярные реакции.

Множественная ионизация молекул пропана и бутана, как, вероятно, и более тяжелых алканов, приводит к образованию углеродных кластеров C_n^+ , т. е. к процессам, когда в молекулярном ионе разрываются практически все связи С–Н. При этом, как следует из табл. 7, большая часть атомов водорода отлетает в ионизованном состоянии. Однако в то же время, как видно из времяпролетных спектров, в целости остаются фрагменты

или даже весь однократно заряженный углеродный остов молекулы [19,28].

б) Динамика разлета ионов-фрагментов

Все ионы-фрагменты, содержащие ядра углерода, как следует из анализа формы пиков во времяпролетных масс-спектрах, имеют кинетические энергии меньше 2 eV, а протоны имеют значительные кинетические энергии, зависящие от степени ионизации промежуточного молекулярного иона. Спектры кинетических энергий протонов, появляющихся при фрагментации молекулярных ионов, которые образуются при захвате различного числа электронов многозарядными ионами Ar^{6+} у молекул метана, пропана, бутана и изобутана, приведены на рис. 4.

Анализ формы пиков протонов во времяпролетных масс-спектрах с помощью описанной выше процедуры был выполнен в диапазоне значений энергии 1–24 eV с шагом 1 eV. Полученные спектры дают, по нашему мнению, качественную картину динамики диссоциации молекулярных ионов и позволяют выявить некоторые общие закономерности фрагментации молекулярных ионов простейших алканов.

Для всех исследованных молекул при захвате одного электрона в спектре протонов имеются три пика с наиболее вероятными значениями энергии ~ 1 , ~ 4 , ~ 8 eV. Подавляющая часть протонов относится в двум последним пикам. Пики ~ 4 и ~ 8 eV являются основными и в спектрах протонов, формирующихся при фрагментации молекулярных ионов, которые образуются при захвате двух электронов у молекул-мишеней. Наличие таких пиков и в случае захвата одного электрона дает основание для вывода о том, что их формирование в этом случае связано с процессом захвата одного электрона с дополнительной ионизацией, т.е. с фрагментацией промежуточных двухзарядных молекулярных ионов. Это подтверждается и совпадением формы пиков протонов в масс-спектрах, при захвате одного электрона ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} у всех исследованных молекул. При этом относительная вероятность процесса захвата с ионизацией мишени возрастает с ростом зарядности налетающего иона. Образование протонов при ионизации алканов электронным ударом также связано в основном с процессом двукратной ионизации [23].

Диссоциация двухзарядного иона метана экспериментально изучалась в серии работ (например [8,11,29]). В работе [11] были измерены спектры полных кинетических энергий для пары фрагментов $\text{CH}_3^+ + \text{H}^+$, образующихся при фрагментации иона CH_4^{2+} . Эти спектры при ионизации метана ионами Xe^{28+} представляют собой двугорбую структуру с длинным „хвостом“ в область высоких энергий. Положение максимумов пиков соответствует значениям энергии протонов ~ 4 и ~ 8 eV. С другой стороны, в той же работе [11] спектры кинетических энергий для этой пары ионов-фрагментов при двукратной ионизации молекулы метана ионами O^{7+} представляют собой один пик с максимумом ~ 5 eV. В работах [8,29] была получена средняя энергия протонов ~ 6 eV при фрагментации иона CH_4^{2+} также на два заряженных фрагмента. Таким образом, наши результаты удовлетворительно согласуются с имеющимися в литературе данными об энергии протонов, образующихся при фрагментации CH_4^{2+} .

Пространственные структуры всех рассматриваемых молекул алканов, включая и разветвленную молекулу изобутана, имеют приблизительно одинаковые характерные межатомные расстояния — атомы водорода отстоят от атомов углерода на расстояние примерно 2.06 а.е., а расстояние между соседними атомами водорода в молекуле метана и на концах углеродных цепочек других алканов составляет 3.36 а.е. (рис. 2). Количественные оценки показывают, что в случае кулоновского взаимодействия пик протонов с энергией порядка ~ 4 eV

мог бы быть связан с образованием пары протонов, находящихся на расстояниях, соответствующих геометрии нейтральных молекул. Однако результаты работы [8] показывают, что вероятность образования пары $\text{H}^+ + \text{H}^+$ при диссоциации иона CH_2^{2+} составляет примерно 1% от вероятности образования пар $\text{CH}_n^+ + \text{H}^+$ ($n = 0-3$). Следовательно, спектр энергий протонов (рис. 4, а, $s = 1, 2$) соответствует в основном последнему типу процессов.

При диссоциации ионов метана на два заряженных фрагмента $\text{C}^+ + \text{H}^+$, находящихся в исходном состоянии на расстоянии, соответствующем геометрии нейтральной молекулы, протон должен иметь кинетическую энергию 12.2 eV. Пики с примерно такими значениями энергии протонов наблюдаются при захвате двух электронов у молекулы метана (рис. 4, а, $s = 2$), пропана (рис. 4, б) и н-бутана (рис. 4, с). Пик с наиболее вероятной энергией ~ 16 eV, наблюдаемый в спектре протонов, образующихся также при захвате двух электронов у молекулы метана, может быть объяснен образованием двух протонов и тяжелого заряженного фрагмента $\text{CH}_n^+ + 2\text{H}^+$. Таким образом, при захвате налетающим ионом двух электронов у молекулы метана протоны с энергией ~ 16 eV возникают в результате процессов с дополнительной ионизацией. Этот вывод, по нашему мнению, подтверждается появлением протонов с такими энергиями при многократной ионизации пропана (рис. 4, б, $s = 4$) и бутана (рис. 4, с, $s = 3$ и рис. 4, д, $s = 3$ и $s = 4$).

Пики протонов с энергией 20–24 eV, наблюдающиеся при многократной ($s \geq 3$) ионизации молекул метана (рис. 4, а) и пропана (рис. 4, б) могут быть сформированы протонами, образующимися благодаря кулоновскому взаимодействию ионов-фрагментов в системе $3\text{H}^+ + \text{C}^+ + \text{H}$. При оценке кинетической энергии протонов следует иметь в виду, что в случае захвата трех и более электронов из молекул бутана возможно образование свободных протонов из атомов, расположенных в различных участках углеродной цепи в молекулярном ионе. Эти протоны по причине значительной удаленности друг от друга могут давать вклад в область меньших кинетических энергий, чем при разлете ближайших друг к другу протонов.

Заключение

Проведенные исследования показали, что, как следует ожидать, фрагментация молекулярных ионов алканов существенно зависит от степени их ионизации, т.е. от числа электронов, удаленных из молекулы. Уже однозарядные ионы исследованных молекул с высокой вероятностью распадаются на тяжелый заряженный фрагмент и один или несколько нейтральных фрагментов. С увеличением заряда образующихся молекулярных ионов растет и доля процессов, связанных с диссоциацией и образованием нескольких ионов-фрагментов. Сечения процессов фрагментации, как правило, уменьшаются с ростом энергии, необходимой для осуществления

процесса. Дополнительными факторами, влияющими на распределение процессов диссоциации по величинам их сечений, являются мономолекулярные реакции, приводящие к ассоциации частиц-фрагментов, которые не имели прямой межатомной связи в исходном молекулярном ионе, и наличие потенциальных барьеров на пути реакции. Роль этих эффектов возрастает с ростом числа атомов в исходной молекуле алкана (от метана к бутану).

Что касается динамики процесса диссоциации, то при высокой степени ионизации молекулы процесс фрагментации молекулярного иона происходит с образованием энергичных протонов и ионов углерода или углеродных кластеров вплоть до однократно заряженных углеродных остовов молекул. В случае образования нескольких заряженных фрагментов потенциальная энергия электростатического взаимодействия преобразуется в их кинетические энергии. Самые легкие из фрагментов — протоны — приобретают наибольшие значения энергии, достигающие ~ 25 eV. Энергии протонов, установленные в эксперименте, при высокой степени ионизации молекулы согласуются с результатами расчетов для кулоновского взаимодействия свободных протонов и ионов $C_kH_n^+$ в случае их разлета из начального пространственного расположения, которое занимают соответствующие атомы в нейтральной молекуле.

Список литературы

- [1] *Wolkoff P., Holmes J.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1978. Vol. 100. P. 7346.
- [2] *McAdoo D.J., Olivella S., Solé A.* // J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. P. 10 798.
- [3] *Scully S.W.J., Senthil V., Wyer J.A., Shah M.B., Montenegro E.C., Kimura M., Tawara H.* // Phys. Rev. A. 2005. Vol. 72. P. 030 701(R).
- [4] *Osipov T., Cocke C.L., Prior M.H., Landers A., Weber Th., Jagutzki O., Schmidt L., Schmidt-Böcking H., Dörner R.* // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. P. 233 002.
- [5] *Saito N., Nagoshi M., Machida M., Koyano I., De Fanis A., Ueda K.* // Chem. Phys. Lett. 2004. Vol. 393. P. 295.
- [6] *Osipov T., Rescigno T.N., Weber T., Miyabe S., Jahnke T., Alnaser A.S., Hertlein M.P., Jagutzki O., Schmidt L.Ph.H., Schöffler M., Foucar L., Schössler S., Havermeier T., Odenweller M., Voss S., Feinberg B., Landers A.L., Prior M.H., Dörner R., Cocke C.L., Belkacem A.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2008. Vol. 41. P. 091 001.
- [7] *Ulrich J., Moshhammer R., Dorn A., Dörner R., Schmidt L.Ph.H., Schmidt-Böcking H.* // Rep. Prog. Phys. 2003. Vol. 66. P. 1463.
- [8] *Ben-Itzhak I., Carnes K.D., Ginther S.G., Johnson D.T., Norris P.J., Weaver O.L.* // Phys. Rev. A. 1993. Vol. 47. P. 3748.
- [9] *Ben-Itzhak I., Carnes K.D., Johnson D.T., Norris P.J., Weaver O.L.* // Phys. Rev. A. 1994. Vol. 49. P. 881.
- [10] *Werner U., Siegmann B., Lebius H., Huber B., Lutz H.O.* // Nucl. Instr. Meth. B. 2003. Vol. 205. P. 639.
- [11] *Siegmann B., Werner U., Mann R.* Nucl. Instrum. Meth. B. 2005. Vol. 233. P. 182.
- [12] *Veshapidze G., Nomura M., Nishide T., Rajgara F.A., Shiromaru H., Achiba Y., Kobayashi N.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004. Vol. 37. P. 2969.
- [13] *De Vries J., Hoekstra R., Morgenstern R., Schlathöller T.* // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 91. P. 053 401.
- [14] *Okino T., Furukawa Y., Liu P., Ichikawa T., Itakura R., Hoshina K., Yamanouchi K., Nakano H.* // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 423. P. 220.
- [15] *De S., Rajput J., Roy A., Ghosh P.N., Safvan C.P.* // Phys. Rev. A. 2008. Vol. 77. P. 022 708.
- [16] *Chen J., Ma R., Li X., Ren H., Yang H., Gong Q.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004. Vol. 37. P. 2501.
- [17] *Hoshina K., Furukawa Y., Okino T., Yamanouchi K.* // J. Chem. Phys. 2008. Vol. 129. P. 104 302.
- [18] *Afrosimov V.V., Basalaev A.A., Fastrup B., Horsdal-Pedersen E., Panov M.N., Tulub A.V., Yakovlev D.S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2003. Vol. 36. P. 1991.
- [19] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Березовская Е.А., Панов М.Н., Смирнов О.В., Тулуб А.В.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 16.
- [20] *McCulloh K.E.* // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48. 2090.
- [21] *Becker J., Beckord K., Werner U., Lutz H.O.* // Nucl. Instr. Meth. A. 1994. Vol. 337. P. 409.
- [22] *Афросимов В.В., Баранова Л.А., Басалаев А.А., Панов М.Н.* // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33. Вып. 23. С. 66.
- [23] *Wang P., Vidal C.R.* // Chem. Phys. 2002. Vol. 280. P. 309.
- [24] *Olivella S., Solé A., McAdoo D.J.* // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 9368.
- [25] *NIST Chemistry WebBook* <<http://webbook.nist.gov/chemistry/>>.
- [26] *Fiegele T., Hanel G., Torres I., Leziuz M., Märk T.D.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2000. Vol. 33. P. 4263.
- [27] *Tulub A.V., Simon K.V.* // J. Struct. Chem. 2007. Vol. 48 Suppl. P. S79.
- [28] *Fura A., Turecek F., McLafferty F.W.* // Int. J. Mass Spectrometry. 2002. Vol. 217. P. 81.
- [29] *Fournier P.G., Fournier J., Salama F., Richardson P.J., Eland J.H.D.* // J. Chem. Phys. 1985. Vol. 83. P. 241.