

甲烷分子电子碰撞电离和解离的实验研究*

许慎跃¹⁾²⁾³⁾ 马新文^{1)†} 任雪光²⁾ T. Pflüger²⁾ A. Dorn²⁾ J. Ullrich²⁾

1) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2) (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Saupfercheckweg 1, 69117 Heidelberg, Germany)

3) (中国科学院研究生院, 北京 100049)

(2010年12月16日收到; 2010年12月21日收到修改稿)

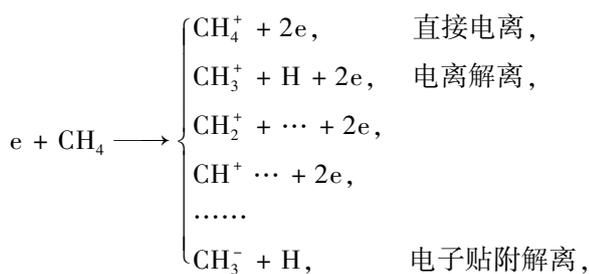
本文利用反应显微成像技术 (reaction microscope) 研究了 54 eV 电子入射甲烷分子导致的电离解离过程, 详细分析了电离解离产生的 CH_2^+ , CH^+ , C^+ 离子碎片的动能分布情况. 实验结果表明, 该入射能量下产生 CH_2^+ , CH^+ , C^+ 离子碎片主要贡献来自 $2a_1$ 内价轨道电子的直接电离过程产生的离子态 $(2a_1)^{-1}$ 和 $1t_2$ 外价轨道电子的电离激发过程产生的离子态 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 的解离, 离子的动能与产生这些碎片离子的初始能态有很强的依赖关系. 其中小于 0.1 eV 的低能离子碎片主要来源于 $(2a_1)^{-1}$ 态的解离, 同时 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态也有贡献; 动能在 0.1 到 0.3 eV 之间的离子, 两种能态的贡献相当; 而动能大于 0.4 eV 的离子碎片几乎全部来源于 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态.

关键词: 反应显微成像谱仪, 电离解离, 能量沉积, 动能分布

PACS: 34. 80. Ht

1. 引言

甲烷分子广泛存在于各种行星的大气层^[1] 及等离子体等环境中, 研究电子碰撞导致的甲烷分子的碎裂过程有助于我们理解天体物理及等离子体物理中的一些基本现象. 不同能量的电子入射甲烷分子的过程中会存在直接电离、电离解离、电子贴附解离等各种各样的反应通道:



不同的反应通道会产生不同的离子碎片, 这些碎片通常会携带一定的动能. 研究这些碎片的动能分布不仅有助于我们理解碎裂过程的发生机理, 同时有助于我们研究这些能量在周围环境中的沉积方式^[2].

在以往的实验研究中, 有很多工作研究了不同

碎片产额随电子入射能量变化关系^[1, 3, 4], 但从碎片动能分布的角度研究碎裂过程的实验非常少. 这是因为要精确测量碰撞产生的离子动能, 首先要将靶子冷却, 以便在动能测量中尽可能消除靶子本身热运动的影响; 以往的能量直接测量方法主要采用基于电磁偏转的能量分析器, 在一次测量中只能选择特定出射角特定能量的离子进行探测, 大大降低了探测效率^[2]. 上世纪末发展起来的冷靶反冲离子动量谱仪 (COLd Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy, COLTRIMS) 技术^[5-7] 有效地克服了上述两个方面的困难. 首先, 由于采用超音速气体靶技术^[8], 靶分子束的温度可以降到 10 K 以内, 极大降低了靶子的热运动动能; 另外动量谱仪由于采用引出加速电场, 对反冲离子的收集立体角很大, 收集效率很高. 在 COLTRIMS 技术基础上发展起来的反应显微成像谱仪技术不仅保持了 COLTRIMS 技术中高效的离子收集功能, 同时实现了对反应末态的出射电子的高效收集, 使得多重符合测量成为可能, 是粒子与原子分子碰撞动力学研究的有利工具^[5, 6].

本文将反应显微成像谱仪技术应用到低能电子入射甲烷分子的电离解离过程研究中. 在实验中

* 国家自然科学基金 (批准号: 10979007, 10674140) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: x. ma@impcas. ac. cn

借助反应谱仪具有很高的符合探测效率的优势,对电离解离过程中的反冲离子和两个出射电子进行符合测量.在数据处理过程中对所探测粒子的动量进行重构,进而计算出其动能.实验中不仅得到了离子碎片的动能分布,同时获得了碰撞过程中出射电子的动能信息,通过这些信息详细研究了离子动能与和解离过程对应的 CH_4^+ 离子的电子态之间的关系.

2. 实验技术

2.1. 实验装置

本实验在德国马普核物理所(Max-Planck-Institut für Kernphysik)的 $(e, 2e)$ 反应谱仪上完成.图1为装置的示意图,详细描述可见文献[9, 10],在此只做简单介绍.脉冲化电子束(能量:54 eV,频率:170 kHz,脉宽:1.5 ns)由热阴极电子枪产生,其穿过中心带孔的反冲离子探测器后与二级差分喷气系统产生的超音速气体冷靶^[8]交叉碰撞.单次碰撞中产生的一个反冲离子和两个出射电子被均匀

电场 E 沿相反的方向引出,随后穿过无场漂移区,最终分别打在离子和电子位置灵敏探测器上.数据获取系统对电子和反冲离子进行符合测量,记录每个带电粒子的到达时间 t 和二维位置 (x, y) 信号.未参加反应的电子束通过电子探测器的中心孔后被收集.电子探测器采用六角延迟线阳极^[11],这种阳极结构不仅具有时间响应快的特点,同时具有很强的多击响应能力,可以实现对碰撞中两个出射电子的同时测量.粒子飞行的加速区和无场漂移区的比例设计为 1:2,满足一维时间聚焦条件,以提高飞行时间的测量精度.实验中为了确定被探测粒子的绝对飞行时间 t ,除了探测器所记录的粒子的到达时间外还需要一个触发信号,为此采用脉冲化的电子束,以调制电子束脉冲化的脉冲信号作为触发信号.实验中采用由一对亥姆赫兹线圈产生的均匀磁场 B 对出射电子进行约束^[12],以增大出射电子收集的立体角.对于能量小于 15 eV 的电子探测效率可达 80%.

在数据进行离线分析过程中,可以通过每个粒子的 (x, y, t) 信息重构该粒子的三维动量,进而计算出其动能.动量还原方法可见文献[13].

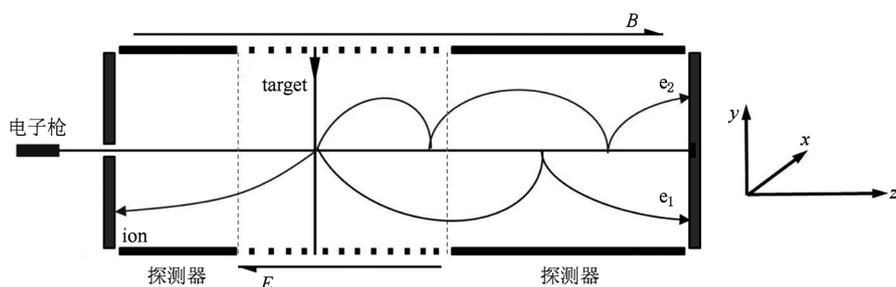


图1 实验装置示意图(E 和 B 分别代表均匀电场和均匀磁场, e_1, e_2 分别代表较先和较后到达电子探测器的出射电子的飞行轨迹,ion代表离子的飞行轨迹,target代表靶子的喷射方向.定义入射电子束的方向为 Z 方向,靶子的运动方向沿 $-Y$ 方向, X 方向与 Y 和 Z 方向垂直,并构成右手坐标系)

2.2. 能量分辨

CH_4 分子 $1t_2$ 轨道电离能为 14.0 eV,我们以 $1t_2$ 轨道电子直接电离过程为标准分析本实验中电子和反冲离子的能量分辨.

图2(a)给出了 $1t_2$ 轨道电子直接电离后两个出射电子的动能之和分布.峰的位置由入射电子能量和 $1t_2$ 轨道电子的电离能决定,峰的半高全宽(FWHM)反映了实验中的电子能量分辨.高斯拟合结果显示该峰的半高全宽约为 5.9 eV.考虑到电离

过程中有可能将 CH_4^+ 同时激发到不同的振动或转动激发态,因此实际的电子能量分辨应好于 5.9 eV.

图2(b)给出了离子动量 P_r 与两个出射电子动量之和 P_{e12} 沿电场方向(即 Z 方向)分量的二维谱,(d)为垂直于电场的 X 方向分量的二维谱.根据动量守恒 P_r 与 P_{e12} 在 Z 方向分量之和应等于入射电子的动量,在(b)中事件计数应沿着对角线方向分布,分布的宽度反映实验中沿该方向总的动量分辨.从图2(b)我们可以看出系统沿 Z 方向的动量分

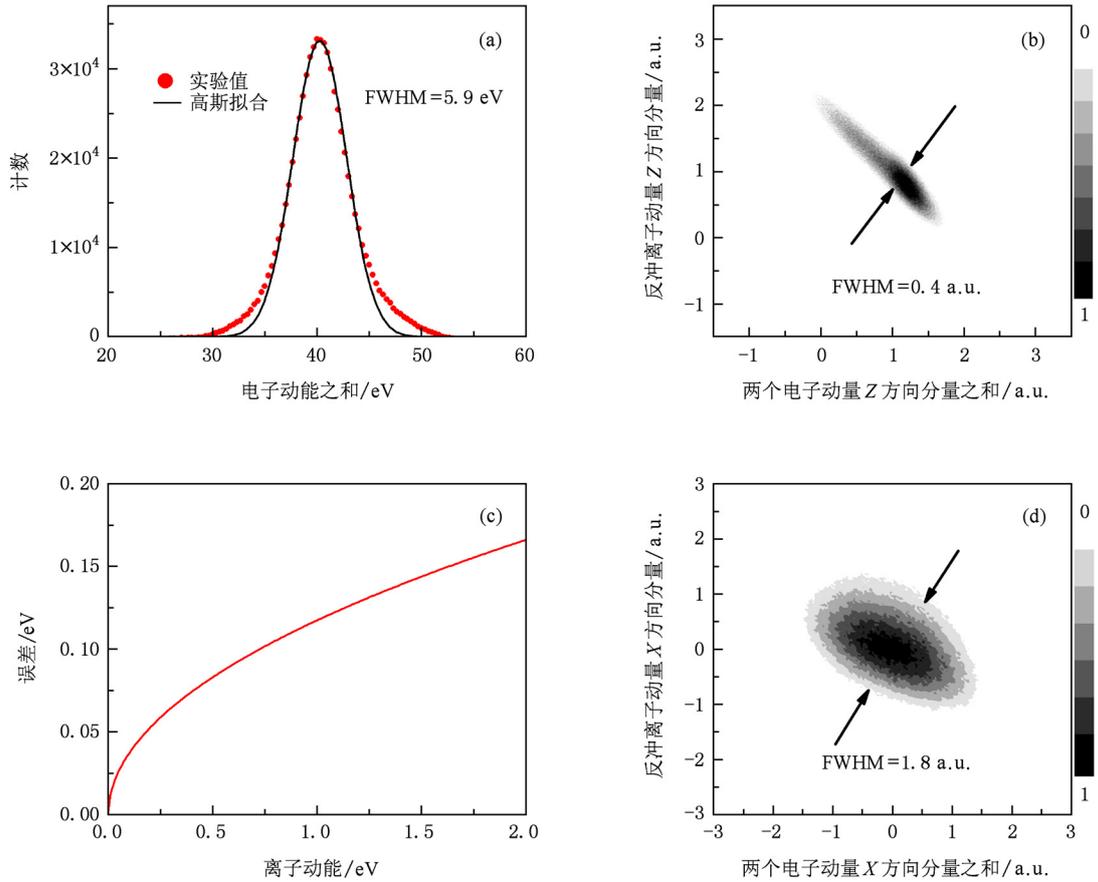


图2 (a)两个出射电子的动能之和分布谱;(b)两个电子动量之和沿Z方向分量与反冲离子动量沿Z方向分量的二维谱;(c)反冲离子能量分辨随离子动能的变化曲线;(d)动量沿X方向分量的二维谱

辨约为 0.4 a. u. , 这个值包含了电子和反冲离子两部分对动量分散的贡献, 故反冲离子 Z 方向动量分辨应好于 0.4 a. u. . 同理我们从图 2(d) 可以得出反冲离子沿 X 方向动量分辨应好于 1.8 a. u. 沿 Y 方向的动量分辨与 X 方向相同. 以上测量结果显示沿着电场方向的动量分辨好于垂直于电场方向的动量分辨, 这是因为 Z 方向的动量通过离子的飞行时间重构得到, 反冲离子飞行时间的测量满足一维聚焦条件, 从而得到了很好的动量分辨. 离子总的动量分辨 ΔP 应好于 $\sqrt{0.4^2 + 1.8^2 + 1.8^2} = 2.5$ a. u. . 在非相对论能区离子动能和动量之间的关系为

$$E = P^2 / (2m), \quad (1)$$

$$P = \sqrt{2mE}. \quad (2)$$

根据误差传递公式可以得到

$$\Delta E = \Delta P \cdot P / m = \Delta P \cdot \sqrt{2E/m}. \quad (3)$$

从(3)式可以看出, 离子的能量分辨与离子的动能及质量有关, 将离子质量和动量分辨的上限 $\Delta P = 2.5$ a. u. 代入(3)式可以得到离子能量分辨随动能

的变化关系. 图 2(c) 以 CH_2^+ 离子为例给出了反冲离子能量测量误差随离子能量的变化曲线, 从图中我们可以看出, 对于能量小于 0.6 eV 的 CH_2^+ 离子, 其能量分辨好于 0.1 eV.

3. 实验结果及讨论

图 3 给出了实验测得的反冲离子的飞行时间谱. 从图 3 中我们可以明显鉴别 CH_4^+ 和 CH_3^+ 两种离子, 但对 CH_2^+ , CH^+ 和 C^+ 三种离子由于飞行时间分布范围较宽, 相互之间以及和 CH_3^+ 离子之间有交叠, 不能明显区分. 根据对飞行时间谱的刻度, 图中箭头表示初始能量为零的离子对应的飞行时间, 较宽的时间分布意味着对应的离子的初始动能分布较大. 为了更深入研究 CH_2^+ , CH^+ , C^+ 离子的产生机理, 我们选取图 3 中两条虚线之间的区域进行研究, 计算与这一区域对应的反冲离子和出射电子的动能. 文献[3]中给出在这一入射能量下三种离子

产额的分支比为 7.32:3.68:1, 在计算反冲离子动能的过程中, 这三种离子从飞行时间谱上不能完全区分, 因此把它们作为一个整体 $\text{CH}_n^+ (n=0,1,2)$ 进行处理. 我们以每种离子质量按分支比的加权平均作为三种离子的平均质量, 以该平均质量代替 CH_n^+ 离子的真实质量计算其动能. 这种近似处理造成的离子动能的相对误差约为 5%.

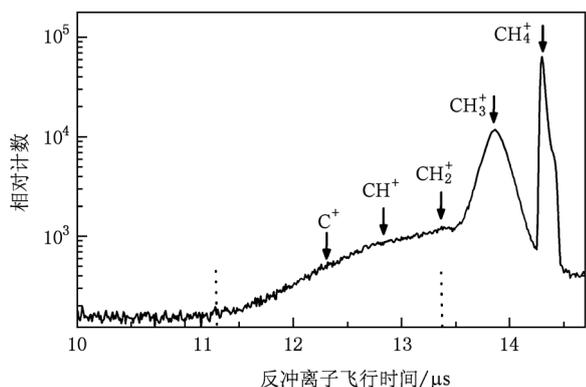


图3 反冲离子飞行时间(图中箭头表示离子的初始动能为零时的飞行时间)

在电子入射导致的 CH_4 分子电解除离过程中, 入射电子首先把分子中的一个电子击出, 产生一个处在某一激发态的中间态离子 $(\text{CH}_4^+)^*$, 该激发态的离子不稳定, 最终解离成不同碎片. 在此我们定义该碰撞过程中的能量沉积为入射电子能量减去两个出射电子的能量. 能量沉积值反映了碰撞过程

中的中间态 $(\text{CH}_4^+)^*$ 与基态 CH_4 分子的能量差.

按照以上近似处理得到的 $\text{CH}_n^+ (n=0,1,2)$ 离子的动能分布如图 4 所示. 这些反冲离子的动能主要集中在 0 到 0.1 eV, 但也有较大能量的离子产生, 实验中观测到的离子的最大动能约为 0.6 eV.

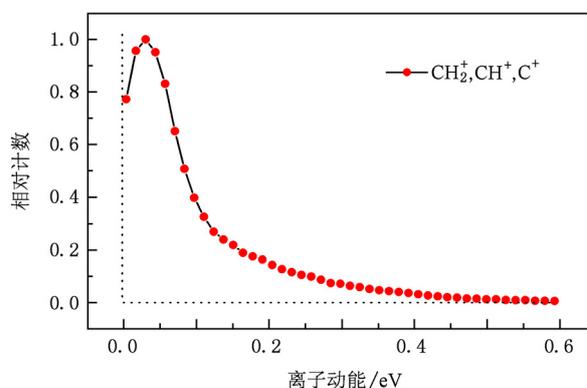


图4 反冲离子动能分布

图 5(a) 给出了 $\text{CH}_n^+ (n=0,1,2)$ 离子的总产额随能量沉积的变化关系, 即能量沉积谱, 该谱中的相对计数做了归一化处理. 图 5(a) 中有两个峰, 峰值分别为 22.3 eV 和 29.5 eV. 文献[14, 15]中指出这两个能量分别对应 CH_4 分子 $2a_1$ 内价轨道电子的直接电离过程产生离子态 $(2a_1)^{-1}$ 和 $1t_2$ 外价轨道电子的电离加激发过程产生离子态 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$. 因此 $(2a_1)^{-1}$ 和 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 等离子态的进一步解

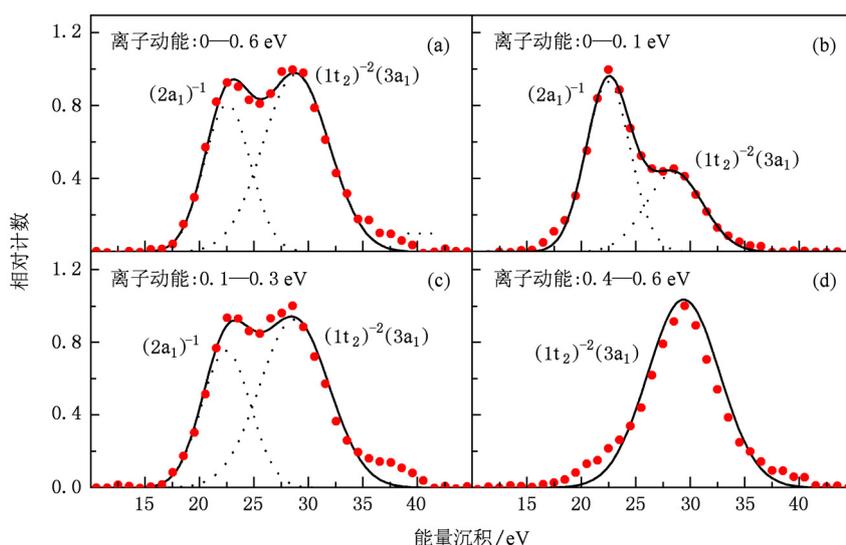


图5 不同出射离子动能下 $\text{CH}_n^+ (n=0,1,2)$ 离子产额随电子能量沉积的变化, 圆点为实验结果, 曲线为高斯拟合. (a), (b), (c), (d) 分别对应离子的动能为 0—0.6 eV, 0—0.1 eV, 0.1—0.3 eV 和 0.4—0.6 eV

离是该入射能量下产生 CH_n^+ ($n=0,1,2$) 离子碎片的主要通道.

为了进一步研究解离过程产生的离子动能对 $(\text{CH}_4^+)^*$ 所处能态的依赖关系,图 5(b)—(d) 分别给出离子的动能为 0—0.1 eV, 0.1—0.3 eV 和 0.4—0.6 eV 时的能量沉积谱. 从图 5(b) 可以看出, 低能(小于 0.1 eV) CH_n^+ ($n=0,1,2$) 离子主要来源于 $(2a_1)^{-1}$ 态对应的解离过程, 同时 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态的解离也有一定贡献. 随着离子动能的增加, $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态的贡献逐渐加强, 当离子动能为 0.1—0.3 eV 时二者的贡献相当, 见图 5(c). 图 5(d) 表明, 离子动能进一步增加到大于 0.4 eV 时 $(2a_1)^{-1}$ 态的解离不再有贡献, 几乎所有的离子碎片都来源于 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态对应的解离过程.

从以上分析中我们可以看出: $(2a_1)^{-1}$ 态对应的解离过程产生的离子动能主要分布在小于 0.3 eV 的区域, 而 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态对应的解离过程对应更宽的动能分布, 从 0 一直延伸到 0.6 eV. 文献[16] 指出 $(2a_1)^{-1}$ 态主要通过 $\text{CH}_4^+ \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2$ 通道解离. 与 $(2a_1)^{-1}$ 态相比, $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态携带了更多的沉积能量, 使阈值更高的其他解离通道(如 $\text{CH}_4^+ \rightarrow \text{C}^+ + \dots$) 成为可能; 同时对 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态, $1t_2$ 轨道电子被电离和激发将导致 CH_4 分子的正四面体构型不再稳定, 这些沉积能量的重新分配可能导致 CH_4^+ 离子通过更丰富的通道解离. 这些可能是导致 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态对应的离子具有更宽的动能分布的原因.

本实验中虽然未能将 CH_2^+ , CH^+ 和 C^+ 三种离子完全分开, 但已经初步得到了碎片离子动能分布

与分子电子态的关系. 在将来的实验中, 可以通过改进反冲离子引出场, 提高反冲离子时间分辨, 使三种离子在飞行时间谱上完全分离, 这将有助于我们更深入研究 CH_4 分子的解离机理.

4. 结 论

我们利用反应显微成像谱仪技术研究了 54 eV 电子碰撞甲烷分子的电离和解离过程. 基于反应谱仪具有反冲离子收集效率高和电子反冲离子符合效率高的优势, 我们进行了对电子碰撞电离和解离过程产生的两个电子和一个出射离子符合测量的实验研究. 本文重点讨论了产生 CH_n^+ ($n=0,1,2$) 离子的电离解离通道, 得到了这些离子的动能分布谱及碰撞过程中的电子能量沉积谱. 从能量沉积谱中我们发现, $(2a_1)^{-1}$ 和 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 能态对应的解离通道是该入射能量下产生 CH_n^+ ($n=0,1,2$) 的主要解离过程, 而且离子的动能对电子能态有很强的依赖关系. $(2a_1)^{-1}$ 态对应的解离通道是产生低能(小于 0.1 eV) 离子的主要过程; 随着离子动能增加 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态的贡献越来越大; 当离子动能大于 0.4 eV 时几乎所有离子都来自 $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ 态的解离.

本研究工作显示了反应谱仪技术在研究电子入射导致的分子解离过程中的强大功能, 这种研究方法可以应用到其它分子解离过程的研究, 能够从多个相关的参数方面深入研究反应机理.

感谢中国科学院与德国马普学会联合培养博士生项目资助许慎跃到马普核物理所学习.

- [1] Liu X, Shemansky D E 2006 *J. Geophys. Res.* **111** A04303
- [2] Gluch K, Scheier P, Schustereder W, Tepnual T, Feketeova L, Mair C, Matt-Leubner S, Stamatovic A, Märk T D 2003 *Int. J. Mass. Spectrom.* **228** 307
- [3] Tian C, Vidal C R 1998 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 895
- [4] Straub H C, Lin D, Lindsay B G, Smith K A, Stebbings R F 1997 *J. Chem. Phys.* **106** 4430
- [5] Ma X W, Zhu X L, Liu H P, Li B, Zhang S F, Cao S P, Feng W T, Xu S Y 2008 *Sci. China. G* **38** 1 (in Chinese) [马新文、朱小龙、刘惠萍、李斌、张少锋、曹士娉、冯文天、许慎跃 2008 中国科学(G 辑) **38** 1]
- [6] Ullrich J, Moshhammer R, Dorn A, Dörner R, Schmidt L P H, Schmidt-Böcking H 2003 *Rep. Prog. Phys.* **66** 1463
- [7] Zhu X L, Ma X W, Li B, Liu H P, Chen L F, Zhang S F, Feng W T 2009 *Acta. Phys. Sin.* **58** 2077 (in Chinese) [朱小龙、马新文、李斌、刘惠萍、陈兰芳、张少锋、冯文天 2009 物理学报 **58** 2077]
- [8] Zhang S F, Ma X W, Liu H P, Li B, Zhu X L 2006 *Sci. China G* **36** 456 (in Chinese) [张少锋、马新文、刘惠萍、李斌、朱小龙 2006 中国科学(G 辑) **36** 456]
- [9] Senftleben A, Pflüger T, Ren X, Al-Hagan O, Najjari B, Madison D, Dorn A, Ullrich J 2010 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43** 081002
- [10] Dürr M, Dimopoulou C, Najjari B, Dorn A, Ullrich J 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 243202
- [11] Xu S Y, Ma X W, Yan S C, Zhu X L, Zhang S F, Feng W T, Li B, Meng L J 2009 *Nuclear Electronics & Detection Technology*

- 29 96 (in Chinese) [许慎跃、马新文、闫顺成、朱小龙、刘惠萍、张少锋、冯文天、李斌、孟令杰 2009 核电子学与探测技术 29 96]
- [12] Feng W T, Ma X W, Liu H P, Chen L F, Li B, Cao S P 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 3637 (in Chinese) [冯文天、马新文、刘惠萍、陈兰芳、李斌、曹士娉 2007 物理学报 56 3637]
- [13] Feng W T, Ma X W, Zhu X L, Zhang S F, Liu H P, Xu S Y, Qian D B, Li B, Yan S C, Zhang D C, Meng L J, Zhang P J 2010 *Acta. Phys. Sin.* **59** 8471 (in Chinese) [冯文天、马新文、朱小龙、张少锋、刘惠萍、许慎跃、钱东斌、李斌、闫顺成、张大成、孟令杰、张鹏举 2010 物理学报 59 8471]
- [14] Fukuzawa H, Odagiri T, Nakazato T, Murata M, Miyagi H, Kouchi N 2005 *J. Phys. B; At. Mol. Opt. Phys.* **38** 565
- [15] Yachi K, Odagiri T, Ishikawa L, Nakazato T, Tsuchida T, Ohno N, Kitajima M, Kouchi N 2010 *J. Phys. B; At. Mol. Opt. Phys.* **43** 155208
- [16] Dutuit O, Ait-Kaci M, Lemaire J, Richard-Viard M 1990 *Phys. Scr.* **T31** 223

Dissociative ionization of methane by 54 eV electron impact*

Xu Shen-Yue¹⁾²⁾³⁾ Ma Xin-Wen^{1)†} Ren Xue-Guang²⁾ T. Pflüger²⁾ A. Dorn²⁾ J. Ullrich²⁾

1) (Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China)

2) (Max-Planck-Institut für Kernphysik, Saupfercheckweg 1, 69117 Heidelberg, Germany)

3) (Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(Received 16 December 2010; revised manuscript received 21 December 2010)

Abstract

The dissociative ionization process of methane induced by 54 eV electron impact is investigated using an advanced reaction microscope. In the present paper, our attention is specially paid to the kinetic energy distributions of the CH_2^+ , CH^+ and C^+ fragments. Energy deposition spectra are presented for these fragments of different kinetic energies. It is shown that the dissociations from the $(2a_1)^{-1}$ and $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ states of CH_4^+ are the dominant contributions of the CH_2^+ , CH^+ and C^+ fragments. The kinetic energy of fragment is sensitive to the electronic state of its parent ion. Fragment ions with kinetic energies lower than 0.1 eV are mainly from the dissociation of $(2a_1)^{-1}$ state, and partly from the dissociation of $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ state; the ions with energies between 0.1 eV and 0.3 eV are contributed equally by the two states; the ions with energies higher than 0.4 eV are formed dominantly from the dissociation of $(1t_2)^{-2}(3a_1)$ state.

Keywords: reaction microscope, dissociative ionization, energy deposition, kinetic energy distribution

PACS: 34.80.Ht

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10979007, 10674140).

† Corresponding author. E-mail: x.ma@impcas.ac.cn