

M. A. ALMOSTER FERREIRA

M. MANUELA VAZ PIRES

Faculdade de Ciências  
Lisboa-2

Laboratório Calouste Gulbenkian  
de Espectrometria de Massa e Física  
Molecular (C. E. E. N.-I. A. C.)

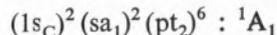


## CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA IONIZAÇÃO DO IODETO DE METILO POR IMPACTO ELECTRÓNICO (1)

*Estuda-se a influência no espectro de massa por impacto electrónico do  $\text{CH}_3\text{I}$ , da pressão do gás na câmara de ionização, pondo-se a hipótese do ião molecular se formar, em parte, como consequência duma reacção ião-molécula. O cálculo da secção eficaz de transferência de carga entre o ião  $\text{I}^+$  e a molécula neutra confirma que o processo de colisão é altamente provável.*

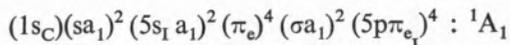
## 1 — INTRODUÇÃO

A estrutura electrónica do estado fundamental dos halogenetos de metilo pode deduzir-se da do metano que é a seguinte (1):



onde os orbitais estão representados por ordem decrescente de energia de ionização. O primeiro potencial de ionização do metano referir-se-á, então, à energia necessária para remover um electrão do orbital triplamente degenerado ( $pt_2$ ). Substituindo um dos átomos de hidrogénio por um átomo de halogéneo, reduz-se a simetria  $T_d$ , a cujo grupo o metano pertence, a uma simetria  $C_{3v}$  e o orbital ( $pt_2$ ) desdobra-se nos orbitais ( $\pi_e$ )<sup>4</sup> e ( $\sigma a_1$ ), dos quais o último é o responsável pela ligação carbono-halogéneo.

Para o iodeto de metilo, a estrutura será (2):



O mais baixo potencial de ionização do iodeto de metilo, corresponde à remoção de um electrão do orbital ( $5p\pi_e$ ) não ligante, que está, na sua maior parte, localizado no átomo de halogéneo. MORRISON *et al.* (3), a partir de curvas de ionização do  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , obtidas por fotoionização, verificaram que os potenciais de ionização adiabático e vertical do iodeto de metilo coincidem, o que os levou a concluir que o electrão removido pertence a um orbital não ligante. Como consequência desta remoção, obtém-se um ião no estado  $^2E$  que é duplamente degenerado, e deverá estar sujeito a efeitos de Jahn-Teller e de spin-orbital.

Nas moléculas em que o acoplamento spin-orbital é forte, como é o caso do iodeto de metilo, há a considerar o desdobramento nos dois estados  $^2E_{1/2}$  e  $^2E_{3/2}$ . MULLIKEN (1) deduziu que a diferença de energia destes dois estados para o iodeto de metilo seria 0,625 eV, o que foi posteriormente confirmado experimentalmente por espectroscopia de absorção (4), de fotoelectrões (2), e de impacto fotónico (3, 5) e electrónico (6, 7).

(1) Subsidiado pelo Projecto de Investigação (I.A.C.) TLF 2.

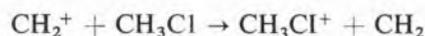
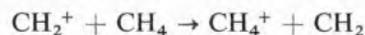
Parece não haver dúvidas, que o primeiro potencial de ionização do  $\text{CH}_3\text{I}$  está correctamente atribuído, correspondendo-lhe um valor que varia entre 9,50 eV e 9,56 eV (2, 3, 4, 6) para o estado  $E_{1/2}$ . Para o estado  $E_{3/2}$  os valores existentes na literatura oscilam entre 10,00 eV e 10,19 eV, o que mostra uma boa concordância com os valores teóricos calculados, pois as diferenças encontradas são sobretudo inerentes à técnica experimental utilizada.

No que respeita a outros possíveis limiares observáveis nas curvas de ionização já as conclusões não são tão seguras. As curvas de ionização do metano e dos halogenetos de metilo apresentam descontinuidades numa zona de energia dos electrões ionizantes que se situa à volta dos 19 eV. Segundo FROST e MC DOWELL (7) e COLLIN (8) e colaboradores, devem ser interpretadas como correspondendo à remoção dum electrão do orbital ( $s_a$ ) do grupo metilo, existente tanto no metano como nos halogenetos de metilo. Contudo SJÖGREN (9) parece provar que a energia necessária para remover um electrão desse orbital é da ordem de grandeza dos 24 eV, atribuindo por isso a esse electrão o limiar a 23,8 eV, observado por COLLIN nas curvas de ionização do metano, e não o que corresponde a 19 eV. Como consequência do seu estudo por meio de impacto electrónico e por bombardeamento com iões positivos, tanto no metano como em alguns halogenetos de metilo, SJÖGREN (9) demonstra que o limiar a cerca de 19 eV deve antes ser devido a reacções ião-molécula entre a molécula neutra e o ião  $\text{CH}_2^+$  proveniente da dissociação da mesma. Em apoio desta conclusão, é de mencionar que TSUDA e HAMILL (10) ao estudarem a formação do ião  $\text{CH}_2^+$  proveniente dos halogenetos de metilo observaram que as curvas de ionização deste ião apresentam diversos limiares significativos, dos quais, o mais elevado, justifica a possibilidade de reacções ião-molécula que expliquem o limiar a 19 eV no metano e halogenetos de metilo.

A existência de reacções ião-molécula para misturas gasosas foi posta em relevo por MARMET e MORRISON (11) em 1962. MELTON e HAMILL (12) apresentam resultados comprovativos deste tipo de reacção a pressões tão baixas como  $10^{-5}$  mm Hg, e estes mesmos autores (13) mostraram ainda ser possível que os valores dos potenciais de aparecimento de iões positivos sejam influenciados por essas reacções.

A formação do ião molecular do metano  $\text{CH}_4^+$  e do cloreto de metilo  $\text{CH}_3\text{Cl}^+$  em consequência de reacções ião-molécula, é largamente comprovada por SJÖGREN (9). Para o iodeto de metilo demonstra que a baixas pressões e energias de cerca de 15,8 eV, o ião molecular praticamente não existe formado por ionização directa da molécula, ou seja, como resultado do impacto electrónico, sendo por isso de pôr em dúvida a sua existência a energias superiores. O facto do ião molecular existir a pressões mais elevadas poderá portanto ser atribuído a processos de colisão.

No caso do metano e do cloreto de metilo, é o ião  $\text{CH}_2^+$  o responsável pela formação do ião molecular em consequência de fenómenos de transferência de carga do tipo



A formação do ião  $\text{CH}_3\text{I}^+$  por um processo análogo, é pouco provável dado que a abundância relativa do ião  $\text{CH}_2^+$  no espectro de massa do iodeto de metilo é muito pequena. No entanto, visto que o potencial de ionização do iodeto de metilo é bastante baixo como já vimos, SJÖGREN põe a hipótese, não comprovada, de outros fragmentos provenientes de dissociação por impacto electrónico serem responsáveis por reacções ião-molécula, hipótese essa que foi analisada no presente trabalho.

## 2 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS E SUA INTERPRETAÇÃO

Todos os resultados experimentais foram obtidos num espectrómetro de massa de impacto electrónico e simples focagem, modelo MS2-SG da AEI, devidamente equipado de modo a permitir medidas de potenciais de aparecimento, e no qual a energia dos electrões ionizantes pode ser diminuída de modo a atingir valores nominais tão baixos como 5 eV, podendo variar de 0,05 em 0,05 eV, sendo as medidas feitas com um voltímetro digital.

Traçou-se a curva de ionização do ião  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , que se encontra na fig. 1 e onde se detectam diversos

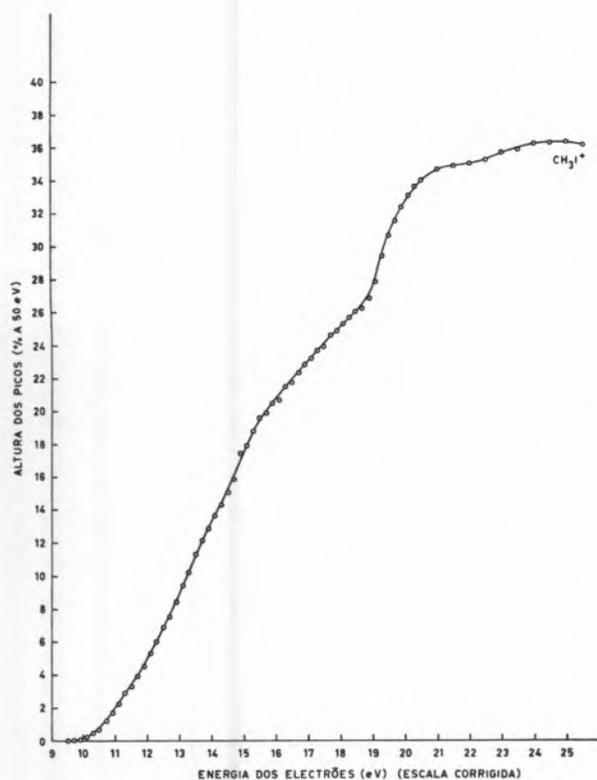


Fig. 1

Curva de ionização do iodeto de metilo. A escala de energias está corrigida relativamente ao valor do potencial de ionização do cripton.

limiares de ionização que podem ser atribuídos a diferentes estados electrónicos do ião. Pode observar-se também a descontinuidade a cerca de 19 eV, já mencionada, e que, de acordo com SJÖGREN, deve ser interpretada como consequência de reacções ião-molécula, que ocorrem na câmara de ionização do espectrómetro de massa.

Determinou-se o potencial de aparecimento do ião  $\text{CH}_3\text{I}^+$ , utilizando o cripton como gás de referência para calibração da escala de energia dos electrões. Recorrendo aos diferentes métodos estabelecidos para a determinação de potenciais de aparecimento (14) a partir de curvas de ionização por impacto electrónico, encontrou-se o valor de  $9,50 \pm 0,10$  eV, que está em boa concordância com os valores da literatura.

A fim de verificar a possível existência de reacções ião-molécula na câmara de ionização e a sua contribuição para qualquer dos iões positivos que constituem o espectro de massa por impacto

electrónico do iodeto de metilo estudou-se, seguidamente, o modo como esse espectro varia com a pressão da amostra. Por outras palavras estudou-se o modo como a quantidade de amostra submetida ao impacto electrónico, mantendo constante a energia dos electrões ionizantes, foi afectar o respectivo espectro de massa.

Na tabela I encontram-se os valores das abundâncias relativas dos diferentes iões, normalizados para a corrente iónica do ião molecular à qual foi atribuído o valor 100, para diferentes pressões de iodeto de metilo, medidas no sistema de introdução da amostra. Com esses valores foram construídas as rectas apresentadas na fig. 2 que mostram que, para as diferentes pressões realizadas, a abundância relativa dos vários iões se mantém praticamente constante, excepto no caso do ião  $\text{I}^+$  que diminui sensivelmente com o aumento de pressão. Esse decréscimo na sua intensidade explica-se pela sua contribuição para a formação doutros iões por um processo de transferência de carga, reacção favorecida não só pela elevada massa deste ião, bem como pela sua elevada abundância. Para os iões  $\text{CH}_2\text{I}^+$  e  $\text{CH}_2^+$  nota-se também um ligeiro decréscimo na respectiva abundância, mas em ambos os casos essa variação é pouco significativa.

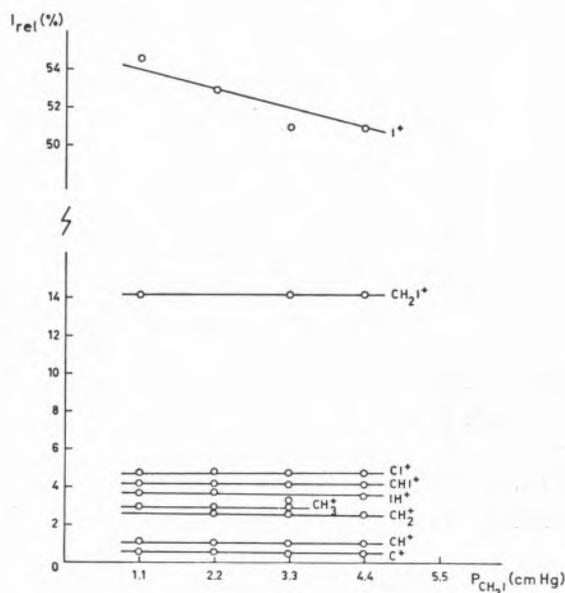


Fig. 2

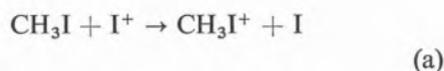
Variação da intensidade relativa dos iões provenientes do iodeto de metilo com o aumento de pressão deste.

Tabela I

Abundâncias relativas dos iões do espectro de massa do  $\text{CH}_3\text{I}$  a várias pressões, como percentagem da abundância do ião molecular

Pressão de $\text{CH}_3\text{I}$ no sistema de introdução (cm Hg)	Concentração de $\text{CH}_3\text{I}$ na câmara de ionização (moléculas. $\text{cm}^{-3}$ )	Abundâncias Relativas									
		$\text{CH}_3\text{I}^+$	$\text{CH}_2\text{I}^+$	$\text{CHI}^+$	$\text{CI}^+$	$\text{IH}^+$	$\text{I}^+$	$\text{CH}_3^+$	$\text{CH}_2^+$	$\text{CH}^+$	$\text{C}^+$
1,1	$0,12 \times 10^{14}$	100	14,30	4,16	4,75	3,68	54,60	2,99	2,85	1,11	0,61
2,2	$0,24 \times 10^{14}$	100	—	4,16	4,80	3,72	52,94	2,57	2,62	1,08	0,60
3,3	$0,36 \times 10^{14}$	100	14,17	4,08	4,70	3,23	51,14	2,98	2,52	1,04	0,59
4,4	$0,48 \times 10^{14}$	100	14,11	4,11	4,74	3,57	51,04	2,95	2,48	1,02	0,57

Admitindo a possibilidade de o ião  $\text{I}^+$  contribuir para a formação do ião molecular por um processo de transferência de carga do tipo



a determinação da secção eficaz para esta reacção, permite tirar conclusões de natureza quantitativa sobre a probabilidade da mesma.

Vejamos como calcular essa secção eficaz.

Num espectrómetro de massa, a abundância de qualquer ião formado directamente como resultado do impacto electrónico, é proporcional à secção eficaz da reacção e à pressão parcial do componente na câmara de ionização. Se um ião assim formado, contribui para nova reacção, a sua intensidade deve diminuir, sendo essa diminuição proporcional à secção eficaz da reacção secundária e à pressão da espécie com a qual o ião vai reagir. No caso concreto duma reacção de transferência de carga, entre o ião  $\text{I}^+$  e a molécula neutra  $\text{CH}_3\text{I}$ , a intensidade iónica do ião  $\text{I}^+$  pode ser traduzida pela expressão

$$i_{\text{I}^+} = k\sigma_i p_{\text{I}^+} (1 - \sigma_{\text{tc}} p_{\text{CH}_3\text{I}}) \quad (\text{b})$$

em que  $k$  é um factor de proporcionalidade,  $\sigma_i$

representa a secção eficaz de ionização por impacto electrónico do ião  $\text{I}^+$ ,  $\sigma_{\text{tc}}$  a secção eficaz da reacção de transferência de carga (a) e  $p_{\text{I}^+}$  e  $p_{\text{CH}_3\text{I}}$  as pressões na câmara de ionização.

À expressão (b) pode dar-se a forma

$$i_{\text{I}^+} = k\sigma_i p_{\text{I}^+} - k\sigma_i p_{\text{I}^+} \sigma_{\text{tc}} p_{\text{CH}_3\text{I}}$$

que representa a equação duma recta de coeficiente angular ( $-k\sigma_i p_{\text{I}^+} \sigma_{\text{tc}}$ ) e de ordenada na origem ( $k\sigma_i p_{\text{I}^+}$ ).

Traçando o gráfico da variação da intensidade do ião  $\text{I}^+$  com a pressão em  $\text{CH}_3\text{I}$  na câmara de ionização, obtém-se uma recta na qual a razão entre o coeficiente angular e a ordenada na origem nos permita calcular o valor da secção eficaz da reacção de transferência de carga traduzida pelo esquema (a). Este cálculo exige o conhecimento da pressão, ou antes, da concentração do  $\text{CH}_3\text{I}$  na câmara de ionização, que não é susceptível de ser medida experimentalmente, mas que é directamente proporcional à respectiva pressão no sistema de admissão da amostra no espectrómetro de massa.

A constante de proporcionalidade foi calculada recorrendo ao valor da secção eficaz de formação do ião  $\text{CH}_2^+$  proveniente do metano, conhecida com todo o rigor, por meio de medidas da dependência da intensidade daquele ião com a pressão,

Tabela II

Abundâncias relativas dos iões do espectro de massa do  $\text{CH}_3\text{I}$ , como percentagem da abundância do ião molecular, quando se aumenta a pressão de argon na câmara de ionização

Pressão no sistema de introdução (cm Hg)	Abundâncias Relativas									
	$\text{CH}_3\text{I}^+$	$\text{CH}_2\text{I}^+$	$\text{CHI}^+$	$\text{CI}^+$	$\text{IH}^+$	$\text{I}^+$	$\text{CH}_3^+$	$\text{CH}_2^+$	$\text{CH}^+$	$\text{C}^+$
1,1 $\text{CH}_3\text{I}$ + 0 Ar	100	14,39	3,88	4,41	3,78	45,55	32,12	2,56	1,05	0,60
1,1 $\text{CH}_3\text{I}$ + 1,1 Ar	100	14,03	3,80	4,27	3,74	43,70	31,46	2,43	0,98	0,57
1,1 $\text{CH}_3\text{I}$ + 5,5 Ar	100	13,96	3,96	4,27	3,74	42,44	30,70	2,24	0,90	0,51
1,1 $\text{CH}_3\text{I}$ + 11,0 Ar	100	13,98	3,92	4,27	3,71	40,49	30,39	2,18	0,83	0,49

de acordo com o método indicado por WEXLER (15) para a determinação da secção eficaz de formação de iões primários por impacto electrónico. Essa constante de proporcionalidade que representa a razão entre o número de moléculas por  $\text{cm}^3$  na câmara de ionização e a pressão medida no sistema de introdução da amostra, é, no caso da fonte de ionização do instrumento utilizado, e para as condições de trabalho observadas, igual a  $0,11 \times 10^{14}$  moléculas  $\text{cm}^{-3}$  (cm Hg) $^{-1}$  e permite-nos calcular a concentração de iodeto de metilo na câmara de ionização, a partir do valor medido da pressão do gás no sistema de admissão da amostra.

Com os valores da Tabela I e recorrendo ao método dos mínimos quadrados calculou-se a inclinação e a ordenada na origem da recta que traduz a variação da intensidade do ião  $\text{I}^+$  (como percentagem da intensidade do ião molecular) em função da concentração de moléculas de iodeto de metilo na câmara de ionização.

Para a inclinação da recta obteve-se o valor  $-1,07 \times 10^{-13}$  e para a ordenada na origem 56,43, o que dá para secção eficaz da reacção de transferência de carga

$$\sigma_{\text{tc}} = 0,19 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{molécula}$$

A ordem de grandeza desta secção eficaz mostra

que o processo de transferência de carga é altamente provável.

O método de impacto electrónico, não nos permite, porém, tirar conclusões relativamente à energia a partir da qual o processo de transferência de carga é relevante. Contudo, fez-se também o estudo da variação do espectro de massa do iodeto de metilo quando se aumenta a pressão na câmara de ionização recorrendo a um gás raro, o argon. A tabela II mostra os resultados obtidos com o aumento de pressão em argon e que são comparáveis aos anteriores. Se se atender a que a energia de recombinação (16) do argon é 15,8 eV e que o potencial de aparecimento do ião  $\text{I}^+$  é da ordem de grandeza dos 14,5 eV, pode concluir-se que pelo menos a esta energia, e portanto a energias superiores, o processo de transferência de carga se verifica, mesmo para uma baixa pressão de iodeto de metilo. Parece pois poder concluir-se que no caso de ionização do iodeto de metilo por impacto electrónico, a formação do ião molecular é, pelo menos em parte, devida a reacções de transferência de carga, mas, ao contrário do que acontece com o metano e os outros halogenetos de metilo, não é o ião  $\text{CH}_2^+$  aquele que mais contribui para o processo, mas antes o ião  $\text{I}^+$ .

Os resultados obtidos enquadram-se nas mais recentes correntes relativas à interpretação dos

fenómenos que conduzem à formação dum espectro de massa (17) segundo as quais não só os processos unimoleculares, mas também, os processos resultantes de colisões entre iões e espécies neutras, se apresentam com importância fundamental.

8. Collin, J., «Colloq. Spectros. Int.», Lyon, 1961.
9. Sjögren, H., *Arkiv Fysik*, **31**, 159 (1965).
10. Tsuda, S. e Hamill, W. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 2713 (1964).
11. Marmet, P. e Morrison, J. D., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1238 (1962).
12. Melton, C. E. e Hamill, W. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 1469 (1964).
13. Melton, C. E. e Hamill, W. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 546 (1964).
14. Nicholson, A. J. C., *J. Chem. Phys.*, **29**, 1312 (1958).
15. Wexler, S. e Jesse, N., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3425 (1962).
16. Field, F. H. e Franklin, J. L., «Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions», (Rev. Ed.), Academic Press, London, 1970.
17. Beynon, J. H., Comunicação privada.

## BIBLIOGRAFIA

1. Mulliken, R. S., *J. Chem. Phys.*, **3**, 517 (1935).
2. Turner, D. W. Baker, C., Baker, A. D. e Brundle, C. E., «Molecular Photoelectron Spectroscopy», Interscience Publishers, Inc., London, 1970.
3. Morrison, J. O., Harzeler, H., Inghram, M. G. e Stanton, H. E., *J. Chem. Soc.*, **33**, 821 (1960).
4. Price, W. C., *J. Chem. Phys.*, **4**, 539 (1936).
5. Nicholson, A. C., *J. Chem. Phys.*, **43**, 1171 (1965).
6. Tsuda, S., Melton, C. E. e Hamill, W. H., *J. Chem. Phys.*, **41**, 689 (1964).
7. Frost, D. C. e McDowell, C. A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, *Ser. A*, **241**, 194 (1957).

## ABSTRACT

*The dependence of pressure in the ionization chamber, on the electron impact mass spectrum of CH<sub>3</sub>I has been studied. The hypothesis of the occurrence of ion-molecule reactions towards the formation of molecule ion has been confirmed by the cross-section calculation for the charge exchange process between the I<sup>+</sup> ion and neutral molecules.*