

ДИСОЦІАТИВНА ІОНІЗАЦІЯ БАГАТОАТОМНИХ МОЛЕКУЛ ЕЛЕКТРОНАМИ

А.М. Завілопуло, О.Б. Шпеник

Інститут електронної фізики НАН України

У роботі розглянуто особливості дисоціативної іонізації молекул електронним ударом. Експерименти виконано мас-спектрометричним методом з використанням монопольного мас-спектрометра. Зроблено детальний аналіз мас-спектрів молекул N_2 , O_2 , H_2O , CO_2 , спиртів, толуолу та глюкози. Досліджено порогові особливості однократної та дисоціативної іонізації та основні закономірності перебігу процесів взаємодії повільних електронів з багатоатомними молекулами, що супроводжуються виходом іонізованих фрагментів молекул, для яких визначено порогові енергії їх появи при дисоціативній іонізації.

ВСТУП

У проблемній лабораторії фізики електронних зіткнень Ужгородського державного університету експериментальні дослідження процесів іонізації були розпочаті професором І.С. Алексахініним [1–2]. Уже в перших роботах на функціях іонізації було знайдено цікаві особливості, а виміряні абсолютні ефективні перерізи іонізації атомів літію мали безпосереднє практичне значення.

У наш час дуже актуальним є вивчення процесів іонізації складних молекул, які відіграють важливу роль у різних галузях науки і техніки. Особливої актуальності проблема дослідження молекулярних об'єктів набула у останні десятиріччя у зв'язку з нагальними потребами сучасної молекулярної фізики та її прикладних застосувань, таких як генна інженерія, екологія, нанотехнологія. Бурхливий розвиток комп'ютерної техніки, молекулярної біології, фармакології, радіаційної медицини, енергозберігаючих технологій постійно потребує нової інформації з фундаментальних характеристик елементарних реакцій взаємодії молекулярних об'єктів з зарядженими частинками та іонізуючим випромінюванням. Це, у свою чергу, вимагає постановки і здійснення ґрунтовних систематичних наукових досліджень, присвячених аналізу перебігу реакцій взаємодії елементарних частинок зі складними молекулярними системами, продуктом яких є складові вихідних

об'єктів, що знаходяться у іонізованому стані.

Метою даної роботи було вивчення основних закономірностей перебігу процесів взаємодії повільних електронів контрольованої енергії зі складними багатоатомними молекулами, що супроводжуються виходом іонізованих фрагментів молекул. Дослідження порогових особливостей однократної та дисоціативної іонізації багатоатомних молекул мають суттєвий інтерес, у першу чергу, з точки зору визначення ролі первинної дисипації енергії при взаємодії електронів з молекулами. Справа в тому, що в області порогових енергій проявляються всі аспекти атомної структури, а ефективність порогових процесів визначає подальший шлях розвитку реакції. Точне знання порогової енергії появи фрагментів дисоціації дозволяє відрізнити атоми або молекули з рівним відношенням маси до заряду (m/z), наприклад, CO від N_2 або N_2O від CO_2 . Об'єктами наших досліджень були молекули азоту, кисню, окису вуглецю, води, етанолу, метанолу та бутанолу-1, толуолу та глюкози. Такий вибір молекул дозволив відслідкувати певні закономірності поведінки характеристик взаємодії електронів з молекулами від відносно простих до більш складних молекул. Молекула бутанолу є найбільш складною серед вивчених нами спиртів, а глюкоза (моносахарид,

одна із восьми ізомерних альдогексоз) є дуже розповсюдженим вуглеводнем, тому актуальність визначення їх характеристик не потребує особливих аргументів.

У випадку складних молекул вуглеводнів можна виділити два основні механізми процесу фрагментації, які являють собою незалежну пару конкуруючих реакцій. Це, по-перше, розрив водневих зв'язків вихідної молекули та, по-друге, порушення структурних зв'язків її скелетного остову. При цьому внаслідок взаємодії з іонізуючим електроном відбувається збудження вихідної молекули. Якщо ж енергія первинного електрона достатня для електронного збудження молекулярного іона, то може відбутися внутрішній перехід молекули з електронно-збудженого стану у коливально-збуджений основний стан молекулярного іона з наступним його розвалом і утворенням фрагментів. Ці фрагменти можуть бути як нейтральними атомами, молекулами та радикалами у збуджених або основних станах, так і іонами (не виключаючи можливість їх утворення у відповідних збуджених станах). Форми кривих виходу іонних фрагментів у пороговій області енергій можуть досить адекватно описуватися у рамках квазірівноважної теорії [3-4], яка враховує вказані вище конкуруючі канали розвалу. Однак, при цьому слід ввести додаткове припущення, що автоіонізаційним механізмом дисоціації вихідної молекули можна знехтувати. Крім того, така модель фрагментації повинна враховувати досить значні кінетичні зсуви порогів утворення іонних фрагментів, пов'язані з кінцевим часом знаходження іонів у області їх утворення. Не можна також не враховувати і можливість безвипромінювального переходу збудженої молекули на розлітні терми внаслідок процесу предисоціації.

Таким чином, практично єдиним джерелом надійної інформації про утворення фрагментів реакції дисоціативної іонізації складних багатоатомних молекул при взаємодії з повільними електронами залишаються експерименти, у яких вивчаються

як загальні характеристики реакцій виходу іонних фрагментів (енергетичні залежності перерізів дисоціативної іонізації, коефіцієнти гілкування тощо), так і їх кількісні характеристики, зокрема енергетичні параметри утворених іонів-фрагментів, абсолютні пороги їх появи.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Серед широкого класу технічних та методичних засобів реалізації поставленої мети метод мас-спектрометрії займає чільне місце. Основними перевагами цього методу є: висока роздільна здатність за масами, хороша чутливість систем реєстрації іонізованих продуктів і можливість роботи з об'єктами досліджень як у газовій і твердій фазах, так і з рідинами. У останні декілька десятиріч техніка мас-спектрометрії зазнала ключових технологічних змін, що дозволяє застосовувати її для дослідження структурних компонент навіть живої матерії – білків, пептидів, ДНК, РНК.

Принцип дії мас-спектрометра ґрунтується на визначенні типу частинок (атомів або молекул) за відношенням їх заряду до маси - z/m . Іони при цьому утворюються шляхом відривання (позитивні іони) від нейтральної частинки або ж приєднання до неї (негативні іони) принаймні одного електрона. Іони спрямовуються у аналізатор мас, де і відбувається їх розділення за величиною z/m з наступною реєстрацією їх кількості. Отриманий таким чином мас-спектр несе у собі важливу інформацію не тільки про кількісний і якісний склад вихідної молекули, але і про її структуру. Інформація про структурні особливості надзвичайно важлива з точки зору оцінки механізмів взаємодії молекул з зарядженими частинками (зокрема, електронами або іонами). Подальший розвиток іонізаційної техніки призвів до виникнення принципово нових методів іонізації складних молекул – MALDI (іонізація у полі лазера), ESI (електророзпилювання) та APCI (хімічна іонізація), які дозволяють

уникати недоліків традиційних методик і використовуються у найбільш сучасних методах мас-спектрометричних досліджень.

Таким чином, основою методу мас-спектрометрії є іонізація, тобто виникнення іонів у залежності від енергії і типу бомбардуючої частинки (фотон, електрон, іон, нейтральна частинка). Загальна умова протікання реакції іонізації полягає в тому, що у разі, коли кінетична енергія бомбардуючих частинок є вищою від деякої критичної величини, яка носить назву порогової енергії іонізації E_i , певна частка молекул мішені може іонізуватися. При цьому з подальшим ростом енергії іонізуючих частинок механізм перебігу реакції суттєво ускладнюється. Якщо це дозволено енергетичним балансом реакції, утворені іонізовані молекули можуть розвалюватися через канал дисоціації, результатом чого є вихід продуктів реакції різного ступеню складності.

С точки зору класичної механіки формула для опису перерізу однократної іонізації молекул електронним ударом σ (рівняння Томсона) має такий вигляд [3]:

$$\sigma = \sum_n 4\pi a_0^2 \xi_n \left(\frac{E_i^H}{E_{in}}\right)^2 \frac{u-1}{u^2},$$

тут a_0 – радіус Бора, ξ_n – кількість електронів на n -ій підоболонці, E_{in} – енергія іонізації n -ї підоболонки, E_i^H – енергія іонізації атома водню, E_i – енергія іонізуючих електронів, а $u = E_i / E_{in}$.

Як і більшість класичних наближень, формула Томсона має цілий ряд недоліків опису поведінки перерізу іонізації. Помітний прогрес у цьому описі був пов'язаний з застосуванням формули Гризінського [4] у припущенні неперервного розподілу атомних електронів за швидкостями, яка дає такий вираз для перерізу σ :

$$\sigma = \sum_n 4\pi a_0^2 \xi_n \left(\frac{E_i^H}{E_{in}}\right)^2 \frac{1}{u} \left(\frac{u-1}{u+1}\right)^{3/2} \cdot \left\{1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2u}\right) \ln[2,7 + (u-1)^{1/2}]\right\}.$$

Пізніше підхід Гризінського був розвинутий для випадку багатоатомних молекул шляхом застосування так званого правила адитивності [4], згідно з яким переріз іонізації багатоатомної молекули можна вва-

жати сумою перерізів іонізації атомів, які входять у неї:

$$\sigma = \sum_n g_{nl} \pi r_{nl}^2 \xi_{nl} \left(\frac{E_i^H}{E_{in}}\right)^2 \frac{1}{u} \left(\frac{u-1}{u+1}\right)^{3/2} \cdot \left\{1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2u}\right) \ln[2,7 + (u-1)^{1/2}]\right\}.$$

Тут r_{nl} – середньоквадратичний радіус оболонки nl , а g_{nl} – фактори зважування. Ця формула була успішно застосована для опису поведінки перерізів однократної іонізації багатоатомних молекул. Однак, у ряді робіт (див., наприклад, [5]) наголошувалося, що у випадку іонізації молекулярних радикалів адитивне правило може порушуватися, і, часом, – суттєво. Що ж стосується реакцій фрагментації вихідних молекул внаслідок дисоціативної іонізації, опис поведінки перерізу та, отже, аналіз механізмів виходу іонізованих фрагментів у цьому випадку суттєво ускладнюється.

Особливістю запропонованої нами методики з використанням монополярного мас-спектрометра є можливість отримання в ідентичних експериментальних умовах мас-спектру досліджуваної речовини, функції іонізації молекул і функції дисоціативної іонізації молекулярних фрагментів.

Для розшифровки мас-спектрів калібрування шкали мас проводилася за ізотопами ^{40}Ar і ^{84}Kr , а власне мас-спектри були отримані шляхом автоматичного віднімання з інтегрального сигналу фону від залишкового газу.

Однією з задач даної роботи було визначення енергій появи (E_{ap}) іонів фрагментів. Тому особливу увагу було приділено калібруванню шкали енергій електронів. Ця проблема – одна з найбільш складних і актуальних у сучасній мас-спектрометрії. Зауважимо, що до невизначеності істинної енергії електронів в області зіткнень призводить вплив контактної різниці потенціалів та нееквіпотенціальності області утворення іонів. Таким чином, точність визначення потенціалів появи іонів і іонізації фрагментів залежить від точності калібрування абсолютної шкали. Цю проблему можна вирішити методом прив'язки початкової ділянки енергетичної залежності виходу іонів (функції іонізації) до відомого порогу іонізації [6]. В якості еталонів нами вибиралися і вимі-

рювалися початкові ділянки функції іонізації атомів Ag і Kr електронним ударом. Про коректність і працездатність такої методики вимірів можна судити по нашому контрольному експерименту, докладно описаному в [7]. Це дозволило визначити шкалу енергій електронів з точністю не гірше $\pm 0,25$ еВ. Процедура калібрування повторювалася неодноразово (4-5 разів) протягом кожного циклу вимірів.

Схема експериментальної установки для дослідження однократної та дисоціативної іонізації складних молекул електронним ударом представлена на рис. 1. У якості аналітичного приладу було використано монопольний мас-спектрометр

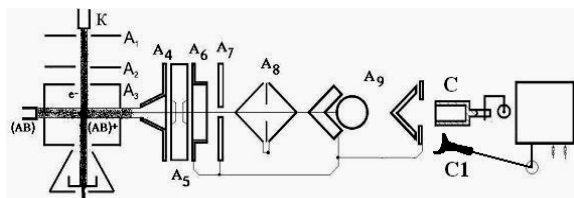


Рис.1 Схема експерименту. **К** – катод, **A8** – відбиваючий електрод, **A1 – A4** – електроди електронно-оптичної системи, **A9** – мас-аналізатор, **С** – циліндр Фарадея, **A5 - A7** – іонно-оптична система, **С1** – вторинний електронний помножувач (ВЕР).

типу МХ-7304А (ММС) [9]. При великих струмах бомбардуючих електронів корисний сигнал знімають з колектора – циліндра Фарадея, у цьому випадку не має дискримінації мас, яка пов'язана з ВЕР (див. рис. 1). Нижче наведено основні технічні характеристики мас-спектрометра:

- роздільна здатність на рівні 10 % інтенсивності лінії мас-спектру - не менше 1М;
- поріг чутливості за аргоном - $7,5 \cdot 10^{-12}$ Ра;
- границя середнього квадратичного відхилення випадкової складової в діапазоні масових чисел - 1-350, не більше 2%;
- діапазон мас від 1 до 200 – основний і від 1 до 350 - оглядовий.

Завдяки контролю параметрів від ЕОМ, прилад надійно працює і дозволяє вимірювати як мас-спектри, так і перерізи іонізації атомів та молекул електронним ударом у діапазоні енергій від порогу

процесу до 100 еВ. Налаштування параметрів ММС здійснювалася від комп'ютера за допомогою спеціальної прикладної програми. Крім того, є можливість автономної роботи ММС від вбудованої у системний блок однокристалльної ЕОМ. Універсальність джерела іонів дозволяє працювати з речовинами у рідкій та газовій фазах.

Пучки досліджуваних молекул формувалися за допомогою багатоканального джерела ефузійного типу, яке забезпечувало густину досліджуваних молекул у місці перетину пучків при кімнатній температурі на рівні 10^{11} см⁻³. Для калібрування шкали мас і енергій джерело працювало в режимі багатокомпонентних пучків шляхом домішування у робочу речовину атомів Ag та/або Kr.

Іонізація молекул проходить у джерелі іонів (рис. 1), яке працює в режимі стабілізації електронного струму, що дозволяє отримувати пучки електронів регульованої енергії з неоднорідністю не гірше $\Delta E=0,5$ еВ. Витягнуті з області взаємодії електронного і нейтрального пучків іони надходять на вхід іонно-оптичної системи аналізатора.

Система вимірювання корисного сигналу (величини струму виділеного мас-спектрометром пучка іонів) має три канали реєстрації: два аналогові і один – цифровий. У аналогових каналах струм виділеного пучка іонів реєструється циліндром Фарадея (ЦФ) або ВЕР і підсилюється електрометрами. Вихідні сигнали з електрометрів вимірюються за допомогою цифрового вольтметра В7-34А, який одночасно є і аналого-цифровим перетворювачем для вхідного порту ЕОМ (24 біти, 6 десяткових розрядів).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Мас-спектри. Якісний показник ефективності роботи мас-спектрометра ілюструється рис. 2, на якому представлено мас-спектр пучка двоокису вуглецю. У

пучку, окрім іона основної (материнської) молекули CO_2^+ , присутні фрагменти дисоціації

тивної іонізації (дочірні іони): C^+ , CO^+ , O^+ . Зауважмо, що фонові іони з масами $M=22, 29, 45, 46$ мають досить малу інтенсивність (не більше 1% від піку основної молекули CO_2^+), що свідчить про чистоту використовуваної речовини. Відзначимо, що у мас-спектрі (див. рис. 2), як і в експертній базі даних [8], відсутній молекулярний іон O_2^+ . Для молекул азоту, кисню і води також були виміряні мас-спектри, в яких відносна інтенсивність піків відповідає даним роботи [6].

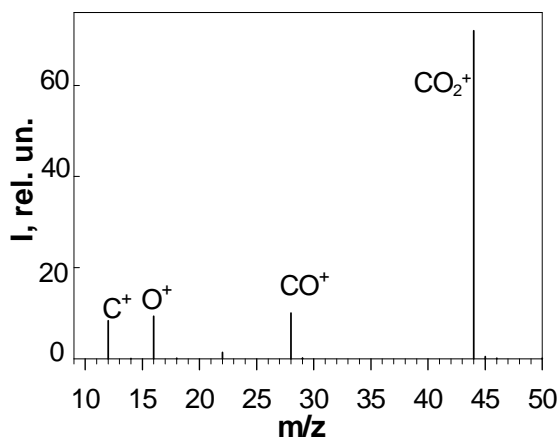


Рис.2 Мас-спектр пучка молекул двоокису вуглецю при енергії іонізуючих електронів $E=70$ eV

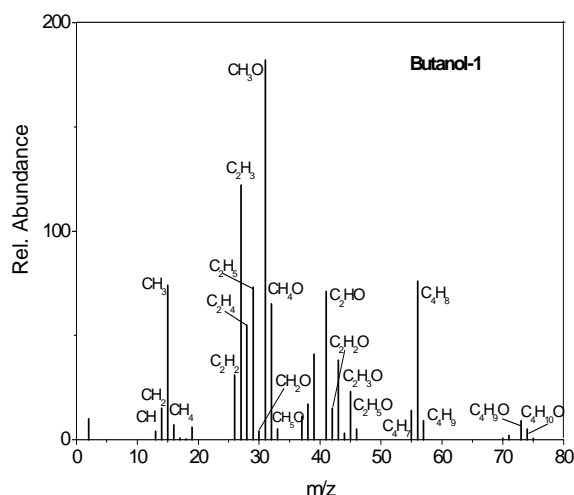


Рис.3 Мас-спектр молекули бутанолу.

На рис. 3 наведено мас-спектр молекули бутанолу-1, у якому присутні всі дочірні іони, які можуть утворюватися у про-

цесі дисоціативної іонізації. Як бачимо, піки об'єднані в групи: CH_x , C_xH_x , CH_xO і $\text{C}_x\text{H}_x\text{O}$ (тут x - число атомів), у кожній із цих груп є один або два піки відносно великої інтенсивності. Так, у групі C_xH_x – пік C_4H_8 , у $\text{C}_x\text{H}_x\text{O}$ – пік $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, а в CH_xO – найбільш інтенсивний CH_3O^+ . Пік, що відповідає прямій іонізації материнської молекули $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, має інтенсивність майже на два порядки нижче від дочірніх піків CH_3O і C_4H_8 . Відмітимо, що в мас-спектрах молекул спиртів CH_3OH і $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ інтенсивність піка, що відповідає молекулярній вазі основної молекули, також значно менше інтенсивності піків фрагментів дисоціативної іонізації.

Примітною особливістю мас-спектру (див. рис. 4) молекули глюкози (альфа-D-глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), як і у випадку спиртів, є наявність характерних груп ліній з інтервалом між ними 1 а.о.м. Найбільш інтенсивні лінії мас-спектра, що виділяються з групи, відповідають іонам-фрагментам: CHO^+ , CH_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$. Таким чином, дисоціативна іонізація такої складної молекули відбувається шляхом фрагментації частини глюкозного кільця із захопленням атомів водню.

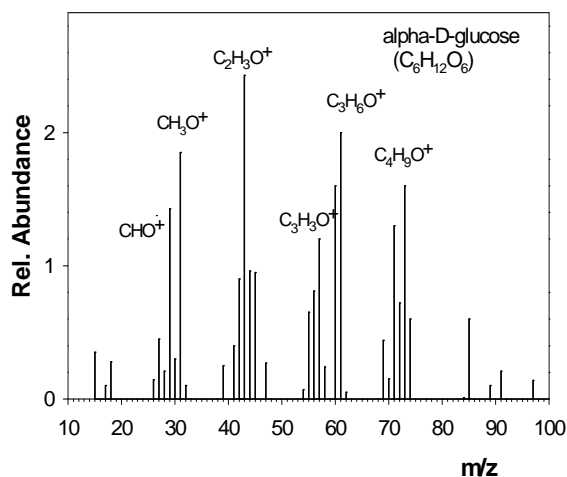


Рис.4 Мас-спектр молекули глюкози.

Що стосується лінії, яка відповідає іону $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6^+$ основної молекули ($M=180$), то її інтенсивність при енергії електронів 70 eV майже в 100 разів менше інтенсивності лінії $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$.

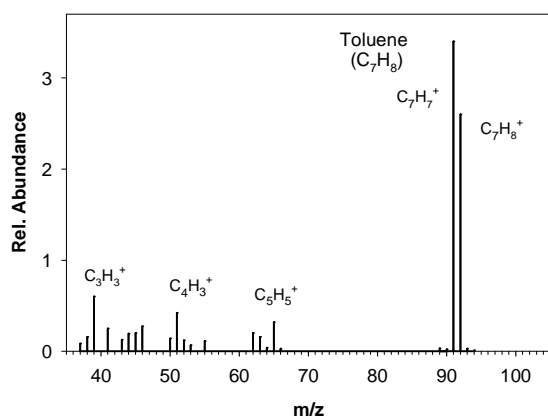


Рис.5 Мас-спектр молекули толуолу

На рис. 5 наведено мас-спектр молекули толуолу (C₇H₈). На відміну від спиртів і глюкози, у цій молекулі відсутній атом кисню, що істотно змінює хімічні й фізичні властивості толуолу. У спектрі найбільшу інтенсивність мають піки, що відповідають групам іонних фрагментів C₃H₃⁺, C₄H₃⁺, C₅H₅⁺ і C₇H₇⁺. Відмінною рисою мас-спектру є висока інтенсивність материнського піка іона C₇H₈⁺, що належить молекулі толуолу.

Енергетичні залежності. Виміри енергетичних залежностей перерізів іонізації і перерізів дисоціативної іонізації фрагментів проводилися шляхом настроювання мас-спектрометра на проходження іонів заданої маси. Нами були проведені виміри функцій іонізації у діапазоні енергій 5-60 eV, при цьому особлива увага приділялася пороговим ділянкам.

Як вказано вище, до виникнення іонів при взаємодії молекул з електронами можуть приводити такі реакції: однократна й дисоціативна іонізація, іонізація зі збудженням, автоіонізація й ряд інших елементарних процесів з меншою ймовірністю. Зі зростанням енергії іонізуючих електронів можуть включатися інші процеси, які, залежно від ефективності, впливають на поведінку перерізів. Тому визначення енергії появи іонних фрагментів багатоатомних молекул є складним експериментальним завданням. Найчастіше використовують два основні методи досліджень:

фотоіонізації (PI) та іонізації електронним ударом (EI). Останній спосіб є більш універсальним і може застосовуватися для широкого класу атомів і молекул, а метод PI має істотні обмеження стосовно дослідження процесу дисоціативної іонізації.

Основні закономірності у пороговій поведінці ефективного перерізу іонізації атомів були встановлені у роботі Ваньє [10] для атома водню. Він увів поняття трьох радіальних зон: перша, при малих відстанях між частинками (до ~1a₀), де взаємодію необхідно розраховувати за правилами квантової механіки, друга, коли відстань між ними порядку 100a₀, і в якій діють кулонівські сили, третя, де частинки практично вільні від взаємодії. Виходячи із цього, встановлені два важливі постулати. По-перше, розсіяний e_s і випущений e_e електрони рухаються у протилежних напрямках, і при цьому кутовий момент системи дорівнює нулю. По-друге, обидва електрони несуть рівні частки енергії. Оскільки енергетична залежність перерізу іонізації поблизу порогу є експоненціальною (пороговий закон Ваньє), то задача полягає у розрахунках показника цієї експоненти. У роботі [11] виведені модифіковані коефіцієнти для обчислення показника цієї експоненти, що враховують масу й заряд частинки мішені. Порогові аспекти іонізації молекул електронним ударом розглянуті в [12–14]. Показано, що показник експоненти може варіюватися від 1,127 (нижня межа для атомів) до 4,0 для багатоатомних молекул. Порогова поведінка перерізу іонізації багатоатомних молекул виражається у вигляді суперпозиції декількох експонент.

Відзначимо два важливі фактори, які можуть впливати на порогову поведінку перерізу іонізації:

- залежність ефективного перерізу від енергії (швидкості) взаємодіючих частинок при їх зближенні;
- розкид іонізуючих електронів за енергіями.

Величину вимірюваного сигналу і його поведінку в порозі при зіткненні електро-

нів з атомами або молекулами можна описати функцією виду [12]:

$$S(E) = k \int_0^{\infty} \sigma(E - E') f(E') dE',$$

де k – постійна детектування, E - енергія електронів, що задається потенціалом прискорюючого електрода, E' - енергія електронів у пучку, σ - переріз процесу, $f(E)$ - функція розподілу електронів за енергіями, для якої звичайно використовується розподіл Гауса. Стосовно до процесу іонізації при енергіях електронів, близьких до порогових, основну неточність у величину перерізу і його залежність від енергії вносить функція $f(E)$.

Як вказано вище, зі зростанням енергії іонізуючих електронів можуть включатися різні процеси, які, залежно від ефективності, впливають на переріз іонізації поблизу порогу. До них, на прикладі двоатомних молекул, можна віднести наступні:

$AB + e \rightarrow AB^+ + e_s + e_{ej}^-$ - *однократна іонізація,*

$\rightarrow A^+ + B + e_s + e_{ej}^-$ - *дисоціативна іонізація,*

$\rightarrow AB^{+*} + e_s + e_{ej}^-$ - *іонізація зі збудженням,*

$\rightarrow AB^{**} + e_s \rightarrow AB^+ + e_s + e_{ej}^-$ - *автоіонізація.*

Тут AB – двоатомна молекула мішені, e – іонізуючий електрон. Наприклад, на пороговій ділянці перерізу іонізації молекули азоту, дослідженої нами в роботі [15], помітне відхилення від монотонного росту в інтервалі енергій 16,7–19,5 eV обумовлене, ймовірно, впливом процесу автоіонізації молекулярного іона, який заселяє коливні рівні, N_2^+ . Найбільш ймовірно, що такими рівнями є $A_2\Pi_u$ ($E = 16,70\text{eV}$) і $B_2\Sigma_u^+$ ($E = 18,75\text{eV}$) стану іона N_2^+ [16].

Для обробки експериментально отриманих енергетичних залежностей перерізу дисоціативної іонізації фрагментів застосовують певні процедури. До найбільш відомих відноситься процедура дворазового диференціювання початкових діля-

нок функцій іонізації за методом Лоссінга з цифровою фільтрацією і процедура апроксимації за методом найменших квадратів з використанням алгоритму Маркуардта-Левенберга, який запропонований у роботах групи Т. Мерка [12]. Суть методики останньої полягає у тім, що експериментально виміряна залежність перерізу іонізації (або дисоціативної іонізації) від енергії електронів поблизу порога апроксимується функцією:

$$F(E) = \begin{cases} b & E < E_{ap} \\ b + c(E - E_{ap})^n & E > E_{ap} \end{cases}$$

Підгонка кривої здійснюється за чотирма основними параметрами: фоновим сигналом b , енергією появи іонного фрагменту E_{ap} , коефіцієнтом пропорційності c і показником експоненти n у пороговому законі Ваньє [10] для випадку однократної іонізації атомів. Алгоритм підгонки реалізований спеціальною комп'ютерною програмою, що дозволяє одержувати з великим числом ітерацій всі чотири параметри з урахуванням величини їхніх стандартних відхилень. Відмітимо, що енергія появи E_{ap} означає мінімальну енергію, яка витрачається на утворення відповідних іонів при дисоціації молекули.

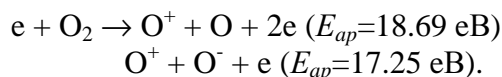
Апаратна функція розподілу електронів за енергіями у наших розрахунках вважалася вільним параметром, який можна апроксимувати розподілом Гауса із центром у шуканій точці E_{ap} і напівшириною ΔE . У цьому випадку функція $F(E)$ є згортокою функції іонізації з розподілом електронів за енергіями, тобто функцією виду:

$$P(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(E-E_{ap})^2}{2\Delta E}} [b + c(E - E_{ap})^n] dE.$$

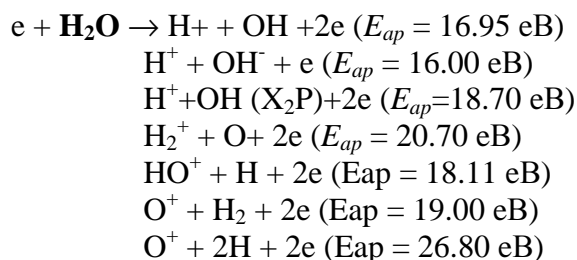
Така процедура дозволяє одержати інформацію про реальну напівширину енергетичного розкиду електронів за енергіями.

Проаналізуємо отримані нами результати, які наведено на рис. 6-7. Як видно, спостерігається різна порогова поведінка перерізу виходу іонних фрагментів, які утворилися у результаті дисоціативної іо-

нізації, залежно від енергії і виду зв'язку материнської молекули. Більш сильно на порогову поведінку впливає число атомів у молекулі: для двоатомних молекул спостерігається досить різкий підйом від порога, а для багатоатомних - полого зростання. Дійсно, для двоатомної молекули кисню спостерігається більш різке зростання перерізу виходу фрагмента (O^+) відносно перерізу іонізації материнської молекули O_2 . Така поведінка пов'язана з тим, що інший фрагмент дисоціації може перебувати в стані або нейтрального атома, або негативного іона, тобто:



Тут і далі у дужках зазначені енергії появи фрагментів дисоціативної іонізації, запозичені з роботи [8]. На енергетичній залежності перерізу утворення іона O^+ спостерігається відхилення від монотонності в області енергій $E=17,25 \text{ eV}$ і $E=18,69 \text{ eV}$, що, очевидно, свідчить про складність перебігу процесу дисоціативної іонізації. Для триатомних молекул H_2O і CO_2 енергетичні залежності перерізів утворення фрагментів дисоціативної іонізації мають істотно різну поведінку біля порогу. Однією з можливих причин цього є наявність різних каналів протікання процесу дисоціації. Наприклад для молекули води:



Як бачимо, іони H^+ можуть утворюватися у трьох каналах при різних енергіях E_{ap} , іони O^+ - у двох каналах і тільки іони H_2^+ і HO^+ утворюються у одному каналі. На рис. 6 представлені порогові ділянки відносного перерізу іонізації молекули води та іонів фрагментів, утворених у процесі її

дисоціативної іонізації. Відмітимо, що порогова поведінка енергетичних залежностей появи іона кисню при дисоціативній іонізації молекул кисню і води подібна: вони мають дуже повільне (затягнуте) зростання перерізу з енергією іонізуючих електронів.

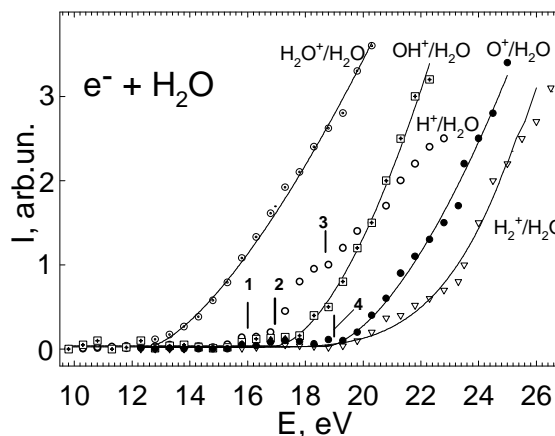
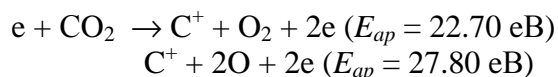


Рис. 6 Порогові ділянки відносного перерізу іонізації молекули води і іонів-фрагментів, утворених у процесі її дисоціативної іонізації електронним ударом. Іон H^+ : 1 - $E_{ap} = 16.00 \text{ eV}$, 2 - $E_{ap} = 16.95 \text{ eV}$, 3 - $E_{ap} = 18.70 \text{ eV}$; іон O^+ : 4 - $E_{ap} = 19.00 \text{ eV}$

Отримані нами результати для молекули двоокису вуглецю загалом схожі з результатами для молекули води. Правда, тут можливі тільки два канали утворення:



Ці канали і визначають поведінку енергетичної залежності: полого зростання подібно до аналогічної залежності O^+/O_2 і O^+/H_2O для іона кисню. Важливим фактором, що впливає на утворення іонного фрагменту, є величина енергії розриву відповідного зв'язку молекули. Особливо чітко це можна простежити для молекули двоокису вуглецю: найбільша величина енергії розриву зв'язку ($10,9 \text{ eV}$) для випадку дисоціативної іонізації відповідає енергії появи відповідних фрагментів $22,70 \text{ eV}$ та $27,80 \text{ eV}$.

Отримані нами дані з відносних перерізів виходу позитивних іонів при прямій іонізації материнської молекули та фрагментів при дисоціативній іонізації дають якісну інформацію про досліджувані процеси. Як вказувалося нами вище, для одержання абсолютних перерізів, окрім інформації про кількість молекул, що взяли участь у процесі зіткнення, необхідно враховувати кутовий розподіл утворених іонів-фрагментів. Кінематика зіткнень у процесах дисоціативної іонізації суттєво ускладнюється за рахунок різної частки отриманої кінетичної енергії. Тому кутовий розподіл дочірніх іонів може істотно змінювати їхню траєкторію. Особливо гостро ця проблема стоїть при мас-спектрометричних дослідженнях [18].

Далі нами експериментально досліджено дисоціативну іонізацію молекул групи спиртів: етанолу, метанолу, бутанолу-1 та глюкози у біляпороговій області енергій. Вказані молекули належать до складних органічних сполук, мають унікальні хімічні властивості і відіграють істотну роль у біологічних процесах. Основою спиртів, як і більшості органічних сполук, є радикал CH_2 , тому цікаво простежити процес дисипації енергії при дії електронів малих енергій на цю молекулярну групу в різних модифікаціях і різних каналах протікання реакції. Характерним для всіх вимірених перерізів однократної іонізації материнської молекули і виходу дочірніх іонів-фрагментів дисоціативної іонізації є плавне зростання перерізу в області енергій від порогу до 25–30 еВ з подальшим виходом на плато в області енергій 3–4 порогових одиниці. Не зважаючи на близькість потенціалів іонізації $E_i=10.41$ еВ для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ і $E_i=10.85$ еВ для CH_3OH , поведінка функцій іонізації відрізняється: якщо для етанолу в області енергій 11,5–20,0 еВ спостерігається різкий ріст перерізу і насичення настає в області $E=30,0$ еВ, то для метанолу після 20 еВ спостерігається плавне зростання із невеликим максимумом при 26 еВ.

Що стосується процесу дисоціативної іонізації, то тут загальною закономірністю для молекул етанолу, метанолу і бутанолу є наявність однакових іонних фрагментів: CH_3^+ і CH_3O^+ . Тому цікаво було порівняти граничне поведіння їхніх відносних перерізів. Для іонного фрагменту CH_3^+ , що виникає в процесі дисоціативної іонізації молекул етанолу, метанолу і бутанолу, спостерігається практично однакова поведінка енергетичної залежності перерізу в інтервалі енергій від порогу до $E=19,0$ еВ, а для випадку етанолу і бутанолу – до $E=23,0$ еВ енергетичні залежності співпадають. Зовсім іншою є поведінка енергетичної залежності перерізу процесу дисоціативної іонізації фрагменту CH_3O^+ (рис. 7): у випадку метанолу і бутанолу енергетичні залежності до $E=13,0$ еВ збігаються, а для етанолу – розходяться відразу від порогу появи. Нами виміряні енергетичні залежності перерізу процесу дисоціативної іонізації практично для всіх іонних фрагментів. Порівняння цих перерізів дозволяє зробити припущення про перерозподіл енергії при дисоціативній іонізації у залежності від просторової конфігурації вихідної (материнської) молекули. Зазначимо також, що нам вдалося виміряти перерізи виходу іонних фрагментів C^+ , O^+ , H_3O^+ і CO^+ . Слід також наголосити, що для іонних фрагментів CH_2O^+ , C_2H_4^+ , C_2H_5^+ (дисоціація молекули етанолу), CHO^+ , CH_2^+ , (молекули метанолу) і CH_3^+ , C_2H_3^+ , C_2H_4^+ , CHO^+ , CH_2O^+ , CH_5O^+ , CH_3OH^+ , C_2OH^+ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^+$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+$ (молекули бутанолу) порогові залежності їх виходу були виміряні нами вперше. (див. Табл.1)

Аналогічним способом вимірювалися енергетичні залежності порогових ділянок функції дисоціативної іонізації іонів-фрагментів молекули глюкози, які відповідають найбільш інтенсивним лініям у мас-спектрі (рис. 4), а саме іоні-фрагменти: CHO^+ , CH_3O^+ , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}^+$, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}^+$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$. У таблиці 2 представлені визначені нами енергетичні пороги для іонів-

фрагментів, що виникають у результаті дисоціативної іонізації молекули глюкози.

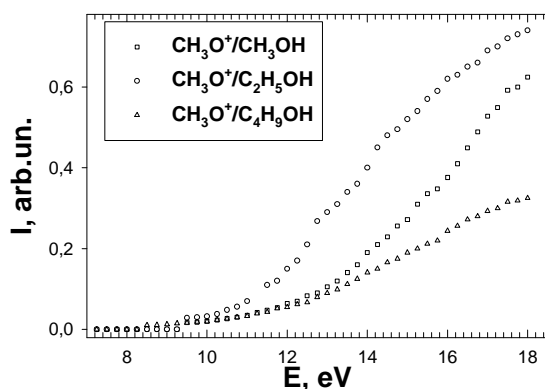


Рис. 7. Порогові ділянки відносного перерізу виходу іонів-фрагментів, утворених у процесі дисоціативної іонізації молекул спиртів електронним ударом

Таблиця 1. Порогові енергії появи іонів-фрагментів спиртів.

Іони фрагменти	m/z	NIST [8]	Наші дані E _{ар}
C₆H₁₂O₆	180	10,70	10,12
C ₃ H ₆ O ⁺	1	-	13,89
C ₂ H ₄ O ⁺	44	-	12,84
C ₂ H ₃ O ⁺	43	-	13,42
C ₂ H ₂ O ⁺	42	-	13,85
C ₃ H ₃ ⁺	39	-	14,19
CH ₃ O ⁺	31	-	14,83
CHO ⁺	29	-	15,24
C ₂ H ₃ ⁺	27	-	16,45
CH ₃ ⁺	15	-	17,45

Зауважимо, що для молекули глюкози відсутні літературні дані з процесів дисоціативної іонізації електронним ударом. Однак, експерименти, виконані нами для інших молекул [17], та їх порівняння з даними таблиць NIST [6,8], дозволяють зробити висновок про коректність даної методики для визначення потенціалів появи

іонів-фрагментів (порогів дисоціативної іонізації – E_{ар}).

Висновки

1. Проведені нами дослідження є логічним продовженням започаткованих проф. І.С.Алексахініним робіт з вивчення процесів іонізації атомних систем електронним ударом.

2. Уперше застосований нами для подібних задач монопольний мас-спектрометр MX7304A завдяки високій чутливості дозволяє проводити експерименти з іонізації як з метою визначення масового складу продуктів взаємодії, так і встановлення порогів іонізації і енергетичних залежностей функцій іонізації молекул.

Таблиця 2. Порогові енергії появи іонів-фрагментів глюкози.

Іонні фрагменти	Молекула					
	C ₂ H ₅ OH		CH ₃ OH		C ₄ H ₉ OH	
	NIST [8]	Наші дані	NIST [8]	Наші дані	NIST [8]	Наші дані
O ⁺	21.70	21.56	-	-	-	-
CO ⁺	-	-	13.70	13.13	-	-
C ⁺	22.90	23.07			-	-
CH ₃ ⁺	14.70	14.62	13.50	13.36	-	15.58
CH ₂ O ⁺	11.70	11.60	10.90	10.52	-	-
CH ₃ O ⁺	11.25	11.18	11.67	11.50	11.36	11.82
C ₂ H ₄ ⁺	12.00	12.55	-	-	-	12.71
C ₂ H ₅ ⁺	12.50	12.35	-	-	-	-

Автори висловлюють щире подяку Є.Ю.Реметі, О.В.Снігурському і Є.Е.Контрошу за корисні дискусії. Особлива подяка за корисні консультації В.А.Суркову, провідному конструкторові АТ"SELMI" (м. Суми).

Робота виконана при частковій фінансовій підтримці гранту CRDF No. UKC2-2832-UZ-06

ЛІТЕРАТУРА

1. Aleksakhin I.S., Zapesochny I.P., Shpenik O.B. // V-th ICPEAC, (Abstract of Papers) Lenin-grad, 1967, P.403
2. Запесочный И.П., Алексахин И.С. // ЖЭТФ. 1968.Т55, В.1(7). С.76-85.
3. Deutsch H., Cornelissen C., Cespiva L., Bonacic-Koutecky V., Margreiter D., Märk T.D. // Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc. 1993. V. 129, No. 1. P. 43–48.
4. Margreiter D., Deutsch H., Schmidt M., Märk T.D. // Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc.– 1990.– V. 100, No. 1.– P. 157–176.
5. Rosenstock H.M., McCulloh K.E. // Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc.– 1977.– V. 25, No. 3.– P. 327–341.
6. Mallard G., Linstrom P.J.// NIST Standard Reference Database. 2000. V.69. <http://www.webbook.nist.gov>
7. Завилопуло А.Н., Снегурский А.В., Кон-трош Е.Э., Шпенник О.В. // Письма в ЖТФ, 1996. Т.22. С.3–6.
8. NIST Standard Reference Database. // <http://www.webbook.nist.gov>.
9. Монопольный масс-спектрометр MX7304A //Описание и инструкция по эксплуатации 2002, SELMI, Сумы
10. Wannier G.H. // Phys. Rev., 1953, V.90, P. 817-825
11. Klar H. // Z. Phys. 1982, A307, P. 75
12. Fiegele T., Hanel G., Torres I. et. al. // J.Phys. 2000, B, 33, P. 4263-4283
13. Märk T.D.// Electr.-Molec. Interact. 1984. V.1. P.251–334.
14. Hanel G., Gstir B., Fiegele T., et.al. // J.Chem.Phys. 2002. V.116. P.2456–2463.
15. Завилопуло А.Н., Снегурский А.В. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. С. 68–74.
16. Lofihus A, Krupenie P.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977. V. 6. P. 113-117.

DISSOCIATIVE IONIZATION OF POLYATOMIC MOLECULES BY ELECTRONS

A.N. Zavilopulo, O.B. Shpenik

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.

Specific features of electron-impact ionization of molecules are considered. The experiments were carried out using the monopole mass-spectrometer. A detailed analysis of mass-spectra for nitrogen, oxygen, water, carbon oxide, ethanol, methanol, butanol-1, toluene and glucose molecules is presented. Threshold peculiarities of single and dissociative ionization and the basic regularities of the processes of controlled-energy slow electron interaction with complex polyatomic molecules resulting in the ionized molecular fragment yield were studied. The threshold appearance energies for dissociative ionization ionic fragments were determined.