

# 极紫外光源及高荷态离子诱导下 甲烷的脱氢通道碎裂机制\*

骆炎<sup>1)2)</sup> 余璇<sup>2)3)</sup> 雷建廷<sup>2)4)</sup> 陶琛玉<sup>2)3)</sup> 张少锋<sup>2)3)</sup>  
朱小龙<sup>2)3)</sup> 马新文<sup>2)3)</sup> 闫顺成<sup>2)3)†</sup> 赵晓辉<sup>1)‡</sup>

1) (河北大学物理科学与技术学院, 保定 071002)

2) (中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

3) (中国科学院大学, 北京 100049)

4) (兰州大学核科学与技术学院, 兰州 730000)

(2023年8月24日收到; 2023年10月15日收到修改稿)

$\text{CH}_4$  广泛存在于行星大气之中, 研究  $\text{CH}_4$  的解离动力学对了解宇宙中气体演化的过程具有重要的价值. 目前,  $\text{CH}_4^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$  碎裂通道已被大量研究, 但针对该通道的解离机制的解释尚存在一定争议. 本实验利用高分辨反应显微成像谱仪, 开展了 25–44 eV 的极紫外 (extreme ultraviolet, XUV) 光电离实验及 1 MeV  $\text{Ne}^{8+}$  与  $\text{CH}_4$  的碰撞实验. 通过符合测量得到了  $\text{CH}_3^+$  和  $\text{H}^+$  两种离子的动能, 重构了两体解离的动能释放 (kinetic energy release, KER), 并研究了  $\text{CH}_4^{2+}$  解离产生  $\text{CH}_3^+ + \text{H}^+$  解离路径下的碎裂动力学过程. 在光电离实验中, 观测到 KER 谱上存在 4.75 eV 和 6.09 eV 两个峰, 结合前人的工作及 XUV 的能量范围, 对每个峰的机制归属进行讨论. 特别是 4.75 eV 峰, 分析认为可能来自于  $\text{CH}_4^{2+}$  直接解离机制的贡献. 另外, 在 1 MeV  $\text{Ne}^{8+}$  离子碰撞实验中, 可观测到 3 个 KER 峰, 将每个峰的分支比与以往的实验结果进行对比, 未发现速度效应对 KER 谱的显著影响.

**关键词:** 极紫外光, 动能释放, 异构化, 库仑爆炸

**PACS:** 41.50.+h, 34.50.Gb, 82.30.Qt, 79.77.+g

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231377

## 1 引言

基于激光及高荷态离子诱导下的有机分子解离动力学研究, 在天体物理<sup>[1]</sup>、大气化学<sup>[2]</sup> 等方向都具有重要的研究和应用价值, 同时也成为在外场作用下, 研究分子离子超快动力学演化的一种重要方法<sup>[3,4]</sup>, 是当前原子分子物理学的前沿研究课题之一. 尤其是对甲烷、乙烯、乙炔、丁二烯等<sup>[5–8]</sup> 碳氢化合物分子离子的电子态演化及碎裂的两体解

离研究, 近年来引起了巨大的关注.

碳氢化合物在自然界中广泛存在, 并在工业生产中扮演着重要的角色. 对其解离机制的研究不仅在基础科学领域具有重要的作用, 还在氢气制造、燃料电池等工业领域<sup>[9,10]</sup> 中具有重要的指导意义. 其中甲烷是最稳定、最简单的碳氢化合物, 同时也是温室气体的主要成分之一. 因此关于其解离动力学的研究, 在减缓全球气候变暖和环境治理<sup>[11,12]</sup> 等方面具有潜在的应用价值. 甲烷属于多原子分子, 中性甲烷的基态为  $(1a_1)^2 (2a_1)^2 (1t_2)^6$ ,

\* 国家重点研发计划 (批准号: 2022YFA1602500) 和国家自然科学基金 (批准号: 11934004, 11974358) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [yanshuncheng@impcas.ac.cn](mailto:yanshuncheng@impcas.ac.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [xhzhao@hbu.edu.cn](mailto:xhzhao@hbu.edu.cn)

具有正四面体结构 ( $T_d$ ) 点群, 可通过弗兰克-康登垂直跃迁失去在最外层两个电子并达到  $(1t_2)^{-2}$  态, 按能量高低<sup>[13]</sup> 分别为  ${}^3T_1$ ,  ${}^1E$ ,  ${}^1T_2$ ,  ${}^1A_1$  态.  $CH_4^{2+}$  离子的平衡构型偏离  $CH_4$  分子的正四面体平衡构型<sup>[14]</sup>, 其解离过程容易受到 Jahn-Teller 效应的影响, 导致过渡态<sup>[15]</sup> 和结构重排<sup>[16]</sup>(异构化) 等现象的产生.

目前,  $CH_4$  的解离机制已在电子碰撞<sup>[15]</sup>、高电荷态离子碰撞<sup>[5]</sup> 和同步辐射光源<sup>[17]</sup> 等实验中得到了研究, 并且大多使用动能释放谱 (kinetic energy release, KER) 作为研究手段, 对诸如  $CH_4^{2+} \rightarrow CH_3^+ + H^+$  等解离通道的碎裂过程进行了讨论. 一般来说, KER 取决于母体分子离子的初态和产物离子的末态的势能差. 当母体分子离子的初态确定时, KER 可以反映出解离产物的末态信息. 同理, 当分子离子的末态确定时, KER 可以反映出母体离子的初态信息. 由于母体离子的初态布居又会受到入射炮弹的种类、速度、电荷态等因素的影响, 因此利用 KER 谱可以研究分子离子在不同参数作用下的碎裂动力学.

在早期  $CH_4^{2+} \rightarrow CH_3^+ + H^+$  解离通道的研究工作中, Werner 等<sup>[18]</sup> 使用  $20r$  keV  $Xe^{r+}$  ( $r = 14, 18, 28$ )( $v \sim 0.29$  a.u.,  $0.33$  a.u.,  $0.42$  a.u.) 得到了 5 和 7 eV 附近的 KER 峰, 使用 742 keV  $O^{7+}$  ( $v \sim 1.37$  a.u.) 得到了 5 eV 左右的峰. Dujardin 等<sup>[17]</sup> 于 1985 年使用 37 eV 的同步辐射光源, 通过两个离子的飞行时间差反推出 KER 值为  $(5.3 \pm 1.1)$  eV. 2009 年, Flammini 等<sup>[15]</sup> 使用 4 keV 的电子开展了  $CH_4^{2+}$  碎裂实验, 并得到了 4.38 eV 左右的 KER 值. 结合理论计算结果, 他们认为该峰对应的解离路径为,  $CH_4^{2+}$  离子经过  ${}^1E$  的过渡态<sup>[15]</sup> 碎裂生成  ${}^1A_1$  态的  $CH_3^+$  离子和  $H^+$ . 随后 Williams 等<sup>[19]</sup> 在 2013 年使用 295 eV 的光子得到了 5.8 eV 的 KER 峰, 经过计算他们认为 Jahn-Teller 效应导致末态产物  $CH_3^+$  离子的异构化, 进而造成了  $CH_3^+$  离子所处的电子态能级降低. 2022 年, Rajput 等<sup>[20]</sup> 使用速度为 0.37 a.u. 的  $Ar^{9+}$  和  $N^{3+}$  离子与  $CH_4$  进行了碰撞实验, 认为  $CH_4^{2+}$  可能存在结构重排的间接解离及直接解离两种解离路径. 同时他们认为文献<sup>[15]</sup> 计算采用的是单点能量计算的方法, 并不能阐明系统中多余能量的耗散等问题, 这是由于实验测量的 KER 并不能记录中间态产物的内能变化, 只能反

映初、末态之间的能级差. 最近, 借助泵浦探测技术, Jahn-Teller 效应对分子解离的影响得到了较为直接的观测. 研究人员先是利用一束中心波长为 800 nm 的飞秒激光<sup>[21]</sup> 将  $CH_4$  电离成  $CH_4^+$ , 然后在  $CH_4^+$  不同的演化时刻, 用第 2 束 800 nm 激光将  $CH_4^+$  电离到  $CH_4^{2+}$  并发生两体解离. 实验测量了  $CH_4^{2+}$  两体解离的 KER 随时间的演化, 并观测到了在飞秒时间尺度下  $CH_4^+$  受 Jahn-Teller 效应影响的结构重排过程.

虽然在不同的实验手段下, 人们已经对  $CH_4$  这种具有高度对称性的分子的碎裂过程有了较为丰富的认识. 但在电子<sup>[15]</sup>、离子<sup>[5]</sup> 和强激光场<sup>[22]</sup> 等双电离实验中,  $CH_4^{2+}$  的各种电子态均被布居, KER 谱上往往包含了所有电子态解离的贡献. 此外, 部分实验<sup>[15,19]</sup> 还伴随俄歇过程等复杂机制的产生, 这也使 KER 峰的机制解释更加复杂. 因此对于  $CH_4^{2+} \rightarrow CH_3^+ + H^+$  的碎裂过程的机制讨论仍然面临着一些难以解决的问题. 例如, 对于 KER 在 4.7 eV 附近峰的来源和相关物理机制, 至今尚没有达成共识. 由于  $CH_4$  具有高度对称性, 也给其 KER 等信息的计算带来了困难, 因此,  $CH_4^{2+}$  解离过程的相关理论还需要进一步完善.

目前, 利用飞秒激光驱动下的高次谐波 (high harmonic generation, HHG) 进行  $CH_4$  单光子直接双电离实验的相关研究尚未见报道. 本工作研究了 25—44 eV 极紫外光 (extreme ultraviolet, XUV) 引起  $CH_4^{2+}$  的库仑爆炸过程. 所使用的 XUV 光子中, 高于  $CH_4$  ( $1t_2$ ) 轨道电子最低双电离能 (38.7 eV)<sup>[15]</sup> 的有  $(40.7 \pm 0.35)$  eV 和  $(43.7 \pm 0.38)$  eV 两个谐波, 可以使  $CH_4^{2+}$  布居到  $(1t_2)^{-2}$  电子组态中的各个电子态上. 同时, 这两个谐波的光子能量均低于电子组态  $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}$  及  $(2a_1)^{-2}$  对应的电离能, 不能有效布居上述两种电子组态. 因此, 相较于电子和离子碰撞实验,  $CH_4^{2+}$  离子初态的分布范围大幅缩小, 这将简化对解离途径的分析.

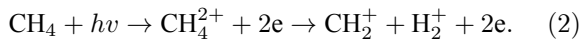
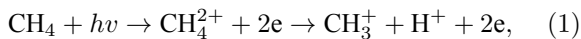
此外, 本实验同样开展了 1 MeV  $Ne^{8+}$  ( $v \sim 1.4$  a.u.) 诱导甲烷的碎裂实验. 目的是研究在高电荷态离子 (high charge ions, HCI) 诱导下, 炮弹速度对解离过程的影响. 在以往的实验中, 认为速度是影响母体离子初态布居的重要因素<sup>[23]</sup>, 而不同的初态布居可能导致不同的 KER 分布出现. 本实验提取了其中的 KER 分布、各峰的分支比, 在与

以往实验比较的过程中,发现速度效应未对解离过程产生明显的影响.

## 2 实验装置

本实验在中国科学院近代物理研究所激光实验平台<sup>[24]</sup>,以及320 kV高电荷态离子综合实验平台<sup>[25]</sup>的离子与原子分子碰撞动力学实验终端完成.激光实验平台由反应显微成像谱仪及桌面化XUV光源组成.桌面化XUV光源使用近红外飞秒激光驱动惰性气体产生HHG.近红外飞秒激光中心波长为800 nm、重复频率为3 kHz、脉宽为25 fs,最大单脉冲能量可达3 mJ.将驱动光聚焦在通有Ar气(气压约为50 Torr,1 Torr = 133.32 Pa)的中空波导管内,作用产生了25—44 eV的高次谐波<sup>[24]</sup>,光子能量为(25.2±0.23), (28.3±0.22), (31.5±0.21), (34.5±0.21), (37.6±0.22), (40.7±0.35)和(43.7±0.38) eV.通过300 nm厚度的铝膜将近红外光过滤,保证只允许XUV光子通过.XUV再以掠入射的方式入射到镀金环面聚焦镜上,由镀金环面聚焦镜将XUV光聚焦到反应显微成像谱仪的超音速气体靶中.室温下将压强为5 bar (1 bar = 10<sup>5</sup> Pa)的CH<sub>4</sub>气体通过一个直径为30 μm的小孔后,CH<sub>4</sub>会发生绝热膨胀并产生动量分散小、温度低的超音速冷靶.同时,为了保证气束的准直性,我们使用两个直径分别为180和300 μm的二级锥形分离器,限制了气体靶的横向及纵向的动量分布.最终气体冷靶到达反应区位置,并与XUV光子相互作用.反应产生的离子在均匀电场(约90.9 V/cm)的作用下被引出至两端探测器上,将加速区与漂移区按1:2设计,满足一维时间聚焦条件.实验测得离子的时间信息及位置信息用来重构所有碎片的三维动量.将电场方向定义为X轴,光束方向定义为Z轴,气束传播方向定义为Y轴.

本实验中观测到的两体碎裂反应通道为



通道(1)和通道(2)的计数比约为4:1,由于通道(2)的计数过少,不能进行有效分析.因此,在本次实验中主要关注通道(1),并直接测量出CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>两种碎片的飞行时间信息和位置,分别得到两个离

子的动量信息,根据动量计算得到离子的动能及解离过程的KER.

## 3 结果分析与讨论

在本次光电离实验中,主要关注CH<sub>4</sub>吸收一个能量为(40.7±0.35) eV或(43.7±0.38) eV的光子后直接电离1t<sub>2</sub>轨道的两个电子后解离的过程.由于光子能量的限制,只能生成电子组态(1t<sub>2</sub>)<sup>-2</sup>的解离态<sup>3</sup>T<sub>1</sub>, <sup>1</sup>E, <sup>1</sup>T<sub>2</sub>和<sup>1</sup>A<sub>1</sub>(图1),之后CH<sub>4</sub><sup>2+</sup>经历库仑爆炸并碎裂成两个带电的离子.图2展示了在光子能量为25—44 eV下,CH<sub>4</sub><sup>2+</sup> → CH<sub>3</sub><sup>+</sup> + H<sup>+</sup>通道的二维飞行时间符合谱.图2中Y轴、X轴分别对应一击和二击离子的飞行时间.处于一个两体解离事件中的两个碎片离子动量大小相等、方向相反.根据动量守恒条件,可以确定真实的解

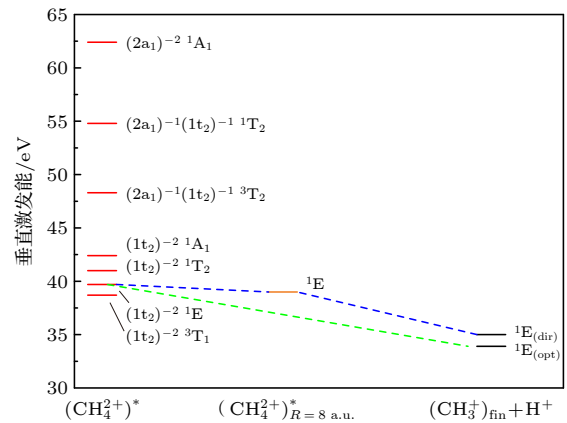


图1 CH<sub>4</sub><sup>2+</sup>离子部分初态和末态的能级,由文献<sup>[19]</sup>的势能曲线导出.其中(CH<sub>4</sub><sup>2+</sup>)<sub>R=8 a.u.</sub>\*是指将一个C—H键拉伸至8 a.u.而其他C—H键长不变(处于中性CH<sub>4</sub>分子平衡结构)的CH<sub>4</sub><sup>2+</sup>离子;(CH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>fin</sub>+H<sup>+</sup>表示末态解离产物.<sup>1</sup>E<sub>(opt)</sub>态表示在Jahn-Teller效应影响下解离形成末态CH<sub>3</sub><sup>+</sup>的能级位置;<sup>1</sup>E<sub>(dir)</sub>表示未受Jahn-Teller效应影响而通过直接解离形成末态CH<sub>3</sub><sup>+</sup>的能级位置,该能级根据反冲近似得到

Fig. 1. Partial initial energy levels of CH<sub>4</sub><sup>2+</sup> and final energy levels of CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, derived from the potential energy curve according to Ref. [19]. (CH<sub>4</sub><sup>2+</sup>)<sub>R=8 a.u.</sub>\* represents the CH<sub>4</sub><sup>2+</sup> ion with one C—H bond stretching to 8 a.u., while other C—H bonds frozen in the initial geometry of CH<sub>4</sub> molecule. (CH<sub>3</sub><sup>+</sup>)<sub>fin</sub> + H<sup>+</sup> represents the final dissociation products. <sup>1</sup>E<sub>(opt)</sub> represents the energy level position of the CH<sub>3</sub><sup>+</sup> final state influenced by Jahn-Teller effect; <sup>1</sup>E<sub>dir</sub> represents the energy level position of the CH<sub>4</sub><sup>2+</sup> final state of directly dissociating without being influenced by Jahn-Teller effect, the energy level is obtained based on the reflection approximation.

离事件并还原出满足一次解离事件条件的两个碎片离子的动能,进而得到 KER 值. 图 3(a) 和图 2(b) 中带有误差棒的黑色实心点是本次实验结果. 图 3(a), (b) 分别展示了 1 MeV  $\text{Ne}^{8+}$ , XUV 光子作用下的 KER 谱.

通过对实验数据进行高斯函数多峰拟合,得到了 KER 的峰位及其分布情况. 在 1 MeV  $\text{Ne}^{8+}$  的

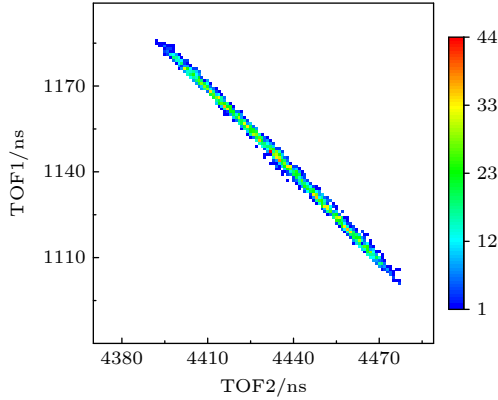


图 2 XUV 作用下的  $\text{CH}_4^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$  通道的二维飞行时间谱

Fig. 2. Two-dimensional time-of-flight (TOF) spectra for  $\text{CH}_4^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$  channel by XUV.

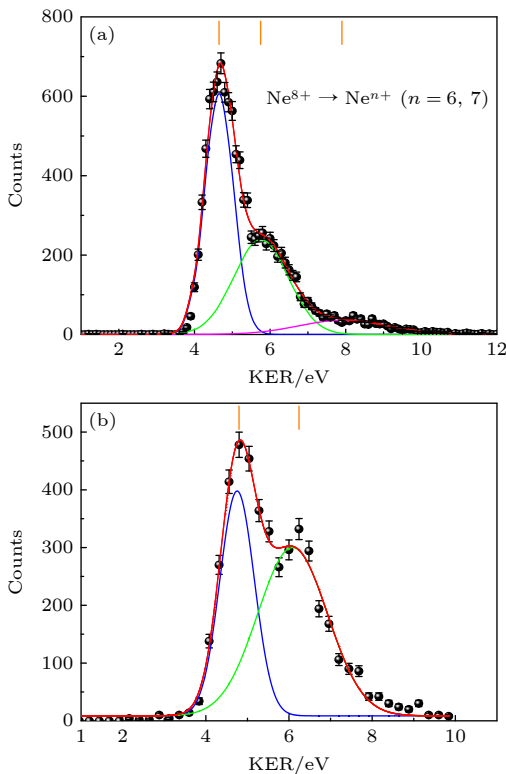


图 3 1 MeV  $\text{Ne}^{8+}$  (a) 和 (b) 25—44 eV (b) XUV 作用下  $\text{CH}_4^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$  的 KER 分布

Fig. 3. KER distribution for  $\text{CH}_4^{2+} \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$  by 1 MeV  $\text{Ne}^{8+}$  (a) and 25—44 eV XUV (b).

作用下,从图 3(a) 的 KER 谱中观测到了三个峰,它们对应的峰位分别是 4.65, 5.76 和 7.94 eV. 同样,在 25—44 eV 的 XUV 作用下,从图 3(b) 中发现 KER 分布中存在着 4.75 和 6.09 eV 两个 KER 峰. 由于统计计数较少,无法确定在 7.9 eV 处是否存在第 3 个 KER 峰,因此后续讨论主要围绕前两个 KER 峰展开.

在以往的  $\text{CH}_4^{2+}$  解离实验工作中 [5,15-20,26], 通常认为 KER 谱中 4.7 eV 左右的峰来源于  $\text{CH}_4^{2+}$  的电子组态  $(1t_2)^{-2}$ , 5.8 eV 峰的计数大部分来源于电子组态  $(1t_2)^{-2}$ , 少部分来源于电子组态  $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}$ . 结合以往的实验结果,我们认为本实验中  $\text{Ne}^{8+}$  离子诱导的 4.65, 5.76 eV KER 峰分别与 XUV 光子诱导的 4.75, 6.09 eV KER 峰的来源一致,分别对应文献 [5, 19] 中的 4.7 和 5.8 eV 峰值. 因此在后续讨论中,将 4.7 eV 和 5.8 eV 两种不同的分布峰称为峰 I 和峰 II.

对于峰 II 的归属问题, Williams 等 [19] 进行了能量为 295 eV 的光电离实验. 其中,在通道 (1) 中观测到了峰 II 以及该峰向大 KER 方向的拖尾. 他们根据多组态自洽场 (MCSCF) 方法计算了  $\text{CH}_4^{2+}$  的  $^3T_1$ ,  $^1E$ ,  $^1T_2$  和  $^1A_1$  四个态的势能曲线. 结果表明,峰 II 来自于电子组态  $(1t_2)^{-2}$  的  $^1E$  态的  $\text{CH}_4^{2+}$  离子碎裂成  $^1E_{(\text{opt})}$  态  $\text{CH}_3^+$  离子 ( $C_s$  构型) 和  $\text{H}^+$  的过程. 如图 1 绿线所示,如果解离产物  $\text{CH}_3^+$  受到 Jahn-Teller 效应的影响而发生几何构型上的变化,并因此形成  $^1E_{(\text{opt})}$  态,那么初态和末态的势能差刚好对应 KER 谱中峰 II 的位置. Rajput 等 [20] 开展了速度为 0.37 a.u. 的  $\text{Ar}^{9+}$  和  $\text{N}^{3+}$  与  $\text{CH}_4$  碰撞实验,也支持 Williams 等 [19] 的结论. 我们使用  $\text{Ne}^{8+}$  和 XUV 的 KER 峰位与其结果一致. 这一实验表明,炮弹类型、速度不会对峰 II 的出现与否产生重要影响.

当然,峰 II 中的少量离子可能来自于  $\text{CH}_4^{2+}$  的电子组态  $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}$  态. 在 4 keV 的电子诱导甲烷解离实验 [15] 中,处于  $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}$  态的  $\text{CH}_4^{2+}$  能解离得到 5.8 eV 左右的 KER 分布. 由于在本次光电离实验中,光子能量低于  $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}$  态对应的最低垂直激发能,因此在本次光电离实验中没有来自该组态的贡献. 而在 1 MeV  $\text{Ne}^{8+}$  的碰撞实验中,由于能量沉积的连续性,可能存在  $(2a_1)^{-1}(1t_2)^{-1}$  态的贡献.

从上述讨论可知, 布居到 ${}^1E$ 态的 $CH_4^{2+}$ 离子可以在 Jahn-Teller 效应影响下解离生成峰 II. 在此基础上, 我们认为可能还会存在部分未受到 Jahn-Teller 效应影响的 $CH_4^{2+}$ 离子. 这部分 $CH_4^{2+}$ 离子在结构重排尚未开始时便直接解离成 $CH_3^+$ 和 $H^+$ 离子对. 这种情况下, 解离产物 $CH_3^+$ 的内能将高于受 Jahn-Teller 效应影响解离产生的 $CH_3^+$ 的内能, 得到的 KER 值也会相应降低, 可能会得到峰 I.

对此, 本文讨论同样基于 Williams 等<sup>[19]</sup>所计算的 ${}^1E$ 态势能曲线. 值得注意的是, 在该势能曲线中只有断裂的 C—H 键在变化, 其他所有 C—H 键都处于冻结状态, 即在计算中忽略了 $CH_4^{2+}$ 和 $CH_3^+$ 离子结构的变化, 也就是忽略了 Jahn-Teller 效应. 他们计算了平衡位置到 C—H 键键长为 8 a.u. 的 ${}^1E$ 态 $CH_4^{2+}$ 离子势能曲线, 其中 8 a.u. 处的 $(CH_4^{2+})^*_{R=8 \text{ a.u.}}$ 离子能级在图 1 中用橙色线表示. 结合反冲近似公式  $KER = 14.4/(0.53 \times R_{H-CH_3})$ , 进一步估算出从 8 a.u. 开始的库仑爆炸所释放的动能并反推出末态能级位置 (图 1 中用 ${}^1E_{(dir)}$ 表示). 发现 ${}^1E$ 初态与末态 ${}^1E_{(dir)}$ 态的能级差即 KER 为 4.7 eV 左右, 该计算结果与光电离及 $Ne^{8+}$ 碰撞实验中的峰 I 符合得较好. 因此, 可认为峰 I 可能来源于 ${}^1E$ 态的 $CH_4^{2+}$ 到 ${}^1E_{(dir)}$ 态的 $CH_3^+$ 的贡献. 由于解离过程很快, 在 Jahn-Teller 效应可能还未能明显影响 $CH_4^{2+}$ 的离子结构时,  $CH_4^{2+}$ 便已经发生了解离, 进而导致末态 $CH_3^+$ 离子碎片携带较大的内能, 这一机制在以往的实验中尚未报道.

这一想法还可以在 Williams 等<sup>[19]</sup>的实验中得到侧面验证, 他们所采用的实验方案是将 $CH_4$ 内层 C 1s 电子首先电离后形成 $CH_4^+$ , 然后通过俄歇退激生成 $CH_4^{2+}$ 离子, 最后库仑爆炸成 $CH_3^+$ 和 $H^+$ . 基于这种实验方法, 他们只观测到峰 II, 而没有观测到峰 I. 我们认为一种合理的解释是: 俄歇退激的时间尺度在 fs 量级<sup>[27]</sup>, 而 Jahn-Teller 效应的的时间尺度也是在 fs 量级<sup>[21]</sup>. 由于 $CH_4^+$ 离子寿命的存在和 Jahn-Teller 效应的影响, 在 $CH_4^{2+}$ 形成之前,  $CH_4^+$ 离子已经开始了结构重排过程, 当俄歇退激形成 $CH_4^{2+}$ 离子时, 结构重排已经完成, 此时解离产物 $CH_3^+$ 离子内能较低, 相应的 KER 较大, 因而最后只有 II 峰的出现. 即由于 $CH_4^+$ 俄歇态存在几个飞秒的寿命, 导致 C—H 键无法快速断裂, 进而造成峰 I 的消失.

在本次实验中, XUV 与 1 MeV  $Ne^{8+}$ 均在阿秒尺度<sup>[28]</sup>内将 $CH_4$ 电离成 $CH_4^{2+}$ . 其中, 部分 $CH_4^{2+}$ 可能发生直接解离, 另一部分 $CH_4^{2+}$ 可能发生结构重排后再解离. 其中, 结构重排后再解离是由于在分子离子的解离过程中受到了 Jahn-Teller 效应的强烈影响, 其结构对称性被打破, 进而改变了解离产物的几何构型及渐进极限, 并得到了峰 II. 若发生直接解离, 则 KER 值可能不会受到 Jahn-Teller 效应的明显影响, 并得到峰 I.

最后, 表 1 列出了 1 MeV  $Ne^{8+}$ 离子碰撞 $CH_4$ 下 $CH_4^{2+} \rightarrow CH_3^+ + H^+$ 通道所获得 KER 各峰的分支比. 将其与 Rajput 等<sup>[20]</sup>的实验进行了对比, 两者电荷态相近, 但是速度相差较大. 我们的实验炮弹是速度为 1.4 a.u. 的 $Ne^{8+}$ , 而 Rajput 等<sup>[20]</sup>的炮弹是速度为 0.37 a.u. 的 $Ar^{9+}$ . 通过两者之间的比较, 可以获得炮弹速度对 KER 谱的影响. 结果显示, 本文所对应峰 I 的分支比要高于 Rajput 等<sup>[20]</sup>, 峰 II 的 KER 占比则与 0.37 a.u. 的 $Ar^{9+}$ 相近、而 7.9 eV 处的 KER 占比则低于 0.37 a.u. 的 $Ar^{9+}$ . 但是二者总体的 KER 分布相近, 相差在 6% 之内. 因此, 我们认为炮弹速度可能影响了一些 $CH_4^{2+}$ 激发态的布居, 但影响不是非常剧烈, 即炮弹速度对解离过程的影响有限.

表 1 KER 谱上各峰的分支比

Table 1. Branching ratios of each peak in the KER spectra.

离子种类	KER/eV	占比/%
$Ar^{9+}(v \sim 0.37 \text{ a.u.})^{[20]}$	4.7	46
	5.8	37
	7.9	17
$Ne^{8+}(v \sim 1.4 \text{ a.u.})(\text{本文})$	4.65	51.6
	5.76	38.9
	7.94	9.5

## 4 结 论

本文研究了 25—44 eV 的 XUV 和 1 MeV  $Ne^{8+}$ 诱导 $CH_4^{2+}$ 两体解离中 $CH_4^{2+} \rightarrow CH_3^+ + H^+$ 通道的碎裂机制, 得到了 $CH_4^{2+}$ 解离成 $CH_3^+$ 和 $H^+$ 的二维飞行时间谱及 KER 分布, 并分析了可能存在的解离路径. 通过高斯多峰拟合 1 MeV  $Ne^{8+}$ 作用下 $CH_4^{2+}$ 解离成 $CH_3^+$ 和 $H^+$ 的 KER 谱, 得到了峰值约为 4.65, 5.76, 7.94 eV 的三个 KER 峰. 在 25—44 eV

的 XUV 作用下得到了 KER 值为 4.75 和 6.09 eV 的两个峰. 结合以往的实验及本工作的结果, 我们认为 4.65 eV 与 4.75, 5.76 与 6.09 eV 的来源一致, 分别对应文献 [5, 19] 中 4.7 和 5.8 eV 的峰值. 进一步分析表明, 4.7 eV 的 KER 峰可能来自  ${}^1E$  电子态  $\text{CH}_4^+$  离子的直接解离、5.8 eV 的 KER 峰可能来自于电子组态为  $(1t_2)^2$  下的  ${}^1E$  态在 Jahn-Teller 效应影响下的解离. 因此, 在  $\text{CH}_4^+$  离子的碎裂过程中, C—H 键不仅可能会直接断裂, 还有可能在 Jahn-Teller 效应的影响下先异构化然后再断键, 这将改变其解离产物的渐进极限, 进而导致 KER 增大. 同时, 实验也发现炮弹速度会对 KER 的分布造成轻微影响, 但是不会造成 KER 各峰分支比的显著变化, 即在本实验中, 炮弹的速度效应对解离的影响不是很显著.

## 参考文献

- [1] Casner A, Caillaud T, Darbon S, Duval A, Thfouin I, Jadaud J P, LeBreton J P, Reverdin C, Rosse B, Rosch R, Blanchot N, Villette B, Wrobel R, Miquel J L 2015 *10th Int. Conf. High Energy Density Lab. Astrophys.* **17** 2
- [2] Xie H B, Li C, He N, Wang C, Zhang S, Chen J 2014 *Environ. Sci. Technol.* **48** 1700
- [3] Oghbaie S, Gisselbrecht M, Månsson E P, Laksman J, Stråhlman C, Sankari A, Sorensen S L 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 19631
- [4] Zhang M, Najjari B, Hai B, Zhao D M, Lei J T, Dong D P, Zhang S F, Ma X W 2020 *Chin. Phys. B* **29** 063302
- [5] Zhang Y, Wang B, Wei L, Jiang T, Yu W, Hutton R, Zou Y, Chen L, Wei B R 2019 *J. Chem. Phys.* **150** 204303
- [6] Oghbaie S, Gisselbrecht M, Laksman J, Månsson E P, Sankari A, Sorensen S L 2015 *J. Chem. Phys.* **143** 114309
- [7] Cornaggia C 2016 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **49** 19LT01
- [8] Li T T, Yuan H, Wang X, Zhang Z, Guo D L, Zhu X L, Yan S C, Zhao D M, Zhang S F, Xu S Y, Ma X W 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 093401 (in Chinese) [李桃桃, 苑航, 王兴, 张震, 郭大龙, 朱小龙, 闫顺成, 赵冬梅, 张少锋, 许慎跃, 马新文 2022 *物理学报* **71** 093401]
- [9] Yousefi M, Donne S 2022 *Int. J. Hydrog. Energy* **47** 699
- [10] Ren Z J 2017 *Nat. Energy* **2** 17093
- [11] Lefèvre F, Forget F 2009 *Nature* **460** 720
- [12] Reay D S, Smith P, Christensen T R, James R H, Clark H 2018 *Annu. Rev. Environ. Resour.* **43** 165
- [13] Ortenburger I B, Bagus P S 1975 *Phys. Rev. A* **11** 1501
- [14] Wong M W, Radom L 1989 *J. Am. Chem. Soc.* **111** 1155
- [15] Flammini R, Satta M, Fainelli E, Alberti G, Maracci F, Avaldi L 2009 *New J. Phys.* **11** 083006
- [16] Gonçalves C E M, Levine R D, Remacle F 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 12051
- [17] Dujardin G, Winkoun D, Leach S 1985 *Phys. Rev. A* **31** 3027
- [18] Werner U, Siegmann B, Lebius H, Huber B, Lutz H O 2003 *11th Int. Conf. Phys. Highly Charg. Ions* **205** 639
- [19] Williams J B, Trevisan C S, Schöffler M S, Jahnke T, Bocharova I, Kim H, Ulrich B, Wallauer R, Sturm F, Rescigno T N, Belkacem A, Dörner R, Weber T, McCurdy C W, Landers A L 2012 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **45** 194003
- [20] Rajput J, Garg D, Cassimi A, Méry A, Flécharde X, Rangama J, Guillous S, Iskandar W, Agnihotri A N, Matsumoto J, Ahuja R, Safvan C P 2022 *J. Chem. Phys.* **156** 054301
- [21] Li M, Zhang M, Vendrell O, Guo Z N, Zhu Q R, Gao X, Cao L S, Guo K Y, Su Q Q, Cao W, Luo S Q, Yan J Q, Zhou Y M, Liu Y Q, Li Z, Lu P X 2021 *Nat. Commun.* **12** 4233
- [22] Mathur D, Rajgara F A 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 194308
- [23] Folkerts H O, Hoekstra R, Morgenstern R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3339
- [24] Lei J T, Shi G Q, Tao C Y, Sun S H, Yan S C, Ma X W, Ding J J, Zhang S F 2023 *Chin. Phys. B* **32** 53205
- [25] Xu S, Zhu X L, Feng W T, Guo D L, Zhao Q, Yan S, Zhang P, Zhao D M, Gao Y, Zhang S F, Yang J, Ma X 2018 *Phys. Rev. A* **97** 062701
- [26] Singh R, Bhatt P, Yadav N, Shanker R 2013 *Phys. Rev. A* **87** 062706
- [27] Carroll T X, Berrah N, Bozek J, Hahne J, Kukk E, Sæthre L J, Thomas T D 1999 *Phys. Rev. A* **59** 3386
- [28] Gaumnitz T, Jain A, Pertot Y, Huppert M, Jordan I, Ardana-Lamas F, Wörner H J 2017 *Opt. Express* **25** 27506

# Fragmentation mechanism of methane dehydrogenation channel induced by extreme ultraviolet and high charge ions\*

Luo Yan<sup>1)2)</sup> Yu Xuan<sup>2)3)</sup> Lei Jian-Ting<sup>2)4)</sup> Tao Chen-Yu<sup>2)3)</sup>  
 Zhang Shao-Feng<sup>2)3)</sup> Zhu Xiao-Long<sup>2)3)</sup> Ma Xin-Wen<sup>2)3)</sup>  
 Yan Shun-Cheng<sup>2)3)†</sup> Zhao Xiao-Hui<sup>1)‡</sup>

1) (*School of Physics Science and Technology, Hebei University, Baoding 071002, China*)

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

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

4) (*School of Nuclear Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

( Received 24 August 2023; revised manuscript received 15 October 2023 )

## Abstract

CH<sub>4</sub> is abundant in planetary atmosphere, and the study of CH<sub>4</sub> dissociation dynamics is of great importance and can help to understand the atmospheric evolution process in the universe. At present, the CH<sub>4</sub><sup>2+</sup> → CH<sub>3</sub><sup>+</sup> + H<sup>+</sup> channel has been extensively studied, but the explanation of the dissociation mechanism for this channel is controversial. In this work, the double-photoionization experiment of CH<sub>4</sub> by extreme ultraviolet photon (XUV) in an energy range of 25–44 eV and the collision experiment between 1 MeV Ne<sup>8+</sup> and CH<sub>4</sub> are carried out by using the reaction microscope. The three-dimensional (3D) momenta of CH<sub>3</sub><sup>+</sup> and H<sup>+</sup> ions are measured in coincidence, the corresponding kinetic energy release (KER) is reconstructed, and fragmentation dynamics from the parent ion CH<sub>4</sub><sup>2+</sup> to the CH<sub>3</sub><sup>+</sup> + H<sup>+</sup> ion pair are investigated. In the photoionization experiment, two peaks in the KER spectrum are observed: one is located around 4.75 eV, and the other lies at 6.09 eV. Following the conclusions of previous experiments and the theoretical calculations of Williams et al. (Williams J B, Trevisan C S, Schöffler M S, et al. 2012 *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **45** 194003), we discuss the corresponding mechanism of each KER peak. For the 6.09 eV peak, we attribute it to the CH<sub>4</sub><sup>2+</sup> dissociation caused by the Jahn-Teller effect, because this value is consistent with the energy difference in energy between the CH<sub>4</sub><sup>2+</sup> <sup>1</sup>E initial state and the CH<sub>3</sub><sup>+</sup>/H<sup>+</sup> final state involving the Jahn-Teller effect. For the 4.75 eV peak, we believe that it may come from the direct dissociation of CH<sub>4</sub><sup>2+</sup> without contribution from the Jahn-Teller effect. More specifically, Williams et al. presented the potential energy curve for one C—H bond stretching to 8 a.u., while other C—H bonds are fixed at the initial geometry of the CH<sub>4</sub> molecule. In the reflection approximation, we infer that the extra energy is released from the internuclear distance of 8 a.u. to infinity. It is found that the KER is 4.7 eV, which is consistent with the experimental observation, suggesting that the KER peak at 4.75 eV may arise from the direct dissociation of CH<sub>4</sub><sup>2+</sup> without contribution from the Jahn-Teller effect. In addition, in the 1 MeV Ne<sup>8+</sup> ion collision experiment, it is observed that the released energy values corresponding to the three KER peaks are about 4.65, 5.76, and 7.94 eV. By comparing the branching ratio of each peak with the previous experimental result, it is suggested that the velocity effect is not significant in KER spectra.

**Keywords:** extreme ultraviolet, kinetic energy release, isomerization, Coulomb explosion

**PACS:** 41.50.+h, 34.50.Gb, 82.30.Qt, 79.77.+g

**DOI:** 10.7498/aps.73.20231377

\* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2022YFA1602500) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11934004, 11974358).

† Corresponding author. E-mail: [yanshuncheng@impcas.ac.cn](mailto:yanshuncheng@impcas.ac.cn)

‡ Corresponding author. E-mail: [xhzhao@hbu.edu.cn](mailto:xhzhao@hbu.edu.cn)

## 极紫外光源及高荷态离子诱导下甲烷的脱氢通道碎裂机制

骆炎 余璇 雷建廷 陶琛玉 张少锋 朱小龙 马新文 闫顺成 赵晓辉

### Fragmentation mechanism of methane dehydrogenation channel induced by extreme ultraviolet and high charge ions

Luo Yan Yu Xuan Lei Jian-Ting Tao Chen-Yu Zhang Shao-Feng Zhu Xiao-Long Ma Xin-Wen  
Yan Shun-Cheng Zhao Xiao-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 044101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231377

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231377>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

#### 您可能感兴趣的其他文章

##### Articles you may be interested in

分子离子碎裂过程中动能释放的校准方法

Methods of calibrating kinetic energy release in dissociation process of molecular dications

物理学报. 2020, 69(20): 203401 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200901>

中能Ne<sup>4+</sup>离子诱导的羰基硫分子三体碎裂动力学分析

Three-body fragmentation dynamics of OCS<sup>3+</sup> induced by intermediate energy Ne<sup>4+</sup> ion impact

物理学报. 2018, 67(4): 043401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172163>

基于极紫外光的Ne, Xe原子电离

Photoionization of Ne and Xe atoms induced by extreme ultraviolet photons

物理学报. 2022, 71(14): 143201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220341>

极紫外飞秒光学频率梳的产生与研究进展

Generation and research progress of femtosecond optical frequency combs in extreme ultraviolet

物理学报. 2020, 69(22): 224203 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200851>

桌面飞秒极紫外光原子超快动力学实验装置

A tabletop experimental system for investigating ultrafast atomic dynamics based on femtosecond extreme ultraviolet photons

物理学报. 2020, 69(23): 234208 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201035>

双激光脉冲打靶形成Gd等离子体的极紫外光谱辐射

Characteristics of extreme ultraviolet emission from Gd plasma produced by dual pulse laser

物理学报. 2022, 71(3): 035202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211450>