

# ÉTUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DES MÉCANISMES D'APPARITION DES IONS NÉGATIFS DANS LE MÉTHANE (<sup>1</sup>)

par R. LOCHT

*Assistant à l'Université de Liège, Institut de Chimie*

## ABSTRACT

The negative fragment ions appearing in methane have been investigated using a sector field mass spectrometer. By recording of the ionization efficiency curves for each ion, it has been possible to determine the appearance potentials for several processes. Interpretations of the mechanisms for these critical potentials have been attempted.

## INTRODUCTION

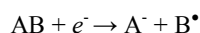
L'interaction entre électrons et molécules en atmosphère gazeuse raréfiée, donne naissance à des ions négatifs et des ions positifs.

Jusqu'à ce jour, les problèmes soulevés par l'étude du (des) mécanisme (s) d'apparition des ions négatifs n'ont fait l'objet que d'un nombre limité de travaux.

Dans cette note, nous présenterons une première série de résultats expérimentaux obtenus pour les ions négatifs apparaissant dans le méthane.

Les processus d'apparition des ions négatifs ont fait l'objet d'études détaillées dans plusieurs ouvrages [<sup>1</sup>, <sup>2</sup>, <sup>3</sup>]. Deux types de processus peuvent faire apparaître un ion négatif :

1° le processus d'attachement électronique, suivi d'une dissociation éventuelle :



2° le processus d'excitation de la molécule soumise à l'impact électronique, suivi d'une dissociation en paire d'ions.

Nous nous sommes proposé d'analyser systématiquement ces processus, qui donnent tous deux naissance aux divers ions négatifs dans le méthane.

## PARTIE EXPÉRIMENTALE

### a) Conditions expérimentales.

Nous avons utilisé un spectromètre de masse du type Nier à secteur de 60° (Atlas MAT CH4), muni d'un multiplicateur d'électrons pour la détection des courants ioniques. La différence de potentiel entre la première et la deuxième dynode du multiplicateur était de 2,2 kilovolts. Le spectre est balayé par variation du champ magnétique (<sup>2</sup>). Les conditions de travail du spectromètre sont :

---

<sup>1</sup> Présenté par L. D'Or, le 15 décembre 1966.

<sup>2</sup> Après le champ accélérateur des ions, on dispose de deux plaques déflectrices pour effectuer une analyse sommaire de l'énergie cinétique

— courant d'émission : 10  $\mu\text{A}$  pour les processus d'attachement électronique. 20  $\mu\text{A}$  pour le processus de paire d'ions.

— pression : pendant les mesures, la pression à la sortie de la chambre à ionisation est de  $5 \times 10^{-6}$  torr. Nous nous sommes assurés que l'intensité des ions était proportionnelle à la première puissance de la pression.

— température de la source d'ions : 250 °C.

Le piège à électrons et la chambre à ionisation sont mis au même potentiel.

Pour nous assurer de la reproductibilité des courbes, nous avons dans tous les cas effectué au moins trois séries de mesures.

#### b) Méthode de détermination des potentiels d'apparition.

L'étude théorique des phénomènes d'ionisation en atmosphère gazeuse raréfiée a conduit S. Geltman [<sup>4</sup>] à énoncer une « loi de seuil » qui décrit l'allure des courbes d'ionisation obtenues par impact électronique et photonique. Elle est de la forme :

$$p(E) \div (E - E_c)^{n-1}$$

où  $p(E)$  est la probabilité d'ionisation,  $E$  et  $E_c$  sont respectivement l'énergie de la particule d'impact et l'énergie critique du phénomène étudié :  $n$  désigne le nombre d'électrons qui quittent le complexe de collision.

**Tableau 1.**

Ions	Ab. %	Rel.	Potentiels d'apparition (eV)		
			L. G. Smith	L. v. Trepka	Ce travail
H <sup>-</sup>	89,1		6,1	—	—
			6,9	—	—
			7,3	—	—
				8,3	A : $8,5 \pm 0,2$ (*)
				9,5	$9,9 \pm 0,2$
		18,0	—		P : $22,5 \pm 0,3$
					$24,3 \pm 0,3$
					$26,6 \pm 0,2$
C <sup>-</sup>	4,2	24,7	—		P : $37,2 \pm 0,5$
					$30,6 \pm 0,4$
					$33,1 \pm 1,2$
					$35,6 \pm 0,7$
CH <sup>-</sup>	5,0	10,2	9,6		A : $10,6 \pm 0,2$ (*)
		24, $\delta$	—		P : (24,6)
CH <sup>2-</sup>	1,6	8,9	8,3		A : $9,6 \pm 0,2$ (*)
			9,3		
		53,4	—		P : $24,9 \pm 0,5$
					$29,6 \pm 0,7$
CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,04	—	—		—

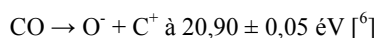
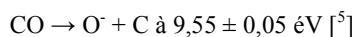
(\*) Les figures 1, 5 et 7 donnent une échelle d'énergie des électrons non corrigée. A et P indiquent s'il s'agit d'un attachement électronique ou d'une paire d'ions.

Sur la base de cette loi, compte tenu de la distribution énergétique des électrons, on a choisi de prendre le potentiel critique :

1° d'un processus d'attachement électronique, au maximum du pic de résonance.

2° d'un processus de paire d'ions au point d'inflexion de la courbe d'efficacité d'ionisation.

Pour calibrer l'échelle d'énergie des électrons, nous utilisons les potentiels critiques de l'ion  $O^-$  apparaissant dans CO.



## RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Dans le tableau qui précède, nous mentionnons les ions négatifs composant le spectre du méthane, déterminé avec des électrons d'une énergie de 50 eV. Les abondances sont rapportées à l'ionisation totale négative.

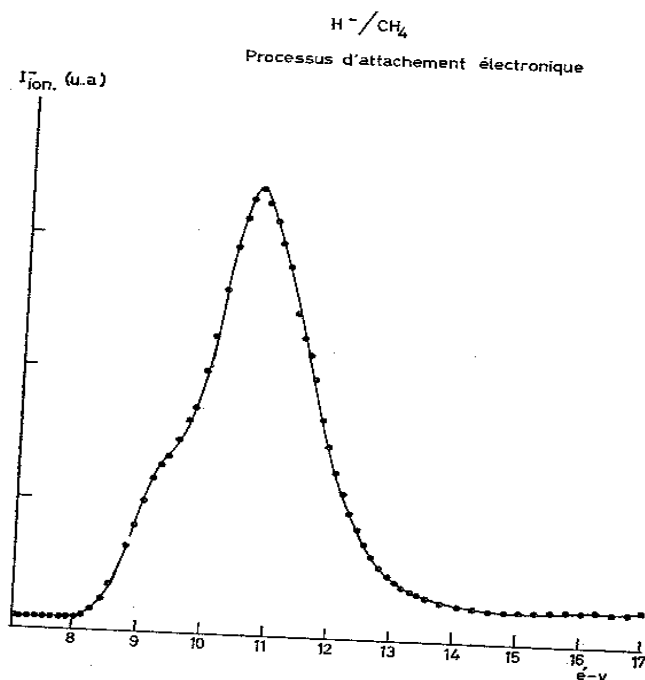
Exception faite pour l'ion  $CH_3^-$ , dont l'intensité est très faible, nous avons étudié séparément la courbe d'ionisation de tous les ions. Les potentiels critiques sont repris dans le tableau qui précède, ainsi que les résultats obtenus antérieurement par L. G. Smith [<sup>7</sup>] et L. v. Trepka [<sup>8</sup>].

## DISCUSSION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

a) L'ion  $H^-$ .

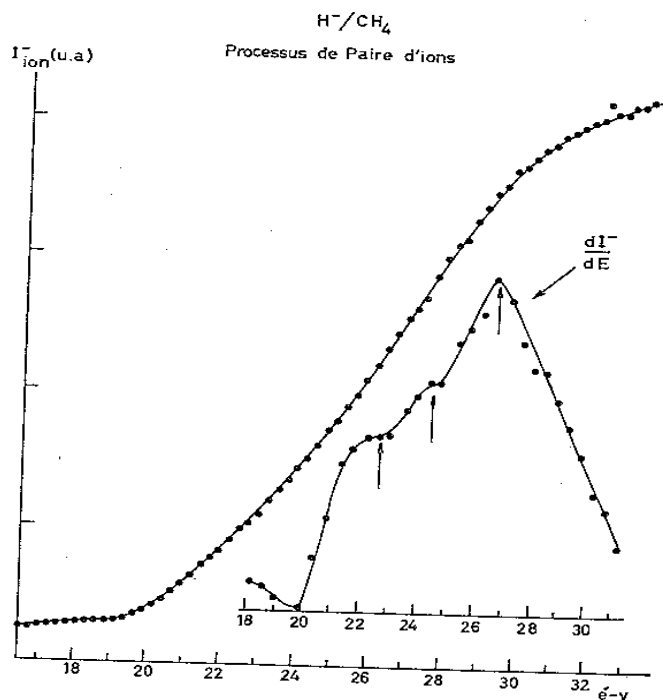
Les figures 1 à 3 montrent les courbes d'ionisation obtenues pour l'ion  $H^-$ .

**Fig. 1.**

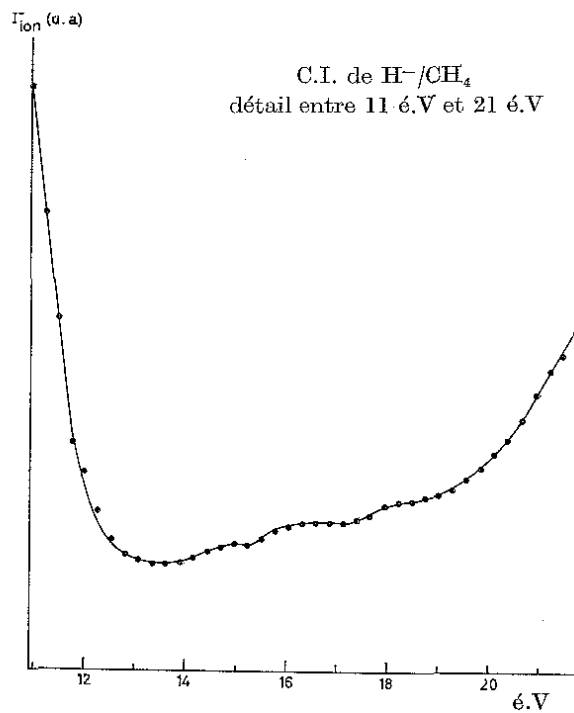


On note l'existence de deux processus d'attachement électronique à 8,5 éV et 9,9 éV successivement. L'accord avec les travaux antérieurs est satisfaisant. La différence est due au fait que le potentiel d'apparition d'un processus d'attachement électronique est généralement déterminé par extrapolation linéaire.

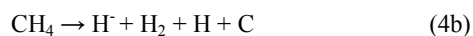
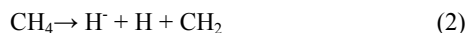
**Fig. 2**



**Fig. 3**



Les mécanismes pouvant conduire à la formation de  $H^-$  sont les suivants :



La position probable des maxima, est donnée par la relation :

$$P.A. = D - E.A. + E.E. + E.C.$$

où P.A. est le potentiel d'apparition du phénomène d'attachement électronique ; D est (sont) l'(les) énergie(s) de dissociation, E.A. est l'électroaffinité, E.E. est l'énergie d'excitation vibronique et E.C. est l'énergie cinétique emportée par l'ion et les fragments neutres. En adoptant la valeur la plus récente, 0,75 eV, pour l'électroaffinité de l'hydrogène [9] et pour les valeurs des différentes énergies de dissociation dans le méthane :

$$D(CH_3 - H) = 4,41 \text{ eV} [11], \quad D(CH_2 - H) = 4,87 \text{ eV} [11], \\ D(CH - H) = 4,68 \text{ eV} [12] \quad \text{et} \quad D(CH) = 3,47 \text{ eV} [13].$$

On calcule, pour l'apparition des six mécanismes précités, les énergies critiques suivantes :

(1) 3,66 eV ; (2) 8,53 eV ; (3a) 13,21 eV ; (3b) 8,74 eV ; (4a) 16,68 eV et (4b) 12,21 eV.

Le mécanisme (2), où l'ion  $H^-$  apparaît à l'état fondamental et sans énergie cinétique, est compatible avec les résultats expérimentaux.

T. E. Sharp et J. A. Lowell [14] ne définissent qu'un seul potentiel critique à 8,5 eV et l'attribuent au mécanisme (1). L'ion  $H^-$  emporterait une énergie cinétique supérieure à 4 eV.

Nous avons effectué une analyse de la courbe d'ionisation de l'ion  $H^-$ , en faisant varier le potentiel défecteur du faisceau d'ions et nous avons porté l'intensité des pics de résonance en fonction de ce potentiel. Seule la composante d'énergie cinétique perpendiculaire à l'axe optique du spectromètre est ainsi analysée.

L'expérience montre que les processus d'attachement électronique situés à 8,5 eV et 9,9 eV apparaissent avec peu d'énergie cinétique. Cependant l'ion  $H^-$  apparu à 8,5 eV possède une composante dotée d'énergie cinétique.

Le potentiel critique déterminé à 9,9 eV peut être attribué au mécanisme (3b). L'excès d'énergie, soit 1,2 eV, est attribuable à l'excitation de plusieurs quanta de vibration dans  $H_2$  et  $CH^*$ .

L'ion  $H^-$  provenant de la molécule  $H_2$  ne présente pas d'états excités électroniquement à 1,2 eV au-dessus de l'état fondamental, ainsi que le montrent les courbes de section efficace de photodétachement et d'attachement électronique obtenues par Smith [9], Rapp et Briglia [16] et Schulz [17] respectivement. Il est donc probable que les deux processus d'attachement électronique sont attribuables respectivement aux mécanismes :



2° Dans un domaine d'énergies plus élevées, nous observons un accroissement du courant ionique. La courbe obtenue correspond à l'apparition d'une paire d'ions. Nous observons un potentiel critique à 22,6 eV, à 24,3 eV et à 26,6 eV.

Simultanément, dans un travail parallèle réalisé en ce laboratoire, J. Delwiche [18] a étudié les ions

positifs apparaissant dans le méthane par la technique R.P.D. La courbe d'efficacité d'ionisation de  $\text{CH}^+$  présente des potentiels critiques à 22,6 éV, 24,1 éV et 26,1 éV. La concordance des valeurs critiques obtenues par les deux techniques indique que l'ion  $\text{H}^+$  apparaît suivant le mécanisme :

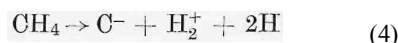
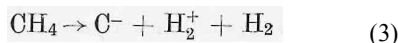
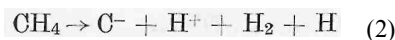
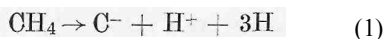


mais où l'ion positif impliqué dans la paire d'ions se trouverait dans plusieurs états électroniques excités. Il pourrait s'agir des états  $^1\Sigma^+$ ,  $^3\Pi$ ,  $^1\Pi$  respectivement. L'état  $^1\Sigma^+$  est l'état fondamental de l'ion. L'état  $^1\Pi$  est un état excité qui se situe à environ 3 éV au-dessus de l'état fondamental [13]. L'apparition de l'état  $^3\Pi$  est moins certaine, la transition étant interdite en spectroscopie optique. La figure (3) donne la courbe d'efficacité d'ionisation entre 11 et 21 éV. Le courant ionique négatif ne s'annule pas entre le pic de résonance et la courbe relative au processus de paire d'ions. Nous avons fait la même observation pour tous les ions que nous avons étudiés. C. E. Melton [19], en étudiant l'ion  $\text{CH}_3^+$  dans le méthane par la technique R.P.D., détermine un potentiel critique à 13,7 éV. Il l'attribue au processus  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}$ . D'après la fig. (3), nous ne pouvons pas mettre en évidence un tel processus. D'autres études [18, 22], portant sur le même ion dans le méthane, par la technique R.P.D., fournit le potentiel d'apparition de l'ion  $\text{CH}_3^+$  à 14,1 éV. Ces deux faits expérimentaux ne concordent pas avec la valeur expérimentale à 13,7 éV de C.E. Melton.

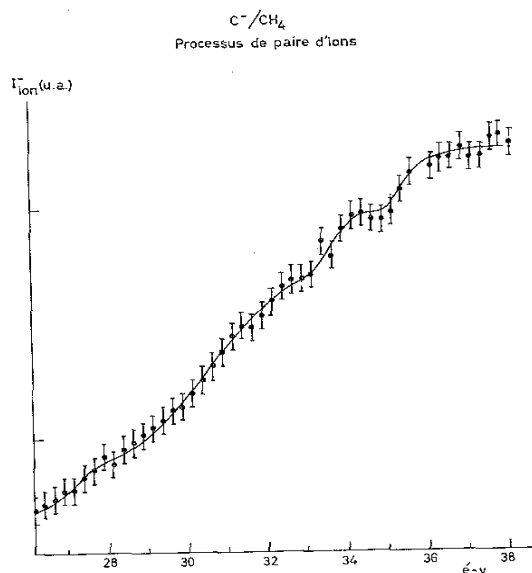
b) *L'ion  $\text{C}^-$*  (fig. 4).

Cet ion n'apparaît que par le processus de paire d'ions. Nous n'enregistrons pas de courant ionique mesurable en dessous de 20 éV. Dans la courbe d'ionisation, nous notons quatre points d'inflexion situés successivement à :  $(27,2 \pm 0,5)$  éV ;  $(30,6 \pm 0,4)$  éV ;  $(33,1 \pm 1,2)$  éV ;  $(35,6 \pm 0,7)$  éV

Les mécanismes qui peuvent donner naissance à l'ion  $\text{C}^-$  par le processus d'apparition de paire d'ions sont :



**Fig. 4**



Le potentiel d'apparition des paires d'ions est donné par la relation :

$$P.A. = D - E.A. + I + E.E. + E.C.$$

où I désigne le potentiel d'ionisation de l'ion positif associé dans la paire d'ions.

La valeur de l'électroaffinité de l'atome de C est 1,24 eV<sup>[20]</sup>, l'ion C<sup>-</sup> étant dans son état fondamental <sup>4</sup>S. Sur la base des énergies de dissociation données antérieurement, par la voie du calcul nous obtenons respectivement les énergies (1) 29,78 eV, (2) 25,31 eV, (3) 24,49 eV et (4) 28,96 eV pour les différents processus précités. L'ion négatif, les fragments neutres et positifs sont supposés apparaître à l'état fondamental.

Par la voie du calcul théorique, on a obtenu l'électroaffinité de C, l'ion C<sup>-</sup> apparaissant dans les états <sup>2</sup>D et <sup>2</sup>P [<sup>20</sup>, <sup>21</sup>], soit - 0,05 eV et - 0,22 eV respectivement. D'autre part, les fragments neutres, H et H<sub>2</sub>, et l'ion positif H<sub>2</sub><sup>+</sup>, peuvent être dans un état électronique excité. Nous obtenons de la sorte de nombreuses possibilités. Il nous est impossible, à l'heure actuelle, de préciser la nature des mécanismes en cause.

Nous avons tenté de trouver un complément d'information dans la courbe d'efficacité d'ionisation de H<sup>+</sup>. La courbe directe ne peut être exploitée actuellement. La dérivée première de la courbe d'ionisation et la technique R.P.D. fourniront plus de renseignements.

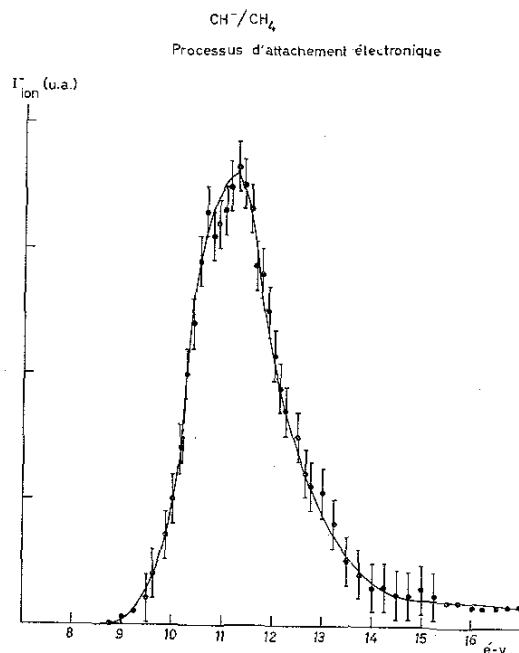
c) L'ion CH<sup>-</sup> (fig. 5 et 6).

Cet ion apparaît par deux processus. On observe un pic de résonance à 10,6 ± 0,2 eV. La courbe relative au processus de paire d'ions ne présente aucune structure. Nous ne pouvons définir qu'un seuil à 24,6 eV, début d'accroissement du courant ionique. En réalité, la courbe résulte probablement de la superposition d'états vibroniques excités de l'ion CH<sup>-</sup>.

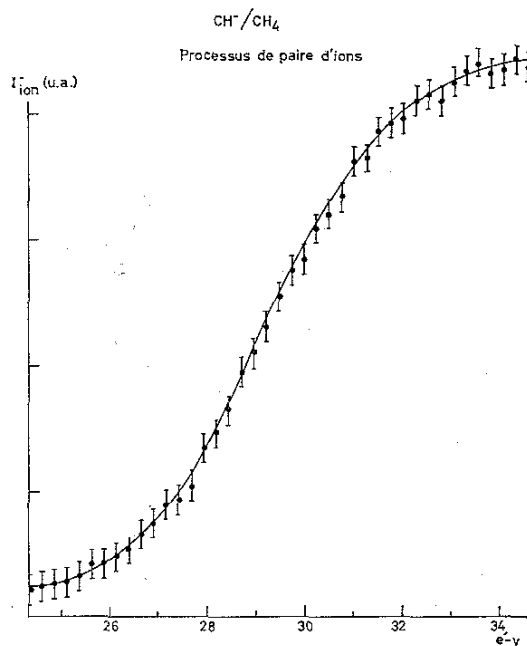
De l'examen du schéma des niveaux d'énergie [<sup>13</sup>] du radical NH, isoélectronique de l'ion CH<sup>-</sup>, il ressort que les niveaux vibroniques ne peuvent pas être résolus au moyen de la technique que nous utilisons. Ainsi par exemple, entre 0 et 4 eV, on note l'existence des états <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>, <sup>1</sup>Δ, <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> et <sup>3</sup>Π respectivement.

Par ailleurs, le désaccord entre les différentes valeurs de l'électro-affinité données dans la littérature pour le radical CH<sup>•</sup> [<sup>8</sup>, <sup>10</sup>], obtenues par impact électronique, ne permet aucun calcul.

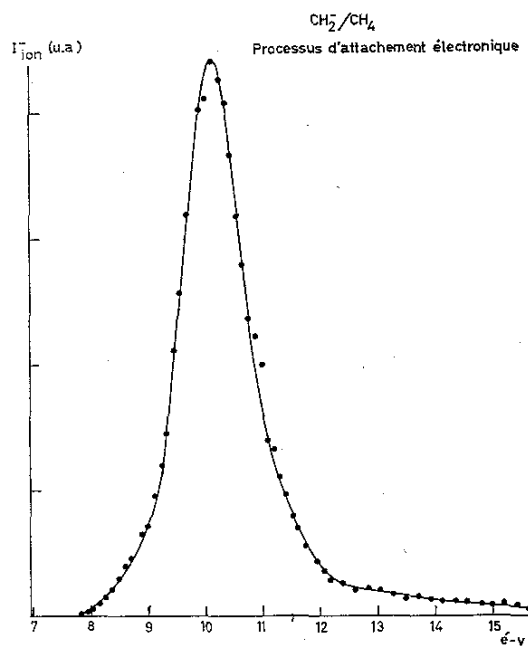
**Fig. 5**



**Fig. 6**



**Fig. 7**



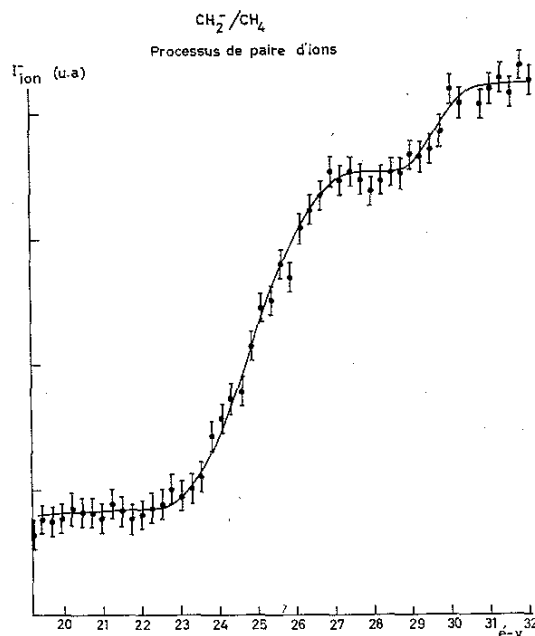
d) L'ion  $\text{CH}_2^-$  (fig. 7 et 8).

La courbe d'ionisation de l'ion  $\text{CH}_2^-$  présente un pic de résonance à  $9,6 \pm 0,2$  eV. On détermine deux points d'inflexion dans la courbe relative au processus de paire d'ions : 24,9 eV et 29,6 eV respectivement.

Ici également la littérature ne renseigne pas de valeur précise pour l'électroaffinité du radical  $\text{CH}_2^\bullet$  et pour les potentiels d'excitation de l'ion  $\text{CH}_2^-$ .



**Fig. 8**



## CONCLUSIONS

De cette première étude, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1° Un même ion négatif apparaît presque toujours par deux processus : un processus d'attachement électronique et un processus de paire d'ions.

2° Généralement, ces processus ne sont pas simples. Si l'ion négatif apparaît souvent dans son état fondamental, ses partenaires positifs ou neutres peuvent apparaître dans l'état fondamental, ou dans des états électroniques et vibrationnels excités.

3° Notre étude montre que l'interprétation des résultats expérimentaux est rendue difficile actuellement par le défaut d'information sur l'électroaffinité des radicaux et les niveaux électroniques excités des ions négatifs.

Dans une étude en cours, nous espérons pouvoir, grâce à une étude systématique des mêmes ions issus de composés différents, apporter des précisions au sujet de ces grandeurs.

## REMERCIEMENTS

Nous remercions M. le Professeur L. D'Or pour l'intérêt constant qu'il témoigne à nos travaux.

Nous adressons nos remerciements à M. J. Momigny et M. J. Col-lin pour leurs conseils éclairés.

Nous remercions l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture qui nous a permis d'entreprendre ce travail.

L'acquisition du spectromètre utilisé fut rendue possible grâce à l'intervention financière du Fonds de la Recherche Scientifique Fondamentale Collective. Qu'il veuille trouver ici l'expression de notre gratitude.

## BIBLIOGRAPHIE

- [<sup>1</sup>] H. S. W. MASSEY et H. S. BURHOP, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*. Oxford Univ. Press (1952).
- [<sup>2</sup>] H. S. W. MASSEY, *Negative Ions*. Univ. Press. Cambridge (1950).
- [<sup>3</sup>] F. H. FIELD et J. C. FRANKLIN, *Electron Impact Phenomena*. A. P. (1958).
- [<sup>4</sup>] S. GELTMAN. *Phys. Rev.*, 102 (1956), 171.
- [<sup>5</sup>] K. KRAUSS. *Diplomarbeit*, Hamburg (1961).
- [<sup>6</sup>] L. M. BRANSCOMB. *J. Chem. Phys.*, 29, 2 (1958), 452.
- [<sup>7</sup>] L. G. SMITH. *Phys. Rev.*, 51 (1937), 263.
- [<sup>8</sup>] L. v. TREFKA et H. NEUERT. *Z. Naturf.*, 18a (1963), 1295.
- [<sup>9</sup>] S. J. SMITH et D. V. BURCH. *Phys. Rev.*, 116, 5 (1959), 1125.
- [<sup>10</sup>] V. I. VEDENEYEV et Coll., *Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities*. Arnold éd.. (1966).
- [<sup>11</sup>] V. H. DIBELER, R. REESE, M. KRAUSS et F. N. HARLLEE. *J.C.P.*, 42, 11 (1965), 3791.
- [<sup>12</sup>] J. A. KERR. *Chem. Rev.*, 66, 5 (1966), 425.
- [<sup>13</sup>] G. HERZBERG, *Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand, 2<sup>e</sup> éd. (1950), p. 518.
- [<sup>14</sup>] T. E. SHARP et J. T. DOWELL, 14<sup>th</sup> Ann. Conf. on Mass Spectrometry ASTM.E-14, Dallas, Mai 1966.
- [<sup>15</sup>] J. D. CRAGGS et B. A. TOZER. *Proc. Soc.*, A 254 (1960), 229.
- [<sup>16</sup>] D. RAPP, T. E. SHARP et D. D. BRIGLIA. *Phys. Rev. Let.*, 14 (1955), 533.
- [<sup>17</sup>] G. J. SCHULZ. *Phys. Rev.*, 113 (1959), 816.
- [<sup>18</sup>] J. DELWICHE (à paraître).
- [<sup>19</sup>] C. E. MELTON et W. H. HAMILL. *J.C.P.*, 41 (1964), 546.
- [<sup>20</sup>] M. L. SEMAN et L. M. BRANSCOMB. *Phys. Rev.*, 125 (1962), 1602.
- [<sup>21</sup>] B.I. MOISEWITCH, *Advances in Atomic and Molecular Physics*, vol. I, éd. D. B. Bates et I. Esterman A. P. (1965).
- [<sup>22</sup>] J. COLLIN. Thèse d'Agrégation de l'Enseignement Supérieur, Université de Liège (1966).