

02.2;03

Ионизация молекулы глицерина электронным ударом

© А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпеник, П.П. Маркуш,
Е.Э. Контрош

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина
E-mail: gzavil@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 апреля 2014 г.

Описаны методика и результаты исследования выхода положительных ионов, образованных в результате прямой и диссоциативной ионизации электронным ударом молекулы глицерина. В диапазоне массовых чисел 10–95 amu исследовались масс-спектры молекулы глицерина при разных температурах. Проанализированы энергетические зависимости эффективных сечений образования ионов молекулы глицерина моноэнергетичным электронным пучком, из которых определены энергии появления ионов-фрагментов. Исследована динамика образования ионов-фрагментов в интервале температур 300–340 К.

В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования полной и диссоциативной ионизации молекулы глицерина ($C_3H_8O_3$) электронным ударом в припороговой области энергий. Глицерин является простейшим представителем трехатомных спиртов (см. вставку на рис. 1), а благодаря наличию в молекуле 3 гидроксильных групп (ОН) он дает 3 ряда производных, причем моно- и дипроизводные могут существовать в виде 2 структурных изомеров, а производные типа $CH_2XCHONCH_2OH$ или $CH_2XCHXCH_2OH$ — в виде оптических изомеров.

Как правило, при столкновении электрона с молекулой возникает нестабильный молекулярный ион, который затем спонтанно распада-

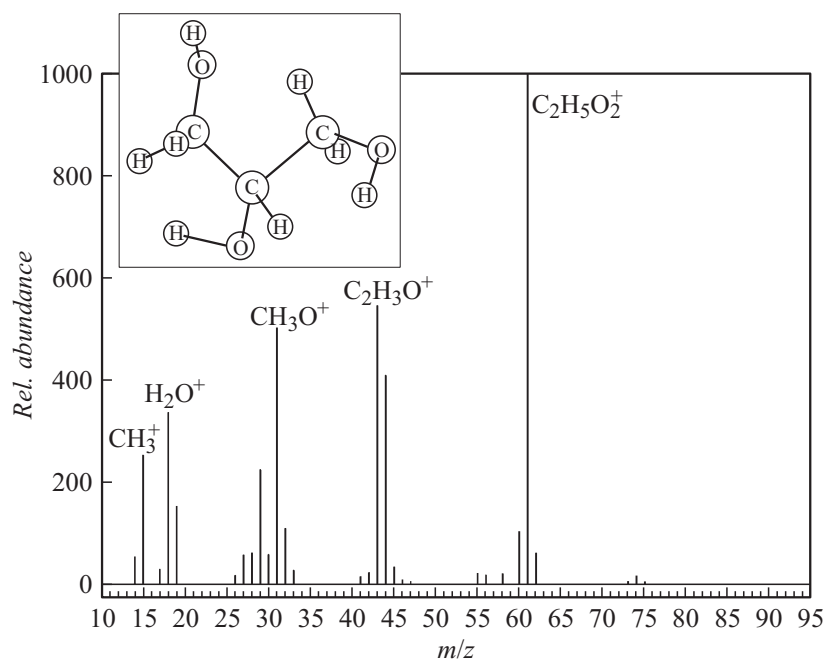


Рис. 1. Масс-спектр молекулы глицерина при $U_e = 70$ eV, $T = 300$ К. Вставка: структурная формула молекулы глицерина.

ется на более простой ион и нейтральный остаток (атом, молекула). Теоретическому и экспериментальному исследованию сложных органических соединений посвящено значительное число работ, однако основное внимание в них уделено определению потенциалов ионизации (IE) материнской молекулы и потенциалов появления (AP) ионов-фрагментов, возникающих в результате диссоциативной ионизации. Наиболее информативным методом изучения процессов полной и диссоциативной ионизации является масс-спектрометрический, который позволяет в одинаковых экспериментальных условиях получить полный масс-спектр исследуемой молекулы, оценить относительный вклад каждого диссоциированного фрагмента и измерить сечения прямой и диссоциативной ионизации.

Эксперимент проводился на 2 независимых установках: с монополюсным масс-спектрометром методом пересекающихся электронного и молекулярного пучков [1] и с гипоциклоидальным электронным спектрометром (ГЭС) с газонаполненной ячейкой [2].

В эксперименте с масс-спектрометром нейтральный пучок молекул исследуемого вещества формировался при помощи многоканального источника. Плотность молекул в области взаимодействия с электронным пучком была не ниже $10^{11}–10^{12} \text{ cm}^{-3}$, при давлении остаточных газов в установке $\sim 10^4 \text{ Pa}$. Для предотвращения конденсации исследуемого вещества на стенках вакуумной камеры и электродах масс-спектрометра они прогревались до температуры $\sim 423 \text{ K}$. Ионизация молекул происходит в источнике ионов с электронной бомбардировкой. Этот источник в режиме стабилизации электронного тока позволяет получать пучки электронов регулируемой энергии в диапазоне $2–100 \text{ eV}$ при токах $0.05–1.5 \text{ mA}$ и неоднородности по энергиям не хуже $\Delta E = 250 \text{ meV}$ (полная ширина распределения на половине высоты максимума распределения). Извлеченные из источника ионы фокусируются в пучок, поступают в область анализатора (фильтр масс), разделяются по массам и детектируются системой регистрации, включающей каналный электронный умножитель или цилиндр Фарадея. Калибровка шкалы масс производилась по массовым линиям N_2 , Ar и Kr , а шкалы энергий — по начальному участку сечения ионизации атома Kr и молекул H_2O и N_2 . Эксперимент осуществлялся в 2 этапа: сначала исследовались масс-спектры при разных температурах, а затем измерялись энергетические зависимости относительных сечений прямой и диссоциативной ионизации в диапазоне энергий ионизирующих электронов $5–40 \text{ eV}$.

В эксперименте с ГЭС молекулы исследуемого вещества поступали в газонаполненную ячейку (камеру столкновений) из отдельного резервуара, температура которого была на $20–30 \text{ K}$ ниже температуры камеры столкновений, через которую проходил моноэнергетичный пучок электронов (ток электронов $I_e = 15 \text{ nA}$), при давлении остаточных газов в установке $2.5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$. Моноэнергетичность электронов определялась дифференцированием начального участка вольт-амперной характеристики (ВАХ) электронного пучка на коллектор и была не хуже $\Delta E = 150 \text{ meV}$. Энергия электронов задавалась разностью потенциалов между катодом и камерой столкновений с шагом сканирования 30 meV , а нуль шкалы энергий определялся по сдвигу ВАХ электронного пучка

на коллектор. На детектор ионов подавался вытягивающий потенциал -6 V , что обеспечивало полный сбор образованных в камере столкновений ионов. С целью исключения влияния фоновой составляющей резервуар с исследуемым веществом медленно, в течение нескольких часов прогревался и постоянно измерялся ионный ток в области энергий выше порога ионизации молекулы воды (12.6 eV). Как оказалось, фоновая составляющая в начале прогрева увеличивалась, потом при рабочей температуре уменьшалась и стабилизировалась, оставалась постоянной и автоматически учитывалась при измерении полезного сигнала. Регистрация сигналов и параметров управления процессом измерений была автоматизирована с помощью персонального компьютера и созданной нами программы.

Следует заметить, что особенностью масс-спектров алифатических спиртов, к которым относится глицерин, является низкая интенсивность пика молекулярного иона или его полное отсутствие [3,4]. Наиболее общим направлением фрагментации при электронном ударе является простой разрыв связей углеводородного скелета с образованием ионов оксониевого типа, а также дегидратация молекулярного и фрагментных ионов. Образование оксониевых ионов при фрагментации алифатических спиртов может быть следствием локализации заряда на атоме кислорода и протекания β -распада (по отношению к гетероатому) молекулярного иона.

В масс-спектре молекулы глицерина, экспериментально полученном нами при энергии ионизирующих электронов 70 eV (рис. 1), как и следовало ожидать, молекулярный ион $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3^+$ ($m/z = 92$) полностью отсутствует. Высокая удельная глубина фрагментации исходной молекулы подтверждается формированием фрагментов с малыми массами, а низкая селективность спектра указывает на отсутствие преобладающих направлений распада молекулярного иона. Как следует из рис. 1, наиболее интенсивные пики соответствуют оксониевым ионам $[\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{OH}]^+$ ($m/z = 61$), $[\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{OH}]^+$ ($m/z = 43$), $[\text{H}_2\text{CCH}=\text{OH}]^+$ ($m/z = 44$) и $[\text{H}_2\text{C}=\text{OH}]^+$ ($m/z = 31$), а также продуктам вторичной фрагментации осколочных ионов — CO^+ ($m/z = 28$) и CH_3^+ ($m/z = 15$). Высокая гигроскопичность глицерина и наличие 3 групп OH в молекуле приводят к формированию значительных количеств ионов молекулярной воды и гидроксония ($m/z = 18$ и 19). Максимальная интенсивность в масс-спектре соответствует иону $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ ($m/z = 61$), который является комплиментарным иону CH_3O^+

($m/z = 31$). Эта пара ионов образуется при простом разрыве связи C—C молекулы глицерина, при этом заряд преимущественно локализован на фрагменте с большей молекулярной массой. Малая вероятность процессов фрагментации, в которых промежуточный однозарядный молекулярный ион распадается на легкий, заряженный и тяжелый незаряженный фрагменты согласно [5], объясняется тем, что эти процессы имеют более высокую пороговую энергию, чем процессы с образованием тяжелого заряженного и легкого нейтрального фрагментов.

Масс-спектрометр настраивался на прохождение ионов определенной массы, измерялись энергетические зависимости сечений прямой и диссоциативной ионизации молекулы глицерина в диапазоне энергий 5–40 eV, при этом особое внимание уделялось пороговым участкам ионизации. Имеются 2 основных метода определения пороговой энергии: метод фотоионизации (*PI*) и ионизации электронным ударом (*EI*); последний способ является более универсальным и может применяться для широкого класса атомов и молекул. В основе метода *EI* лежит определение на энергетической зависимости сечения ионизации той энергии, начиная с которой сечение становится отличным от нуля. Заметим, что на точность определения значения этой энергии влияют 3 основных фактора: скорость роста сечения в зависимости от энергии бомбардирующих электронов у порога; моноэнергетичность (ΔE) электронного пучка; точность калибровки шкалы энергий электронов. Следовательно, для точного определения порога ионизации к измеренной энергетической зависимости сечения прямой и диссоциативной ионизации необходимо применить определенную процедуру, минимизирующую влияние этих факторов. К наиболее известным методикам относится процедура двукратного дифференцирования начальных участков функций ионизации по методу Lossing с цифровой фильтрацией и подгонкой кривой по формуле Lorentzian [6] и методика подгонки по методу наименьших квадратов с использованием алгоритма Levenberg–Marquardt [7]. По этой методике для всех ионов фрагментов молекулы глицерина нами определены энергии появления (E_{AP}), следует заметить, что в базе данных NIST [8] эти данные отсутствуют. Наиболее интенсивными в масс-спектре оказались ионы-фрагменты с $m/z = 31$, 43 и 61 (рис. 1). Ион CH_3O^+ является характерным для спиртов и всегда масс-пик этого фрагмента ($m/z = 31$) присутствует в масс-спектрах спиртов [3]. Образование иона-фрагмента $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ($m/z = 43$) проходит при элиминировании молекулы воды от иона $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ ($m/z = 61$).

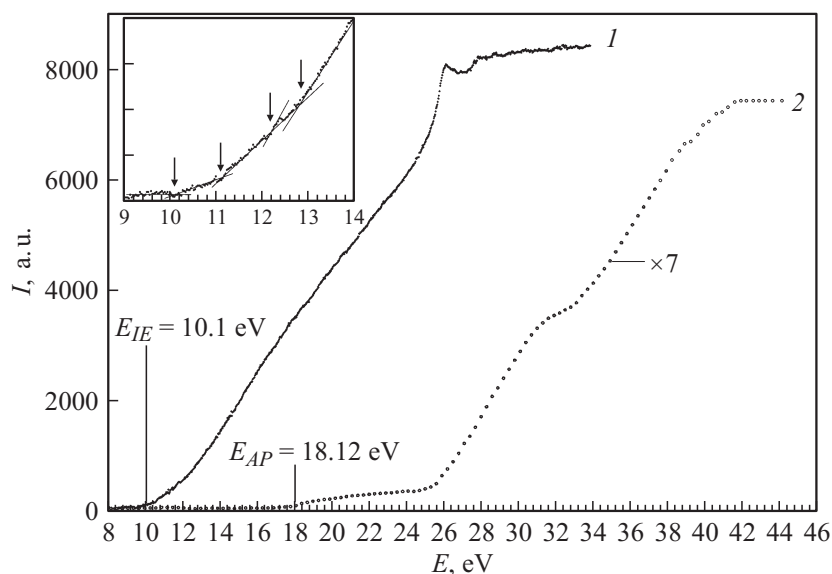


Рис. 2. Энергетические зависимости относительных сечений образования положительных ионов молекулы глицерина (1) и иона-фрагмента OH^+ (2). Вставка: пороговый участок сечения ионизации, стрелки указывают энергии появления ионов-фрагментов.

Определенные нами 2 независимыми методами энергии появления указанных фрагментов приведены в таблице; такие значения величин E_{AP} можно объяснить изменением геометрии и межатомных расстояний в ионизированной молекуле по сравнению с нейтральной, что приводит к существенному снижению энергии связи C–C. Формирование иона-фрагмента CH_3^+ , по-видимому, происходит в процессе вторичной диссоциации, сопровождающейся миграцией протона [3].

На рис. 2 представлены энергетические зависимости эффективного сечения ионизации молекулы глицерина, полученного на установке с ГЭС, и иона-фрагмента OH^+ , полученного на установке с масс-спектрометром. Особенностью энергетической зависимости сечения ионизации молекулы глицерина является довольно резкий рост сечения у порога и наличие особенностей в виде изломов. С помощью

Сравнение энергий появления (E_{AP}) ионов-фрагментов, полученных методами масс-спектрометрии и газонаполненной ячейкой с ГЭС

Ион	Масса иона, m/z	Энергии появления (E_{AP}), eV	
		монопольный масс-спектрометр	газонаполненная ячейка
$C_2H_5O_2^+$	61	10.07	10.1
$C_2H_3O^+$	43	11.36	11.06
CH_3O^+	31	12.37	12.20
H_2O^+	18	12.60	
CH_3^+	15	12.97	12.86
OH^+	17	18.12	18.08

специальной процедуры аппроксимации линейных участков измеренной кривой [8] нами были выделены эти изломы (см. вставку на рис. 2), которые определяют энергии появления новых каналов ионизации. Измеренные нами энергетические положения этих особенностей приведены в таблице.

На установке с масс-спектрометром также измерена энергетическая зависимость полного сечения образования положительных ионов при ионизации молекул глицерина, общий ход которой хорошо согласуется с представленной на рис. 2. Затем методом [7] определен потенциал ионизации молекулы глицерина, равный 10.16 eV, что близко к значению $E_{IE} = 10.10$ eV, полученному на установке с ГЭС. Заметим, что в базе NIST [9] отсутствуют данные по потенциалу ионизации молекулы глицерина электронным ударом, а в работе [10] методом фотоионизации измерено значение энергии порога ионизации — $E_{PI} = 9.4$ eV. Различие в значениях потенциала ионизации, полученных этими методами, наблюдается практически для всех молекул, поскольку при их ионизации электронами, кроме энергии связи атомов в молекуле, важную роль играет величина энергии сродства к электрону, в то время как при соударениях с фотонами эта величина не играет роли, поэтому в методе *PI* определяется адиабатический потенциал ионизации [9].

На энергетической зависимости полного сечения образования положительных ионов при ионизации молекул глицерина, измеренной на установке с ГЭС, наблюдается относительно плавный ход от порога до

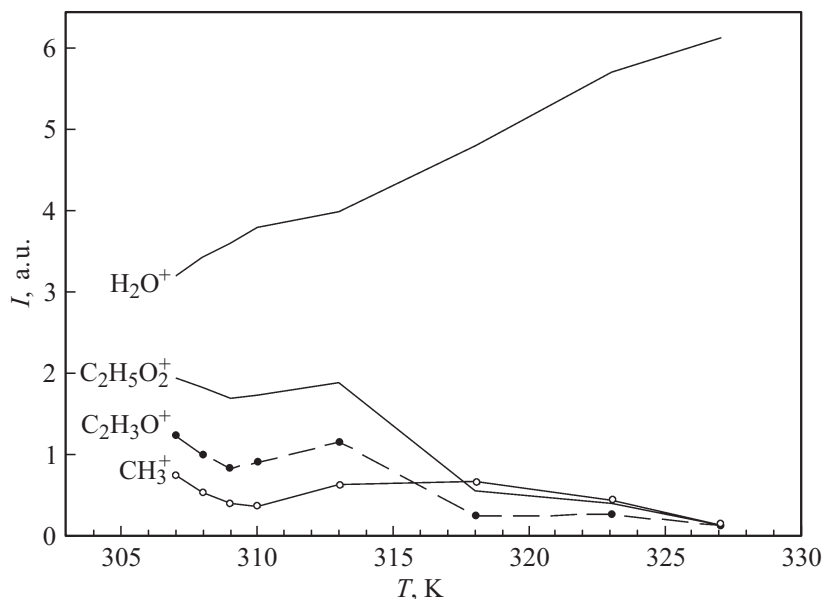


Рис. 3. Температурные зависимости сечения образования наиболее интенсивных ионов-фрагментов при диссоциативной ионизации молекулы глицерина.

24 eV, а затем при энергии 24.97 eV — резкий рост сечения (кривая 1, рис. 2), который, наиболее вероятно, объясняется вкладом от ионов фрагмента HO^+ . Благодаря хорошей монокинетичности электронного пучка удалось обнаружить, что изломы на сечении ионизации, четко наблюдаемые при энергиях 11.06, 12.20 и 12.86 eV (см. вставку на рис. 2), близки по величине к энергиям появления ионов фрагментов $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, CH_3O^+ и CH_3^+ , которые определены масс-спектрометрическим методом (см. таблицу).

Представленная на рис. 2 (кривая 2) энергетическая зависимость относительного сечения образования иона-фрагмента OH^+ представляет интерес, поскольку он может образовываться как в процессе диссоциации молекул воды, так и в результате отрыва гидроксила от остова молекулы (вставка на рис. 1). Как видим, измеренная кривая имеет ступенчатый характер, при этом пороговое значение

$E_{AP} = 18.12 \text{ eV}$ примерно соответствует порогу появления иона OH^+ при диссоциативной ионизации молекулы воды; резкое увеличение выхода данного иона при 25 и 32 eV, по-видимому, соответствует постадийному отщеплению этого иона от продуктов первичной диссоциативной ионизации молекулы глицерина.

На рис. 3 представлены температурные зависимости сечения образования наиболее интенсивных ионных фрагментов. Обращает на себя внимание температурная зависимость сечения ионизации для молекулы воды, показывающая в исследуемом диапазоне температур линейный рост в противоположность ионным фрагментам CH_3^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$, которые при $T = 310 \text{ K}$ имеют небольшой минимум, затем рост, а после $T = 315 \text{ K}$ резкий спад. Такое поведение температурных зависимостей можно объяснить тем, что процессы образования воды и оксониевых катионов являются конкурирующими, при этом дегидратации подвергаются не только молекулярный ион, но и осколочные гидроксилсодержащие ионы [11].

Таким образом, двумя независимыми методами измерено эффективное сечение ионизации молекулы глицерина, по пороговому участку которого определен потенциал ионизации, а по пороговым участкам энергетических зависимостей относительных сечений диссоциативной ионизации определены потенциалы появления наиболее интенсивных в масс-спектре ионов-фрагментов. Измеренные температурные зависимости образования ионов фрагментов молекулы глицерина подтверждают влияние температурной деструкции на процесс диссоциативной ионизации.

Авторы благодарны М.И. Миките за помощь, а И.В. Чернышовой и Н.М. Эрдевди за полезные советы при выполнении данной работы.

Список литературы

- [1] Завилопуло А.Н., Микита М.И., Шпенник О.Б. // ЖТФ. 2012. Т. 82. С. 30–37.
- [2] Контрош Е.Э., Чернышова И.В., Шпенник О.Б. // Опт. спектр. 2006. Т. 101. С. 570–578.
- [3] Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003. 493 с.
- [4] Zaviolopulo A.N., Shpenik O.B., Romanova L.G. // Publ. Astron. Obs. 2008. N 84. P. 69–74.

- [5] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Березовская Е.А.* и др. // *ЖТФ*. 2006. Т. 76. В. 12. С. 16–24.
- [6] *Lossing F.P., Emmel R.H., Giessner B.G.* et al. // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 54. N 12. P. 5431–5433.
- [7] *Feigele T., Hanel G., Torres I., Lezius M., Märk T.D.* // *J. Phys. B.* 2000. V. 33. P. 4263–4283.
- [8] *Завилопуло А.Н., Шпеник О.Б., Маркуш П.П.* и др. // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. В. 1. С. 29–36.
- [9] *NIST Standard Reference Database* (<http://www.webbook.nist.gov>).
- [10] *Franziska B., Qiao N. R., Amir G.* et al. // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. P. 14229–14239.
- [11] *Nimlos M.R., Blanksby S.J., Qian X.* et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2006. V. 110. P. 6145–6156.