

УДК 543.51:537.56/.57:537.591.8

М.І. Микита, А.М. Завілопуло

Інститут електронної фізики НАН України,
88017, Ужгород, вул. Університетська, 21,
e-mail: mykhailomi@rambler.ru

ДИСОЦІАТИВНА ІОНІЗАЦІЯ МОЛЕКУЛИ МЕТАНУ НИЗЬКОЕНЕРГЕТИЧНИМИ ЕЛЕКТРОНАМИ

Проведено мас-спектрометричні дослідження виходу позитивних іонів, утворених внаслідок дисоціативної іонізації електронним ударом молекули метану. З кривих ефективності іонізації отримані енергія іонізації основної молекули і енергії появи фрагментних іонів. Експериментально визначена енергія іонізації для молекули CH_4 становить $12,61 \pm 0,25$ еВ. Проаналізовано можливі електрон-молекулярні реакції, які відбуваються при взаємодії моноенергетичного пучка електронів низьких енергій з молекулою метану.

Ключові слова: дисоціативна іонізація електронним ударом, фрагментні іони, ефективність іонізації, електрон-молекулярні реакції.

Вступ

Молекула метану є однією з найважливіших із вуглеводневого ряду. Зокрема метан є основним компонентом атмосфери деяких планет [1,2], і також є важливим при промисловій плазмовій обробці матеріалів [3]. У роботі [4] було показано, що молекули малих вуглеводнів є складовою частиною плазмової межі в термоядерних реакторах, а процеси електронної іонізації є одними з основних [5], що відбуваються в такому середовищі. Тому існує зацікавленість у достовірних даних з електронної іонізації молекул малих вуглеводнів, а також значний інтерес викликають процеси, які відбуваються при взаємодії електронів низьких енергій з молекулою метану, і подальша поведінка іонів, які утворюються внаслідок таких електронно-молекулярних реакцій. З часу перших досліджень повного перерізу іонізації молекули CH_4 в 1920-х [6] зацікавленість до цієї молекули лише зростає, про що свідчать численні роботи, присвячені електрон-молекулярним реакціям за участю CH_4 [7-9].

Експеримент

Мас-спектрометричні дослідження

функцій дисоціативної іонізації проводились з використанням експериментальної установки, схема якої наведена на рис. 1. В якості аналітичного приладу використовувався квадрупольний мас-спектрометр МС 7303 [10]. Детальніший опис експерименту можна знайти в роботі [11], а тут ми лише коротко зупинимось на його основних моментах. Пучок досліджуваних молекул формувался за допомогою багатоканального джерела ефузійного типу, яке в області взаємодії з пучком електронів забезпечувало концентрацію молекул в межах $10^{10} - 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Джерело іонів з електронною іонізацією працювало в режимі стабілізації електронного струму і дозволяло отримувати пучки електронів з фіксованою енергією при струмах 0.5 – 1.5 мА і розкидом за енергіями $\Delta E = 500$ меВ. Калібрування шкали мас проводилося за допомогою мас-спектрів ізотопів Ar і Xe, а шкали енергій – за початковою ділянкою перерізу іонізації атома Kr.

Експеримент складався з двох частин: у першій проводились вимірювання мас-спектрів, в другій – досліджувались енергетичні залежності відносних перерізів дисоціативної іонізації в діапазоні енергій іонізуючих електронів від 5 – 40 еВ.

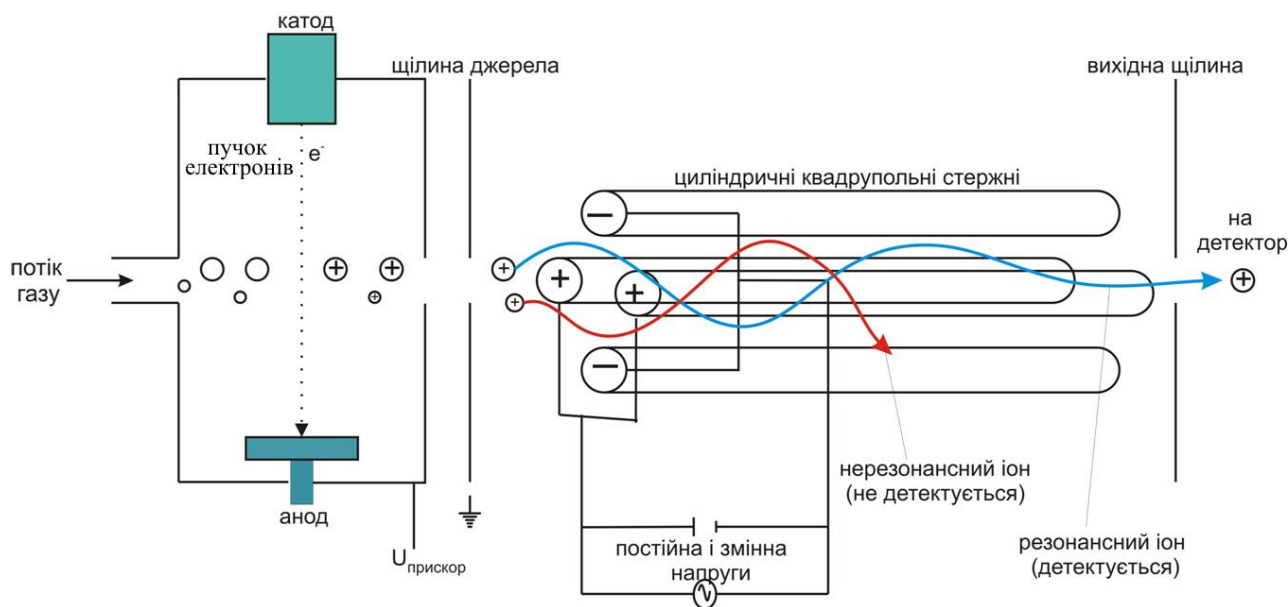


Рис. 1. Схема експериментальної установки.

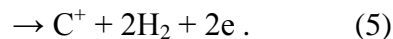
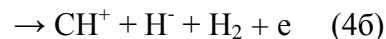
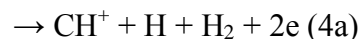
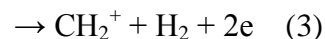
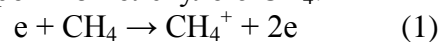
Як відомо, визначення енергії іонізації органічних сполук є складною задачею, для вирішення якої існують два основних методи: фотоіонізація і іонізація електронним ударом. Другий метод є більш універсальним і може використовуватися для широкого класу атомів і молекул. Крім цього, метод фотоіонізації дає суттєві обмеження при дослідженні процесів дисоціативної іонізації. В основі електронної іонізації лежить визначення за енергетичною залежністю перерізу іонізації точки, починаючи з якої переріз стає відмінним від нуля. На точність визначення даної енергії впливають наступні фактори: швидкість росту перерізу від енергії бомбардуючих електронів, моноенергетичність електронного пучка і точність калібрування шкали енергій. Таким чином, для мінімізації впливу цих факторів до вимірної енергетичної залежності застосовується спеціальна процедура апроксимації, яка ґрунтується на пороговому законі Ваньє. Дана методика була запропонована в роботі [12] і полягає в наступному: крива ефективності іонізації в припороговій області енергій апроксимується функцією $f(E)$:

$$f(E) = \begin{cases} b, E < E_{ap} \\ b + c(E - E_{ap})^p, E > E_{ap} \end{cases}, \quad (1)$$

де використовуються чотири параметри: фоновий сигнал b , енергія появи іонного фрагмента E_{ap} , коефіцієнт пропорційності c , який визначає нахил кривої, і показник p (з закону Ваньє).

Результати та обговорення

Розглянемо можливі реакції взаємодії електронів з молекулою CH_4 :



Реакція (1) описує процес однократної іонізації, внаслідок якого утворюється молекулярний іон. Реакції (2a), (3), (4a) і 5 відповідають процесам дисоціативної іонізації з утворенням фрагментних іонів і нейтральних уламків.

Реакції (26) і (46) відповідають утворенню іонних пар.

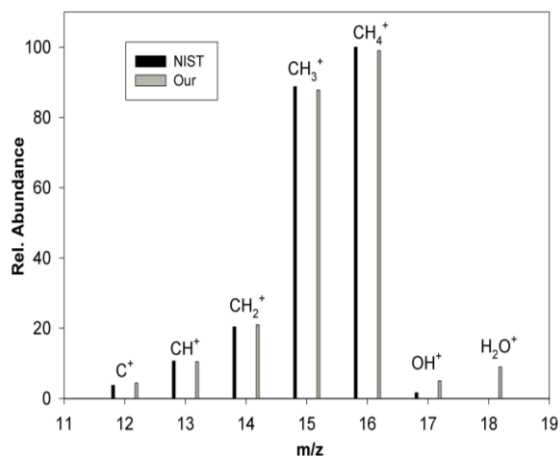


Рис. 2. Мас-спектр молекули метану.

Мас-спектр молекули метану

На рис. 2 наведено мас-спектр молекули метану, отриманий при енергії іонізуючих електронів 70 еВ. Як видно з рисунка, максимальним за інтенсивністю є пік, який відповідає молекулярному іону CH₄⁺. Інші утворені фрагменти є нижчими за інтенсивністю.

У таблиці 1 представлено коротку характеристику всіх утворених фрагментів при дисоціативній іонізації молекули метану. Для порівняння показано також мас-спектр цієї молекули з бази даних NIST [13]. Як видно з таблиці, наші дані мають добре узгодження з даними NIST.

Таблиця 1

Характеристика мас-спектру молекули метану

Брутто-формула фрагментного іона	Молекулярна маса фрагментного іона, <i>m/z</i>	Відносна інтенсивність у спектрі, % (наші дані)	Відносна інтенсивність у спектрі, % (NIST)
CH ₄ ⁺	16	100	100
CH ₃ ⁺	15	88,72	87,71
CH ₂ ⁺	14	20,46	21,14
CH ⁺	13	10,48	10,15
C ⁺	12	3,61	4,24

Криві ефективності іонізації і потенціали появи фрагментних іонів молекули метану

В останні роки було проведено багато робіт з визначення енергій іонізації та енергій появи для молекули CH₄ [14-16]. Тим не менше існує досить великий розкид отриманих значень, особливо для процесів (4) і (5). Розглянемо детальніше вище згадані процеси утворення іонів.

CH₄⁺/CH₄ Електронна конфігурація основного стану молекули метану має наступний вигляд (1a₁)²(2a₁)²(1t₂)⁶, ¹A₁. Видалення електрона з найбільш слабозв'язаної 1t₂ орбіталі порушує її трьохкратне виродження завдяки ефекту Яна-Теллера, що в свою чергу призводить до виникнення більше ніж одного кінцевого стану, отже процес іонізації не є точно визначеним [16]. За даними,

отриманими з фотоелектронних спектрів високої роздільної здатності [17], адиабатичний потенціал іонізації знаходиться в межах 12,51 еВ. Фотоіонізаційні вимірювання дають значення від 12,71±0,02 до 12,55±0,05 еВ, а метод різниці затримуючого потенціалу – приблизно 13 еВ для першого потенціалу іонізації молекули метану.

Порогова ділянка функції іонізації молекули CH₄ (рис. 3) відображає в основному експоненціальний ріст від порогу до приблизно 13,9 еВ, де крива поступово стає лінійною. Даний процес відповідає реакції (1) і згідно розрахунків за формулою (1) потенціал іонізації становить 12,35±0,25 еВ. Детальні дослідження показали, що нижче цього значення іонний струм існує, але виділити його з фонового шуму неможливо.

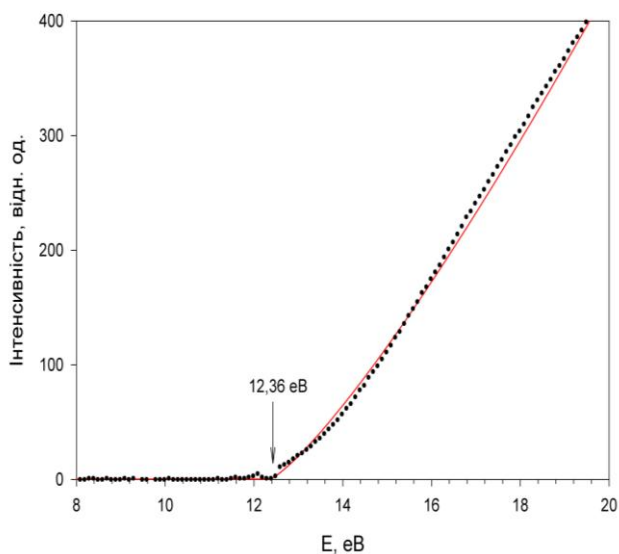


Рис. 3. Функція ефективності іонізації для CH_4^+/CH_4 .

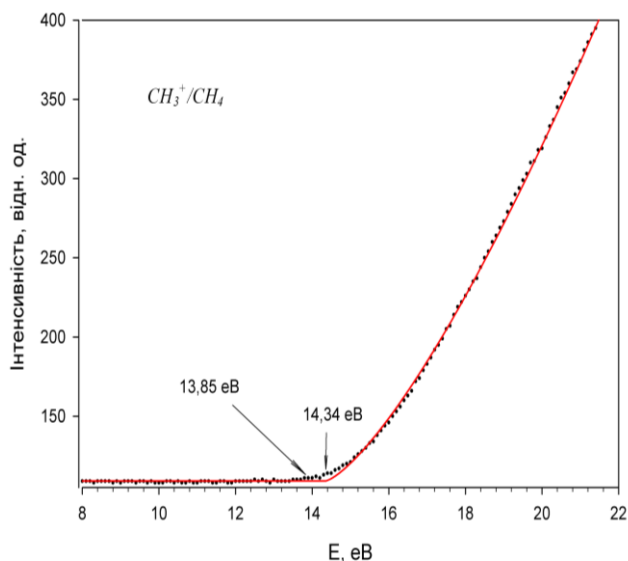


Рис. 4. Функція дисоціативної іонізації для CH_3^+/CH_4 .

CH_3^+/CH_4 . На рис. 4 зображена енергетична залежність виходу фрагмента CH_3 , що відповідає реакції (2). За проведеними розрахунками потенціал появи даного фрагмента приблизно відповідає 14,35 еВ. Особливістю даної залежності є невеликий пік в області 13,85 еВ, що може відповідати процесу утворення іонної пари (2б), який також спостерігався в роботі [14].

CH_2^+/CH_4 . Крива процесу дисоціативної іонізації з утворенням CH_2^+ наведена на рис. 5. Даний процес відповідає реакції (3). Особливістю цієї кривої являється зміна нахилу в області 20 еВ, що за даними роботи [16] може відповідати утворенню невродженого першого збудженого стану (2A_1) CH_4^+ . Як видно з рисунка, поріг утворення фрагмента CH_2^+ знаходиться близько 15,40 еВ. Варто також відмітити, що після порогу на кривій спостерігаються деякі структурні особливості у вигляді невеликих сходинок, які можливо можуть бути пов'язані з утворенням збуджених станів іона CH_2^+ .

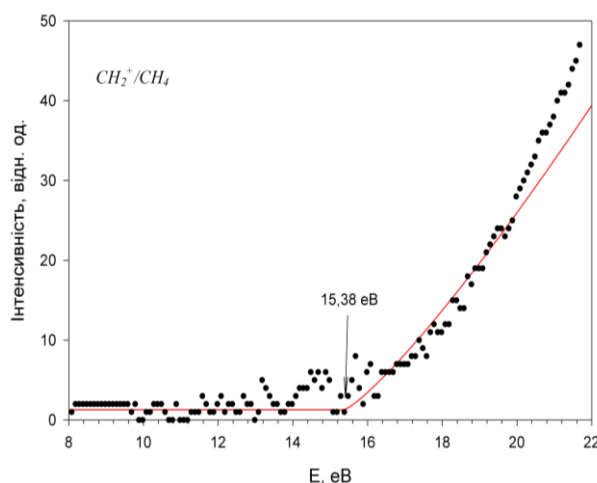


Рис. 5. Функція дисоціативної іонізації для CH_2^+/CH_4 .

CH^+ і C^+/CH_4 . Енергетичні залежності утворення іонів CH^+ і C^+ наведені на рисунках 6(а) і 6(б) відповідно і відповідають реакціям (4а) і (5). Потенціали появи даних фрагментів були визначені як 22,70 еВ для CH^+ і 26,90 еВ для C^+ , що добре узгоджуються з експериментальними і теоретичними даними інших авторів.

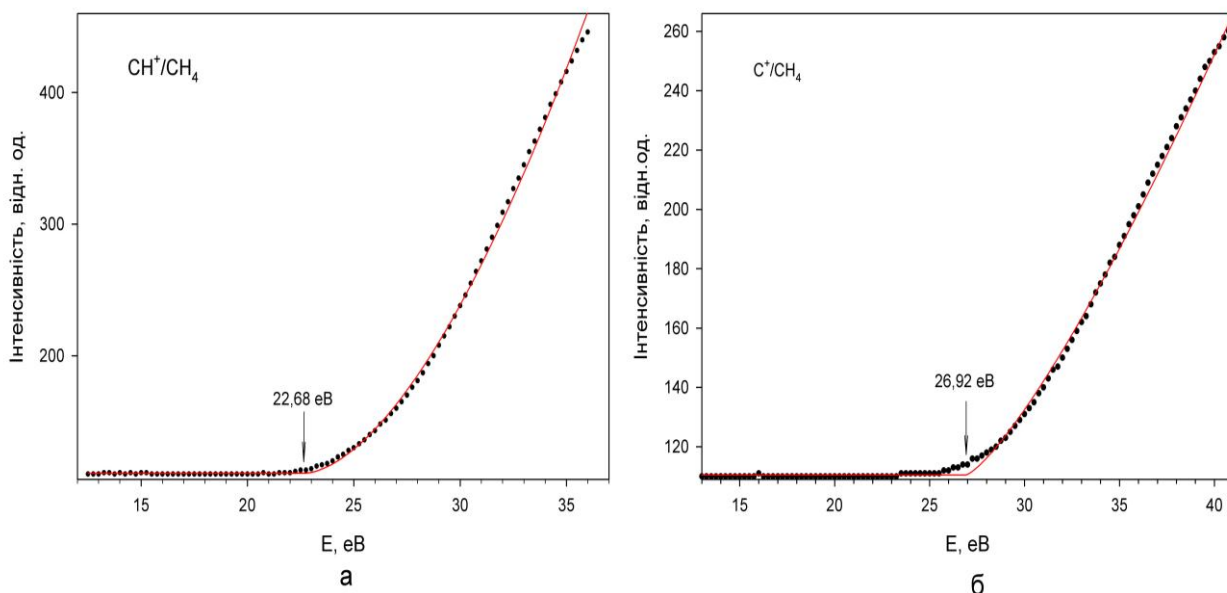


Рис. 6. Функції дисоціативної іонізації для CH^+ (а) і C^+/CH_4 (б).

У таблиці 2 наведено узагальнення наших результатів і порівняння з результатами з бази даних NIST. Як бачимо, значення визначених нами порогів

для всіх фрагментів добре узгоджуються з результатами інших авторів.

Таблиця 2

Потенціал іонізації молекули CH_4 і енергія появи фрагментних іонів молекули метану

Брутто-формула фрагментного іона	Інші продукти реакції	Енергія появи, eV (наші дані)	Енергія появи, eV (NIST)
CH_4^+		12,35±0,25	12,61 – 13,6
CH_3^+	H	13,85±0,25	13,50±0,05
	H	14,35±0,25	14,25±0,08
CH_2^+	H ₂	15,40±0,25	15,1±0,4
CH^+	H ₂ + H	22,70±0,25	19,11 – 22,40
C^+	2H ₂	26,90±0,25	19,56 – 25,00

Висновки

На базі квадрупольного мас-спектрометра MS 7303 проведено дослідження процесів дисоціативної іонізації молекули метану. Отримано криві ефективності іонізації для CH_4^+ , CH_3^+ , CH_2^+ , CH^+ і C^+ , з яких визначено потенціал іонізації материнської молекули і потенціали появи для всіх утворених

фрагментів. Запропоновано можливі електрон-молекулярні реакції для утворення всіх досліджуваних фрагментів.

Роботу виконано при фінансовій підтримці НАН України по проекту “Дослідження фазового стану та вмісту метану з метою збільшення рівня безпеки робіт при вугледобуванні”.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Swain M.R., Vasisht G. and Tinetti G. The presence of methane in the atmosphere of an extrasolar planet // Nature. – 2008. – V.452. – P. 329 – 331.
2. Mahaffy P.R. Intensive Titan Exploration Begins // Science. – 2005. – V. 308, P. 969 – 970.
3. Lindsay B.G., Rejoub R. and Stebbings

- R.F. Production of positive ion pairs by electron-impact ionization of CH₄ // J. Chem. Phys. – 2001. – V. 114. – P. 10225 – 10227.
4. Janev R.K (ed), Atomic and Molecular Processes in Fusion Plasmas. - New York: Plenum, 1995. – P. 518.
 5. Janev R.K., Wang J.G., Murakami I. and Kato T., Research Report NIFS Data Series. – 2001. - p. 68.
 6. Hughes A.L. and Klein E. Ionization of Gases as a Function of the Energy of Electron Impacts // Phys. Rev. – 1924. – V.23. – P.450.
 7. Ward Michael D., King Simon J, and Price Stephen D. Electron ionization of methane: The dissociation of the methane monocation and dication // J. Chem. Phys. – 2011. – V.134. – 024308.
 8. Erwin Daniel A. and Kunc Joseph A. Dissociation and ionization of the methane molecule by nonrelativistic electrons including the near threshold region // Journal of Applied Physics. – 2008. V.103. – 064906.
 9. Liu Xianming and Shemansky Donald E. Analysis of electron impact ionization properties of methane // Journal of Geophysical Research. – 2006. – V.111. – A0430.
 10. Масс-спектрометр МС 7303. Руководство по эксплуатации. Академия Наук СССР, Научно-техническое объединение. Черногловка, 1987.
 11. Завилопуло А.Н., Снегурский А.В., Контрош Е.Э. и др. Пороговые энергии появления ионов-фрагментов диссоциативной ионизации молекулы бензола электронным ударом // Письма в ЖТФ. – 1996. Т. 22. – Вып. 3. – С. 3–7.
 12. Stano M., Matejcik S., Skalny J.D., Mark T.D. Electron impact ionization of CH₄: ionization energies and temperature effects // J. Phys. B. – 2003. – V.36. – P. 261 – 272.
 13. NIST Standard Reference Database, <http://webbook.nist.gov/>
 14. Plessis P., Marmet P. and Dutil R. Ionisation and appearance potentials of CH₄ by electron impact // J. Phys. B: At. Mol. Phys. – 1983. – V.16. – P.1283-1294.
 15. Selim E.T.M. and El-Kholy S.B. Mass spectrometric ionization and dissociation of methane // Indian J. Pure Appl. Phys. – 1975. – V.13. – P. 233.
 16. Mathur D. Collisions of slow electrons with methane: ionisation, fragmentation and resonances // J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. – 1980. – V.13. – P. 4703-4716.
 17. Rabalais J.W., Bergmark T., Werme L.O., Karlsson L. and Siegbahn K. The Jahn-Teller Effect in the Electron Spectrum of Methane // Phys. Scr. – 1971. V.3. – P. 13-18.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

M.I. Mykyta, A.N. Zaviolopulo

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

88017, Uzhhorod, Universytets'ka Str., 21

DISSOCIATIVE IONIZATION OF METHANE MOLECULE BY LOW-ENERGY ELECTRONS

Mass spectrometric studies of the positive ions yield due to the electron impact dissociative ionization of methane molecule have been carried out. The ionization energy of a molecule and the appearance energies of fragment ions have been obtained based on the ionization efficiency curves. The value of the ionization energy for a CH₄ molecule has been determined experimentally to be 12,61±0,25 eV. Possible an electron-molecule reactions running by the interaction of monokinetic low-energy electron beam with methane molecule have been analyzed.

Key words: dissociative ionization by electron impact, fragment ions, ionizing efficiency, electron-molecule reactions.

М.И. Микита, А.Н. Завилопуло
Институт электронной физики НАН Украины
88017, Ужгород, ул. Университетская, 21

ДИССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ МЕТАНА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Проведены масс-спектрометрические исследования выхода положительных ионов, образованных в результате диссоциативной ионизации электронным ударом молекулы метана. Из кривых эффективности ионизации получены значения потенциала ионизации материнской молекулы и энергии появления фрагментных ионов. Экспериментально определена энергия ионизации для молекулы CH_4 , которая составляет $12,61 \pm 0,25$ эВ. Проанализированы возможные электрон-молекулярные реакции, происходящие при взаимодействии моноэнергетического пучка электронов с молекулой метана.

Ключевые слова: диссоциативная ионизация электронным ударом, фрагментные ионы, эффективность ионизации, электрон-молекулярные реакции.