

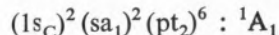


CONTRIBUIÇÃO PARA O ESTUDO DA IONIZAÇÃO DO IODETO DE METILO POR IMPACTO ELECTRÓNICO ⁽¹⁾

Estuda-se a influência no espectro de massa por impacto electrónico do CH₃I, 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 I⁺ e a molécula neutra confirma que o processo de colisão é altamente provável.

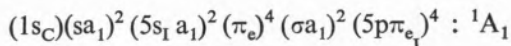
1 — INTRODUÇÃO

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 (π_e)⁴ e (σa_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 CH_3I^+ , 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.

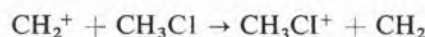
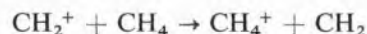
Parece não haver dúvidas, que o primeiro potencial de ionização do CH_3I está correctamente atribuído, correspondendo-lhe um valor que varia entre 9,50 eV e 9,56 eV (2, 3, 4, 6) para o estado $E_{1/2}$. Para o estado $E_{3/2}$ os valores existentes na literatura oscilam entre 10,00 eV e 10,19 eV, o que 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 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 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 CH_4^+ e do cloreto de metilo CH_3Cl^+ 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 CH_2^+ o responsável pela formação do ião molecular em consequência de fenómenos de transferência de carga do tipo



A formação do ião CH_3I^+ por um processo análogo, é pouco provável dado que a abundância relativa do ião 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 CH_3I^+ , que se encontra na fig. 1 e onde se detectam diversos

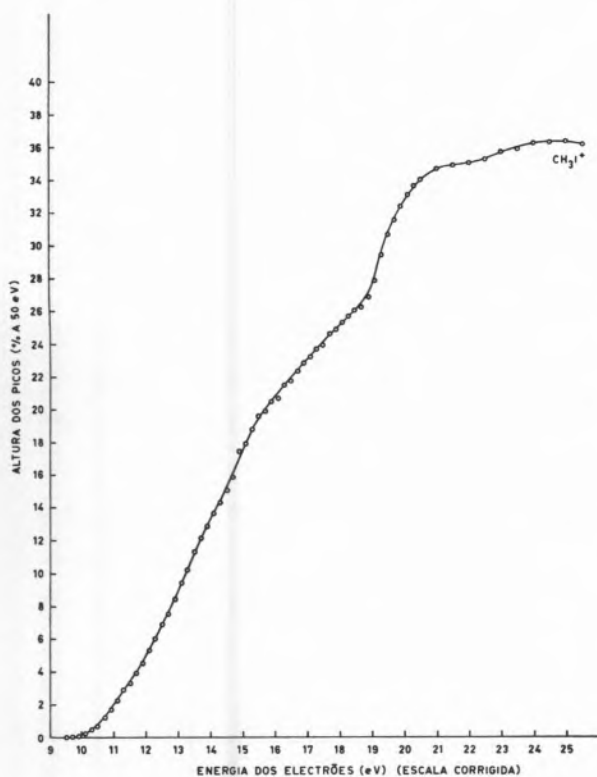


Fig. 1

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 CH_3I^+ , 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 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 CH_2I^+ e CH_2^+ nota-se também um ligeiro decréscimo na respectiva abundância, mas em ambos os casos essa variação é pouco significativa.

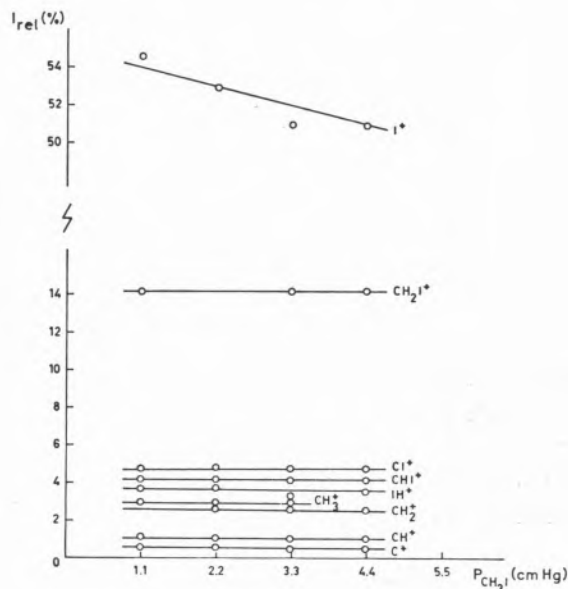


Fig. 2

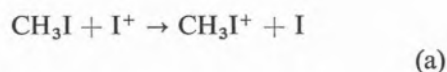
Variação da intensidade relativa dos iões provenientes do iodeto de metilo com o aumento de pressão deste.

Tabela I

Abundâncias relativas dos iões do espectro de massa do CH_3I a várias pressões, como percentagem da abundância do ião molecular

Pressão de CH_3I no sistema de introdução (cm Hg)	Concentração de CH_3I na câmara de ionização (moléculas. cm^{-3})	Abundâncias Relativas									
		CH_3I^+	CH_2I^+	CHI^+	CI^+	IH^+	I^+	CH_3^+	CH_2^+	CH^+	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 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 I^+ e a molécula neutra CH_3I , a intensidade iónica do ião I^+ pode ser traduzida pela expressão

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

em que k é um factor de proporcionalidade, σ_{I}

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

A expressão (b) pode dar-se a forma

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

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

Traçando o gráfico da variação da intensidade do ião I^+ com a pressão em CH_3I 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 CH_3I 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 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 CH₃I, 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									
	CH ₃ I ⁺	CH ₂ I ⁺	CHI ⁺	CI ⁺	IH ⁺	I ⁺	CH ₃ ⁺	CH ₂ ⁺	CH ⁺	C ⁺
1,1 CH ₃ I + 0 Ar	100	14,39	3,88	4,41	3,78	45,55	32,12	2,56	1,05	0,60
1,1 CH ₃ 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 CH ₃ 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 CH ₃ 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 cm³ 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 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 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

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

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 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 CH₂⁺ aquele que mais contribui para o processo, mas antes o ião 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.

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).
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.

ABSTRACT

The dependence of pressure in the ionization chamber, on the electron impact mass spectrum of CH_3I 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^+ ion and neutral molecules.