

02.2

Ионизация серы в газовой фазе электронным ударом

© А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпеник, П.П. Маркуш, М.И. Микита

Институт электронной физики НАН Украины, Ужгород, Украина

E-mail: gzavil@gmail.com

Поступило в Редакцию 20 июня 2013 г.

Описаны методика и результаты исследования выхода положительных ионов, образованных в результате диссоциативной ионизации электронным ударом серы. Из кривых эффективности ионизации получены энергия ионизации основной молекулы и энергии появления фрагментных ионов. Исследована динамика образования молекулярных ионов серы в интервале температур 300–670 К. Проанализированы энергетические зависимости эффективности образования ионов S_n для $n = 1–6$ и определены энергии появления. Получено полное сечение ионизации серы моноэнергетичным электронным пучком.

Сера является уникальным элементом, который изменяет свои свойства в зависимости от внешних условий: в обычных условиях это восьмиатомные кольцевые молекулы, у которых с повышением температуры кольца начинают разрываться, переходя в открытые цепи, т.е. строение молекул серы зависит от температуры, что и обуславливает существование аллотропических модификаций. Благодаря своим многогранным свойствам сера широко применяется в самых различных областях: входит в состав некоторых аминокислот (цистеин, метионин), витаминов (биотин, тиамин) и ферментов [1], а окислительно-восстановительные реакции серы являются источником энергии в хемосинтезе. Важно подчеркнуть, что сера содержится в составе атмосферы некоторых космических объектов и является очень распространенным элементом во вселенной и в межзвездной среде [2]. Это обуславливает постоянный интерес к исследованию различных физических и химических свойств серы.

Природная сера состоит из четырех стабильных изотопов [1]: ^{32}S (95.084%), ^{33}S (0.74%), ^{34}S (4.16%) и ^{36}S (0.016%), которые хорошо разделяются масс-спектрометром. В основном состоянии атомы серы имеют электронную конфигурацию, подобную $[\text{Ne}]3s^23p^4$, где 2 p -элек-

трона остаются неспаренными, однако молекулярные орбитали в соединениях серы не полностью повторяют электронные оболочки инертных газов, а всего лишь подобны им. Молекулы серы с количеством атомов больше трех можно отнести к кластерным соединениям, а поскольку во многих аспектах состояние материи кластеров пока недостаточно изучено, и они представляют собой нечто среднее между атомами и молекулами, с одной стороны, и твердым телом, с другой, то, безусловно, для понимания природы этих процессов необходима постановка различных экспериментов. Важную информацию о свойствах нейтральных кластеров можно получить методом масс-спектрометрии электронным ударом. Фрагментация, связанная с ионизационными процессами, может иметь доминирующее влияние, тогда распределение по массам нейтральных и ионизированных кластеров может существенно отличаться. Таким образом, детальные исследования процессов фрагментации вследствие электрон-кластерных взаимодействий имеют особую ценность. Целью данной работы было исследование масс-спектров паров серы при различных температурах и измерение энергетических зависимостей образования ионов серы.

В эксперименте в качестве аналитического прибора использовался монополярный масс-спектрометр МХ 7304А с разрешением по массе не хуже $\Delta M = 1 \text{ Da}$ [3]. Пучок исследуемых молекул серы формировался с помощью многоканального эффузионного источника, что обеспечивало концентрацию молекул $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ в области взаимодействия с электронным пучком. Источник ионов работал в режиме стабилизации электронного тока и позволял получать пучки электронов при токе $5.0 \mu\text{A}$ и разбросом по энергиям $\Delta E = 200 \text{ meV}$. Давление паров остаточных газов в рабочих условиях было не хуже $2 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$. Калибровка шкалы масс проводилась по изотопам атомов Ag и Xe, а шкалы энергий — по начальному участку сечения ионизации атома Kг и молекулы N₂. Эксперимент осуществлялся в 2 этапа: на первом этапе исследовались масс-спектры при разных температурах, а на втором — измерялись энергетические зависимости относительных сечений диссоциативной ионизации в диапазоне энергий ионизирующих электронов от 5–30 eV.

На рис. 1 показан масс-спектр паров серы, полученный при температуре источника молекул $T = 450 \text{ K}$ и энергии ионизирующих электронов $U_e = 70 \text{ eV}$. Как видно, в масс-спектре при этой температуре максимальными по интенсивности являются пики ионов S₂⁺, S⁺ и S₈⁺, причем интенсивность пика атомарного иона составляет 43.7%,

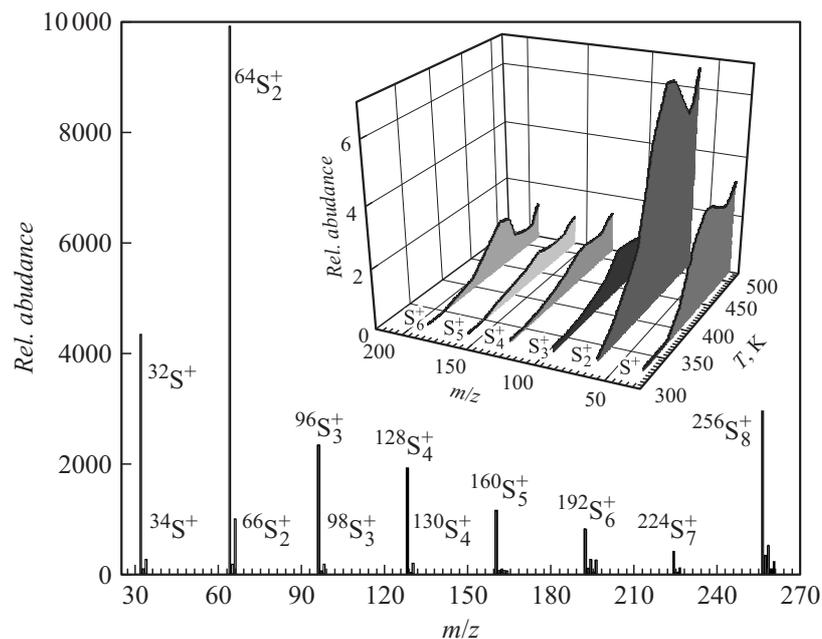


Рис. 1. Масс-спектр серы при $U_e = 70$ eV и $T = 470$ K; вставка: температурные зависимости образования ионов S_n ($n = 1-6$).

а молекулярного S_8^+ — 32.3%, тогда как величины пиков остальных ионов (S_3^+ , S_4^+ , S_5^+ , S_6^+ , S_7^+) не превышают 25% от пика молекулярного иона S_2^+ (см. таблицу). Основной вклад в интенсивность пиков S^+ и S_2^+ вносится за счет процессов фрагментации основной молекулы серы S_8 , а также благодаря процессам термического разложения (деструкции). Следует заметить, что относительные интенсивности ионных пиков в масс-спектре серы сильно зависят от температуры испарения. В таблице приведено сравнение относительных интенсивностей ионных пиков, полученных нами с данными базы NIST [4]. Как видим, хорошее совпадение наблюдается только для молекулярного иона S_2^+ , а для остальных имеются расхождения. Причина таких расхождений лежит в различном температурном режиме и в способе образования молекул среды. Поскольку зависимость давления насыщенных паров серы от температуры обратно пропорциональна числу атомов (n) в молекуле [5],

Относительные интенсивности ионных пиков и потенциалы появления

Ион, (масса иона, m/z)	Относительная интенсивность, %		Отношение интенсивности основного пика к изотопному, %	Потенциалы появления, eV	
	наши данные	NIST [4]		наши данные	Rosinger [7]
S^+ , (32)	43.7	41.1	4.7	10.3 ± 0.2 $10.36 \pm 0.05^*$	10.4 ± 0.3
S_2^+ , (32)	—	—	—	$17.37 \pm 0.05^*$ 16.84[10]	—
S_2^{3+} , (21)	1.1	—	—	$29.40 \pm 0.05^*$ 29.28[10]	—
S_2^+ , (64)	100	100	9.1	9.5 ± 0.2	9.6 ± 0.2
S_3^+ , (96)	23.4	21.1	19.1	9.8 ± 0.2	10.2 ± 0.2
S_4^+ , (128)	19.6	52.2	24.2	10.3 ± 0.2	10.1 ± 0.2
S_5^+ , (160)	11.7	53.1	31.7	8.7 ± 0.2	8.8 ± 0.2
S_6^+ , (192)	129	41.0	32.1	9.5 ± 0.2	9.7 ± 0.3
S_7^+ , (224)	2.5	18.0	—	—	—
S_8^+ , (256)	32.3	70.0	—	—	—

* Результаты получены методом газонаполненной ячейки.

то с ростом температуры растет число молекул S_n , где $n < 8$, т.е. даже при $T = 500$ К давление насыщенных паров S_2 составляет 0.1% от S_8 . Поэтому появление в масс-спектре (рис. 1) атомарных (S^+) и молекулярных (S_3^+ , S_4^+ , S_5^+) ионов при температурах ниже 400 К связано с процессами фрагментации (диссоциации) под действием электронов.

На вставке рис. 1 показаны измеренные нами температурные зависимости образования ионов серы в диапазоне температур от 300 до 520 К при энергии ионизирующих электронов $U_e = 70$ eV. На всех кривых наблюдается максимум в области 430 К, который, скорее всего, связан термическим разрушением кристаллической решетки серы и разрывом колец S_8 с образованием открытых цепочек атомов. При дальнейшем нагревании интенсивность всех ионов увеличивается. Интересной является зависимость величины ионного пика S_6^+ от температуры, интенсивность которого больше интенсивности S_3^+ и S_4^+ от начала нагрева и до 450 К, а затем при 480 К интенсивность S_3^+ и S_4^+ становится больше S_6^+ . Это объясняется включением дополнительных источников

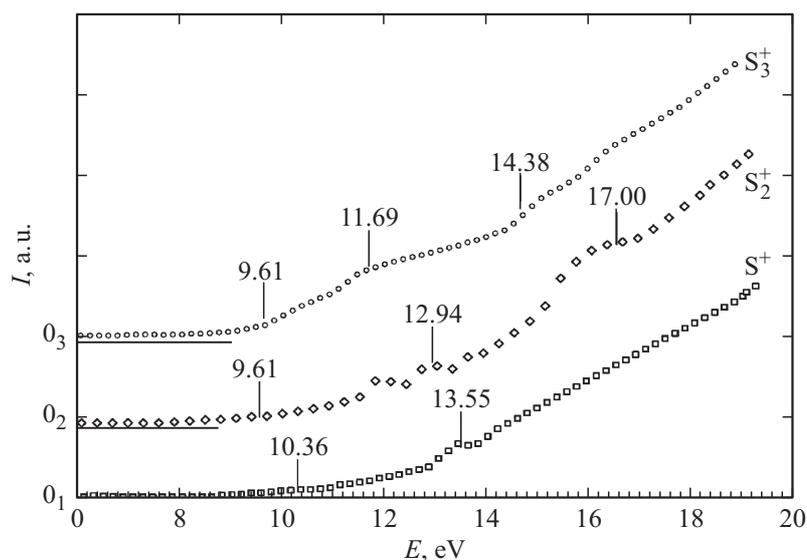
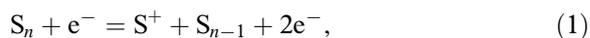


Рис. 2. Энергетические зависимости образования ионов S^+ , S_2^+ и S_3^+ .

формирования ионов S_3^+ и S_4^+ за счет термической деструкции молекул S_8 и S_6 .

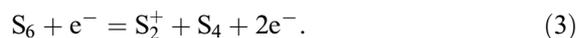
Заметим, что в масс-спектре кроме основных наблюдаются изотопные пики с различным отношением интенсивности изотопного к основному (см. таблицу). Так, величина изотопного пика $^{34}S^+$ составляет 4.7% от основного $^{32}S^+$, а для других это соотношение увеличивается с ростом числа атомов серы в молекуле, и уже интенсивность изотопного пика $^{66}S_2^+$ равна 9.1% от $^{64}S_2^+$.

Нами измерены относительные сечения образования ионов серы в интервале энергий налетающих электронов от порога процесса до 60 эВ. На рис. 2 показаны пороговые участки энергетических зависимостей образования ионов S^+ , S_2^+ и S_3^+ . Наиболее вероятными каналами образования монокатиона серы S^+ являются диссоциативная ионизация молекул серы (реакция 1) и ионизация атома серы электронами (реакция 2):

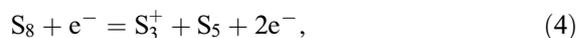


Известно [5], что атомы серы возникают при температуре > 700 К ($P_s = 1.08 \cdot 10^{-8}$ Torr) и при наших экспериментальных условиях ($T = 300-670$ К) отсутствуют, поэтому образование ионов S^+ идет по реакции (1), т.е. в основном за счет процессов диссоциативной ионизации молекул S_8 и S_6 при взаимодействии с электронами.

По пороговым участкам (рис. 2) методом наименьших квадратов [6] были определены энергии появления ионов S^+ , S_2^+ и S_3^+ (см. таблицу). Ход кривой эффективности ионизации для иона S^+ отражает монотонный рост от порога и до 17 eV, особенность при $E = 13.55$ eV свидетельствует о включении дополнительного канала диссоциации с образованием данного иона. Молекула S_2 является наиболее стабильной среди молекул с малым числом атомов серы, что подтверждается максимальной интенсивностью иона S_2^+ в масс-спектре. Энергетическая зависимость образования этого иона показывает, что источниками его формирования могут быть как процессы непосредственной ионизации молекул S_2 , возникающих в процессе термической фрагментации, так и в результате диссоциативной ионизации молекул S_6 и S_8 под действием электронного удара. Подтверждением сказанного является появление на кривой (рис. 2) особенности при $E = 12.94$ eV, которая соответствует энергии появления иона S_2^+ за счет диссоциативной ионизации молекулы S_6 :



Изменение наклона этой кривой при энергии 17 eV, вероятно, связано с образованием возбужденных состояний иона S_2^+ [7,8]. Что касается каналов образования ионов S_3^+ , то они появляются в результате диссоциативной ионизации молекул S_6 и S_8 , а также за счет прямой ионизации молекулы S_3 , образованной в результате термической диссоциации. Максимум на кривой при $E = 11.69$ eV указывает на образование иона S_3^+ за счет диссоциативной ионизации молекулы S_8 :



а небольшой максимум при $E = 14.38$ eV появляется вследствие фрагментации молекулы S_6 . С целью детального исследования образования положительных ионов серы в газовой фазе проведены прецизионные эксперименты с использованием гипоциклоидального электронного спектрометра с газонаполненной ячейкой [9], температура паров в которой 353 К, ток электронов составлял 40 nA при разбросе по энергии

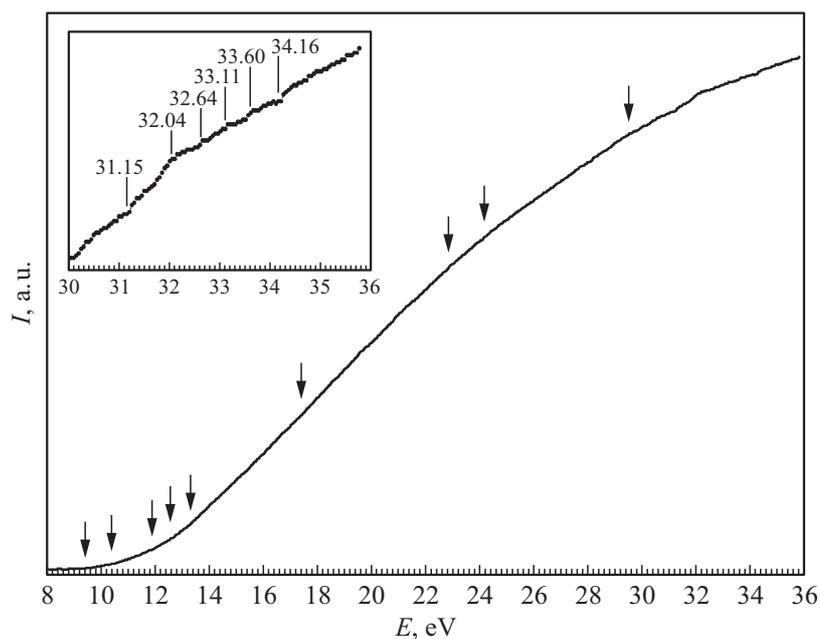


Рис. 3. Энергетическая зависимость полного сечения образования положительных ионов серы; вставка: участок кривой для области энергий 30–36 eV.

$\Delta E = 0.15$ eV. Полный сбор ионов обеспечивался подачей на детектор ионов потенциала 1.5 V относительно катода. В этих условиях измерено полное сечение образования положительных ионов серы в диапазоне энергий 8–36 eV с шагом по энергии 0.05 eV. На кривой рис. 3 наблюдается целый ряд особенностей (отмечено стрелками) при энергиях: 11.91, 12.48, 13.23, 17.37, 22.84, 24.20, 29.40 eV, связанных с уникальностью состава паров серы — присутствием в них молекулярной и атомарной компонент. Что касается наблюдаемых в области пороговых энергий максимумов при $E = 10.36$ и 9.45 eV, то они соответствуют потенциалам появления иона S^+ и молекулярного иона S_2^+ [4], причем потенциал ионизации атома S на 0.9 eV выше потенциала двухатомной молекулы серы, интенсивность которой в масс-спектре (рис. 1) максимальна. С помощью специальной процедуры аппроксимации линейных участков измеренной кривой (рис. 3) определены точки пересечения, которые

соответствуют энергии появления дополнительно включаемых каналов ионизации. Таким способом выделены особенности, появление которых связано как с прямым процессом ионизации и фрагментации, так и с процессом возбуждения энергетических состояний ионов. Особенности при энергиях налетающих электронов 11.91, 12.48 и 13.23 eV совпадают с энергиями возбуждения энергетических состояний $^4\Pi_u$, $^2\Pi_u$, $^4\Sigma_g^-$ ионов S_2^+ [7], которые проявляются и на кривой диссоциативной ионизации для иона S_2^+ (рис. 2). Заметим, что незначительное увеличение интенсивности ионного сигнала при энергии 17.37 eV соответствует началу процесса появления двухзарядных ионов S_2^{2+} (теоретический расчет [10] дает 16.84 eV). Наиболее вероятной причиной изменения наклона кривой при энергиях 22.84 и 24.20 eV являются процессы диссоциативного распада [8] в соответствии с реакцией (1), что приводит к изменению интенсивности полезного сигнала. Особенность при энергии 29.40 eV связана с образованием трехзарядного иона S_2^{3+} , что хорошо согласуется с данными работы [10]. Очень интересным представляется участок энергетической зависимости выше 30 eV (вставка на рис. 3), где проявляется ряд структурных особенностей, которые связаны с образованием возбужденных автоионизационных состояний ионов S^+ , а часть из них принадлежит возбужденным состояниям иона S_2^+ .

Список литературы

- [1] Greenwood N., Earnshaw A. // Chemistry of the Elements. 2nd ed. Butterworth-Heinemann. Oxford. 1997. P. 645–662.
- [2] Feaga L.M., McGrath M.A., Feldman P.D. // Astrophys. 2002. J. 570. P. 439.
- [3] Завилопуло А.Н., Микита М.И., Шпеник О.Б. // ЖТФ. 2012. Т. 82. С. 30–37.
- [4] NIST Standard Reference Database. (<http://www.webbook.nist.gov>).
- [5] Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.; Л.: Химия, 1982. Т. 1. С. 729.
- [6] Завилопуло А.Н., Чупев Ф.Ф., Шпеник О.Б. // ЖТФ. 2005. Т. 75. С. 19–24.
- [7] Rosinger W., Grade M., Hirschwald W. // Inter. J. of Mass Spectr. and Ion. Phys. 1983. V. 47. P. 239–242.
- [8] Brottona S.J., McConkey J.W. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 204301(1–9).
- [9] Романюк Н.И., Папп Ф.Ф., Чернышова И.В., Шпеник О.Б., Манди И.А. // Физика электронных и атомных столкновений (Тем. сб. № 12). СПб., 1991. С. 174.
- [10] Miroslav Urban, Geerd H.F. Diercksen, Michael Jurek // Molecular Physics. 1988. V. 94. N 1. P. 199–208.