

## ЙОНІЗАЦІЯ МОЛЕКУЛИ МЕТАНУ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

М. І. Микита, А. М. Завілопуло, О. Б. Шпеник  
*Інститут електронної фізики Національної академії наук України,  
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017, Україна*  
(Отримано 2 липня 2012 р.; в остаточному вигляді — 16 листопада 2012 р.)

У статті подано результати дослідження дисоціативної йонізації молекули метану електронним ударом. Експеримент виконано на установці з монопольним мас-спектрометром. Проаналізовано найбільш імовірні шляхи фрагментації молекул метану під дією повільних електронів. В інтервалі енергій 6–90 еВ виміряно ефективність утворення молекулярного і фрагментних йонів молекули метану. З енергетичних залежностей перерізу йонізації методом найменших квадратів із використанням алгоритму Левенберга–Марквардта визначено енергії появи відповідних йонів.

**Ключові слова:** йонізація електронним ударом, дисоціативна йонізація, енергія появи, метан.

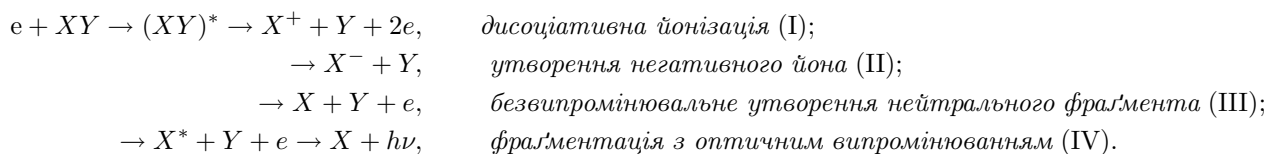
PACS number(s): 34.80.Gs

### I. ВСТУП

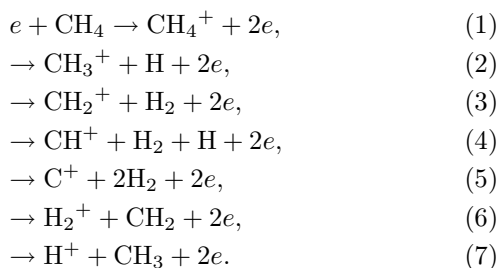
Процеси збудження, фрагментації та йонізації молекули метану ( $\text{CH}_4$ ) електронним ударом викликають певне зацікавлення науковців, передусім через широке прикладне значення цієї молекули в побуті і промисловості. Тому існує потреба в достовірних даних з електронної йонізації молекул малих вуглеводнів. Крім того, значний інтерес викликають процеси, які відбуваються при взаємодії електронів низьких енергій із молекулою метану, та подальша поведінка йонів-фрагментів. Серед елементарних процесів найважливішими є канали фрагментації, а саме, утворення заряджених і нейтральних фрагментів мо-

лекули при зіткненнях з електронами. Це пов'язано насамперед з тим, що електронний удар, на відміну від фотонного, при якому існує обмеження за правилами дипольної взаємодії, може збуджувати проміжні стани молекули, призводячи її до розпаду, тобто фрагментації. Основний механізм утворення молекулярних йонів і радикалів на сьогодні реалізований у багатьох сферах промислового використання реакцій, у тому числі в галузі космічних й атмосферних досліджень [1–3].

Як відомо [4], фрагментація молекули  $\text{XY}$  при взаємодії з електронами може відбуватися одним із чотирьох шляхів:



У випадку взаємодії електронів низьких енергій з молекулою метану дисоціативна йонізація (процес (I)) молекули відбувається за такими реакціями:



Насправді, кількість таких реакцій може бути більшою, оскільки фрагменти можуть утворюватись як в

основному, так і в збудженому станах.

У роботах, які стосуються досліджень дисоціативної йонізації метану, основну увагу приділено процесам (1)–(4), тоді як процеси (5)–(7) висвітлено дещо менше і практично відсутні дослідження, які стосуються утворення двозарядних йонів унаслідок йонізації електронним ударом молекули метану.

Тому основною метою цієї роботи було докладно дослідити процеси утворення молекулярних фрагментів унаслідок дисоціативної йонізації молекули метану. В ході досліджень ми вперше отримали криві ефективності утворення двозарядних йонів молекули метану електронним ударом.

## II. ЕКСПЕРИМЕНТ

Роботу виконано на експериментальній установці з використанням модернізованого монопольного мас-спектрометра, докладний опис якої подано в [5], тому лише коротко зупинимося на основних моментах методики досліджень. Як аналітичний прилад були використані два типи мас-аналізаторів йонів: квадрупольний мас-спектрометр типу MS 7303 і монопольний — типу MX 7304A з модернізованим джерелом йонів, яке працює в режимі стабілізації електронного струму й дає змогу отримувати пучки електронів регульованої енергії в діапазоні 5–90 еВ при струмах близько 0.03–0.3 мА і неоднорідності за енергіями не гірше  $\Delta E = 250$  меВ. Пучок молекул метану формувався багатоканальним джерелом ефузійного типу, яке в ділянці взаємодії з пучком електронів забезпечувало концентрацію молекул у межах  $10^{10} - 10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Калібрування шкали мас здійснювалося за допомогою мас-спектрів ізотопів Ag і Xe, а шкали енергій електронів — за початковою ділянкою функції йонізації атома Kr. Експеримент проводили в режимі багаторазового накопичення корисного сигналу. Він складався з двох частин: у першій — вимірювали мас-спектри, у другій — досліджували енергетичні залежності відносних перерізів дисоціативної йонізації в діапазоні енергій йонізуючих електронів від 5 до 60 еВ.

Особливу увагу приділено визначенню енергії йонізації цієї сполуки. Відомо, що така задача є досить складною, і для її розв'язання існують два основних методи: фотойонізація та йонізація електронним ударом. Другий метод є універсальнішим, оскільки може використовуватися як для вивчення процесу йонізації материнської молекули, так і фрагментів, що утворилися через оптично заборонені проміжні стани. Метод фотойонізації має суттєві обмеження при дослідженні

процесів дисоціативної йонізації. В основі електронної йонізації лежить визначення за енергетичною залежністю перерізу йонізації точки, починаючи з якої переріз стає відмінним від нуля. Як відомо, ефективність йонізації в припороговій області досить мала й залежність виходу йонів від енергії бомбардуючих електронів описується законом Ванье, тому на точність визначення цієї енергії впливає: швидкість зростання перерізу від енергії бомбардуючих електронів, моноенергетичність електронного пучка й точність калібрування шкали енергій. Для мінімізації впливу цих факторів до вимірюваної енергетичної залежності застосовують спеціальну процедуру апроксимації [6], яка ґрунтується на пороговому законі йонізації Ванье.

## III. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Молекула метану, маючи тетраедральну структуру, належить до групи  $T_d$  і, як показує молекулярно-орбітальна теорія, вісім валентних електронів повністю заповнюють симетричну орбіталь класу  $A$  і три вироджені орбіталі класу  $T_2$ . Інші два електрони перебувають на орбіталі класу  $A_1$ , яка, по суті, є  $1s$ -орбітальною атома вуглецю. Таким чином, електронну структуру молекули метану можна записати в такому вигляді:

$$(1s)^2[sa_1]^2[pt_2]^6, {}^1A_1,$$

де орбіталі записані за порядком спадання енергії йонізації. Отже, перший потенціал йонізації дорівнюватиме енергії, яка потрібна для видалення електрона з трикратно виродженої  $[pt_2]$  орбіталі. Електрони з такою енергією при зіткненні з молекулою метану утворюють йон  $CH_4^+$  в основному  ${}^2T_2$  електронному стані.

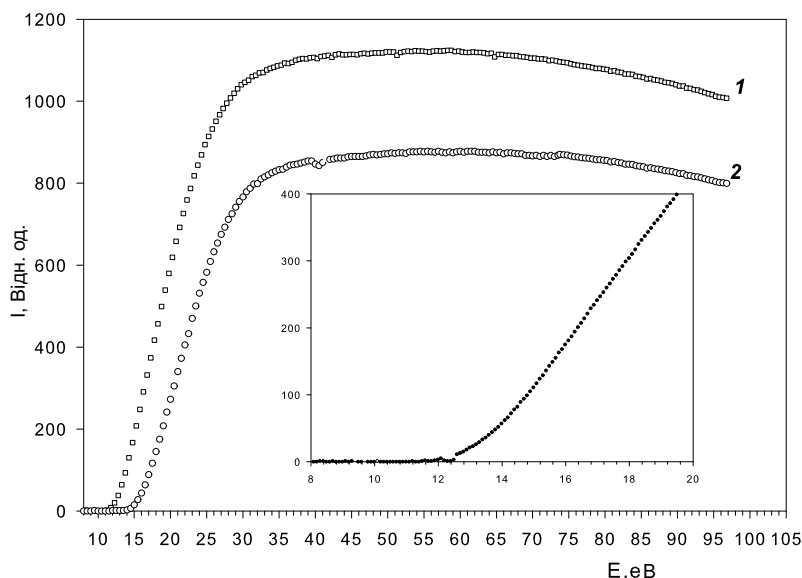
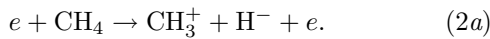


Рис. 1. Енергетичні залежності виходу йонів:  $CH_4^+$  — **1**,  $CH_3^+$  — **2**, на вставці — порогова ділянка енергетичної залежності для  $CH_4^+$ .

Молекулярний йон ( $\text{CH}_4^+$ ). За нашими розрахунками, отриманими з кривої ефективності йонізації для молекулярного йона молекули метану (див. рис. 1), поріг йонізації становить  $12.62 \pm 0.25$  еВ. Порогова ділянка функції йонізації молекули  $\text{CH}_4$  (вставка на рис. 1) відображає, в основному, експоненціальне зростання від порога до приблизно 13.9 еВ, за якою крива поступово стає лінійною. Це свідчить про те, що відбувається тільки прямий процес йонізації.

Фрагментний йон  $\text{CH}_3^+$  ( $m/z = 15$ ). Поведінка кривої ефективності йонізації утворення йона  $\text{CH}_3^+$  (рис. 1, крива 2) в загальних рисах повторює хід кривої для  $\text{CH}_4^+$ . Виміряна енергія появи йона  $\text{CH}_3^+$  становить  $14.35 \pm 0.25$  еВ. Із цього можна припустити, що утворення цього йонного фрагмента може відбуватися, в основному, за реакцією (2). Хоча існують роботи, наприклад [7], у яких детально проаналізовано порогові ділянки кривих, отримані методом фотонної йонізації, де спостерігався невеличкий пік до енергії появи позитивного йона, який інтерпретували як утворення йонної пари за реакцією



Оскільки відносна інтенсивність цього процесу є досить малою і в наших дослідженнях ми не можемо реєструвати від'ємні йони, тому однозначну відповідь на питання, який з виявлених процесів є домінантним, ми дати не можемо.

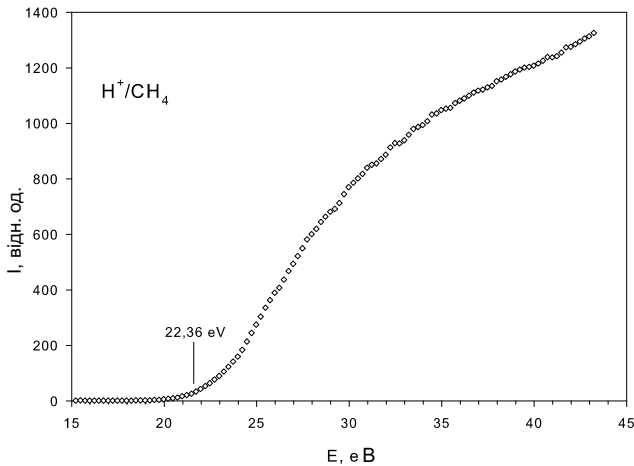
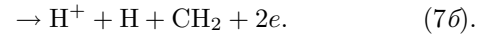
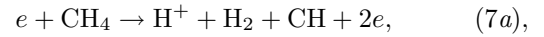


Рис. 2. Енергетична залежність виходу йона  $\text{H}^+$ .

Фрагментний йон  $\text{H}^+$  ( $m/z = 1$ ). За даними роботи [8], кінетична енергія йона  $\text{H}^+$ , утвореного внаслідок дисоціативної йонізації електронним ударом молекули  $\text{CH}_4$ , перебуває в межах від 1.6 до 6.4 еВ для електронів з енергіями від 35 до 300 еВ. Із закону збереження імпульсу й унаслідок малої маси йонів  $\text{H}^+$  випливає, що більшість протонів утворюються з досить великими швидкостями. Ці фактори вносять певні складності при реєстрації повної кількості протонів в експерименті. Як результат, існує тільки невелика кількість робіт, у яких досліджували процеси утворення йонів  $\text{H}^+$  унаслідок дисоціативної йонізації

електронним ударом молекул метану. Серед наявних праць помітна значна розбіжність у перерізах утворення і енергіях появи протонів. Існує три можливі шляхи утворення йона  $\text{H}^+$ , один із них — це реакція (7), а також



За термохімічними даними [9] порогові реакцій (7), (7a) і (7b) становлять відповідно 18.08, 22.67 та 22.81 еВ. У наявних роботах [8–12], які досліджували утворення  $\text{H}^+$  за допомогою дисоціативної йонізації молекули метану, є різні версії стосовно того, з якого електронного стану утворюється  $\text{H}^+$ . Так у роботі [10] при йонізації молекули метану повільними електронами йон  $\text{H}^+$  утворюється з основного стану молекулярного йона  $\text{CH}_4^+$  ( $2a_1$ )<sup>-1</sup>, і поріг його появи становить  $21.3 \pm 0.3$  еВ. Автори роботи [11] стверджують, що, згідно з даними фотойонізації, цей йон утворюється при автойонізації ( $2a_1$ )<sup>-1</sup>( $npt_2$ )<sup>1</sup> рідбергівських станів із порогом 21.6 еВ. У нашій праці енергія появи йона  $\text{H}^+$  (рис. 2) становить  $22.26 \pm 0.25$  еВ. Це значення є близьким до отриманого в роботі [12] методом порогових фотойонних і фотоелектронних вимірювань і становить 22.14 еВ.

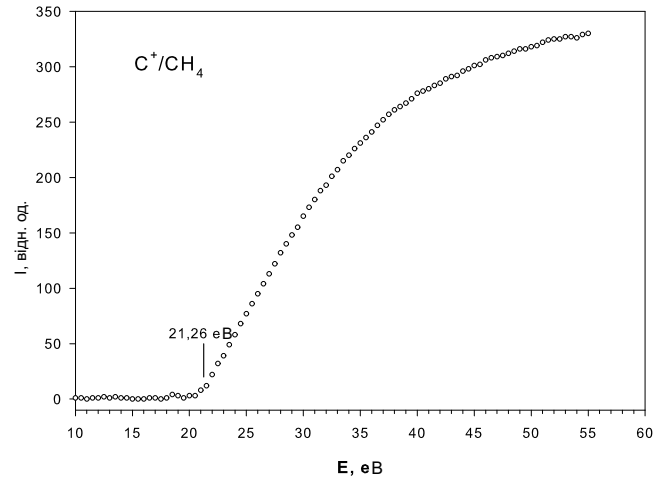
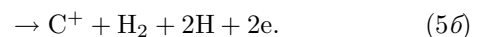
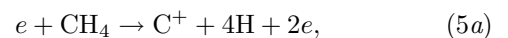


Рис. 3. Енергетична залежність виходу йона  $\text{C}^+$ .

Фрагментний йон  $\text{C}^+$  ( $m/z = 12$ ). На рис. 3 представлена енергетична залежність виходу йонів  $\text{C}^+$ , утворення яких може відбуватися як за реакцією (5), так і за наступними реакціями:



Отримана енергія появи цього йона становить  $21.23 \pm 0.25$  еВ. Вона дещо більша, ніж наведена в роботі

[13]. Це, можливо, свідчить про те, що процес (5) не домінує при утворенні цього йона. Вище від енергії 25 еВ спостерігаємо лінійне монотонне зростання цієї кривої.

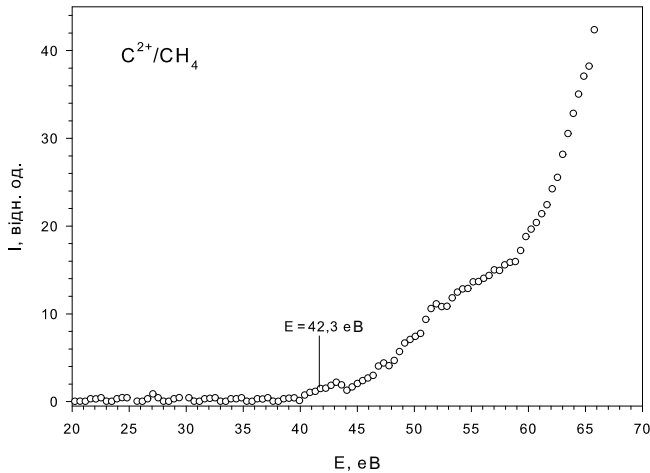
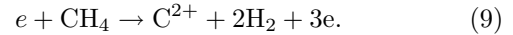


Рис. 4. Енергетична залежність виходу йона  $C^{2+}$ .

Фрагментний йон  $C^{2+}$  ( $m/z = 6$ ). Важливим моментом мас-спектрометричних досліджень є вивчення утворення двозарядних йонів молекули. Через надзвичайно низьку інтенсивність і нестабільність цих йонів процес їх детектування й інтерпретація отриманих даних викликає деякі труднощі. Однак нам вдалося одержати масові піки й залежності ефективності йонізації для двозарядних молекулярного і фрагментних йонів молекули метану, а саме:  $C^{2+}$ ,  $CH_2^+$  і  $CH_4^+$ . Такі йони, крім йона  $C^{2+}$ , який спостерігали і в роботі [13], для молекули метану з використанням

мас-спектрометричних вимірювань ми виявили вперше. На рисунку 4 зображена крива ефективності йонізації утворення йона  $C^{2+}$ , механізм утворення якого можна показати у вигляді реакції



Як видно з рисунка, процес утворення фрагментного двозарядного йона  $C^{2+}$  досить складний і має поеташний характер, про що свідчить зміна нахилу кривої ефективності йонізації в області від 45 до 65 еВ. Така поведінка цієї залежності може бути зумовлена включенням додаткових каналів утворення йона  $C^{2+}$ . Отримана енергія появи для йона  $C^{2+}$  становить  $42.30 \pm 0.25$  еВ і добре узгоджується з одержаною в роботі [13].

#### IV. ВИСНОВКИ

Ми за допомогою мас-спектрометричних методів дослідили процеси як прямої, так і дисоціативної йонізації молекули метану низькоенергетичними електронами. Отримано енергетичні залежності ефективності йонізації для молекулярного і фрагментних йонів молекули, з яких екстраполяцією експериментально отриманих кривих методом найменших квадратів визначено енергії появи йонів  $CH_4^+$ ,  $CH_3^+$ ,  $C^+$ ,  $H^+$  та  $C^{2+}$ . Уперше досліджено процеси йонізації з утворенням основного і фрагментних двозарядних йонів молекули метану. Отримана енергія появи для йона  $C^{2+}$  становить  $42.30 \pm 0.25$  еВ, для  $CH_4^+$  —  $12.62 \pm 0.25$  еВ, для  $CH_3^+$  —  $14.35 \pm 0.25$  еВ, для  $C^+$  —  $21.23 \pm 0.25$  еВ і для  $H^+$  —  $22.26 \pm 0.25$  еВ.

[1] M. D. Ward, S. J. King, S. D. Price, *J. Chem. Phys.* **134**, 024308 (2011).  
 [2] F. G. Celi, P. E. Pehrsson, H.-T. Wang, J. E. Butler, *Appl. Phys. Lett.* **52**, 2043 (1988).  
 [3] Y. Hirose, Y. Terasawa, *Jpn J. Appl. Phys.* **25**, L519 (1986).  
 [4] E. Illenberger, J. Momigny, *Gaseous Molecular Ions: An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization* (Darmstadt, Steinkopf-Verlag, 1992).  
 [5] А. Н. Завилопуло, А. С. Агафонова, А. В. Снегурский, *Журн. теор. физ.* **18**, 27 (2010).  
 [6] M. Stano, S. Matejčík, J. D. Skalny, T. D. Mark, *J. Phys.*

*B* **36**, 261 (2003).  
 [7] W. A. Chupka, *J. Chem. Phys.* **48**, 2337 (1968).  
 [8] K. Gluch *et al.*, *Int. J. Mass. Spectrom.* **228**, 307 (2003).  
 [9] B. Ruscic *et al.*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 573 (2005).  
 [10] J. Appell, C. Kubach, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 486 (1971).  
 [11] C. J. Latimer, R. A. Mackie, A. M. Sands, N. Kouchi, K. F. Dunn, *J. Phys. B* **32**, 2667 (1999).  
 [12] K. Furuya, K. Kimura, Y. Sakai, T. Takayangi, N. Yonekura, *J. Chem. Phys.* **101**, 2720 (1994).  
 [13] P. Plessis, P. Marmet, R. Dutil, *J. Phys. B* **16**, 1283 (1983).

**ELECTRON IMPACT IONIZATION OF THE METHANE MOLECULE**

M. I. Mykyta, A. N. Zaviropulo, O. B. Shpenik  
*Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine,  
21, Universytetska St., Uzhgorod, UA-88017, Ukraine*

The results of studying a dissociative ionization of the methane molecule by the electron impact are presented. The experiment was performed using the monopole mass spectrometer-based apparatus. The most likely pathways of the methane molecule fragmentation under a slow electron impact were analyzed. The efficiencies of creation of the molecular and ion fragments of the methane molecule were measured within the electron energy range of 6–90 eV. The appearance energies for relevant ions were determined from the experimental energy dependencies of ionization cross-sections using the least-squares approximation by means of the Levenberg-Marquardt algorithm.