

02;02.2

Исследование молекулярного пучка Se электронной ионизацией

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

Институт электронной физики НАН Украины,
Ужгород, Украина
e-mail: gzavil@gmail.com

Поступило в Редакцию 4 августа 2015 г.

Описаны методика и результаты масс-спектрометрических исследований выхода положительных ионов, образованных в результате диссоциативной ионизации молекулярного пучка селена электронной ионизацией. Из кривых эффективности ионизации получены энергии появления фрагментных ионов. Исследована динамика образования молекулярных ионов селена в интервале температур 420–495 К. Проанализированы энергетические зависимости эффективности образования однозарядных Se_n^+ для $n = 1-3$ и двухзарядного ионов селена.

Селен является уникальным элементом, который изменяет свои свойства в зависимости от внешних условий получения. Известно несколько его аллотропных модификаций: серый селен (γ -Se, „металлический селен“) — наиболее устойчивая модификация с гексагональной кристаллической решеткой; красный кристаллический селен с тремя моноклинными модификациями — оранжево-красный α -Se, темно-красный β -Se, красный γ -Se; красный аморфный селен; черный стекловидный селен [1]. Благодаря своим многогранным свойствам селен входит в состав активных центров некоторых белков в форме аминокислоты селеноцистеина [2]. Селен относится к группе халькогенов вместе с химическими элементами VI группы периодической системы Менделеева: кислородом, серой, теллуром и полонием. Электронная оболочка атомов халькогенов имеет конфигурацию ns^2np^4 , и с увеличением атомного номера возрастают ковалентные и ионные радиусы атомов, уменьшается энергия ионизации атома и энергия диссоциации молекулы. Атомы халькогенов легко образуют кластеры, например кластеры селена, характеризуются наличием цепочек и колец Se_n разных размеров ($n = 1-25$), которые могут находиться в газовой, жидкой и

в аморфной твердой фазах. Технология получения селена включает в себя процесс осаждения исходного вещества из газовой фазы, поэтому знание компонентного состава паров играет важную роль. Существует два основных источника информации об элементном составе селена в газовой фазе: термодинамические и масс-спектрометрические данные, причем последние дают более полную и детальную информацию о наличии в парах селена тех или иных молекулярных компонент.

Известно [3], что природный селен состоит из шести стабильных изотопов: ^{74}Se (0.87 mass%), ^{76}Se (9.02%), ^{77}Se (7.58%), ^{78}Se (23.52%), ^{80}Se (49.82%) и ^{82}Se (9.19%), которые хорошо разделяются масс-спектрометром. Молекулы селена с количеством атомов больше двух можно отнести к кластерным соединениям, а поскольку во многих аспектах кластеры представляют собой до сих пор недостаточно изученное состояние материи — нечто среднее между атомами и молекулами, с одной стороны, и твердого тела — с другой, то, безусловно, для выяснения природы этого состояния вещества необходима постановка новых экспериментов. Важную информацию о свойствах нейтральных атомных частиц, в том числе кластеров, можно получить методом масс-спектрометрии электронного удара путем изучения фрагментации исходного вещества в газовой фазе в процессе электронной ионизации.

Целью данной работы было получение новых данных о процессе образования ионов селена при электронной ионизации молекулярного пучка селена методом масс-спектрометрии при различных температурах испарения исходного вещества и энергиях налетающих электронов.

В эксперименте в качестве аналитического прибора использовался монополярный масс-спектрометр MX 7304A с разрешением по массе не хуже $\Delta M = 1 \text{ Da}$ [4]. Молекулярный пучок селена формировался с помощью источника эффузионного типа, что обеспечивало концентрацию молекул в области пересечения с электронным пучком в пределах $10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$. Источник ионов с электронной ионизацией работал в режиме стабилизации электронного тока и позволял получать пучки электронов с фиксированной энергией от 5 до 90 eV при токах 0.05–0.5 mA и разбросом по энергиям $\Delta E = 300 \text{ meV}$. Калибровка шкалы масс выполнялась по изотопам атомов Ag и Xe, а шкалы энергий электронов — по начальному участку сечения ионизации атома Kг и молекулы N_2 . Эксперимент проводился в два этапа: на первом этапе исследовались масс-спектры при разных температурах, а на втором — измерялись энергетические зависимости относительных

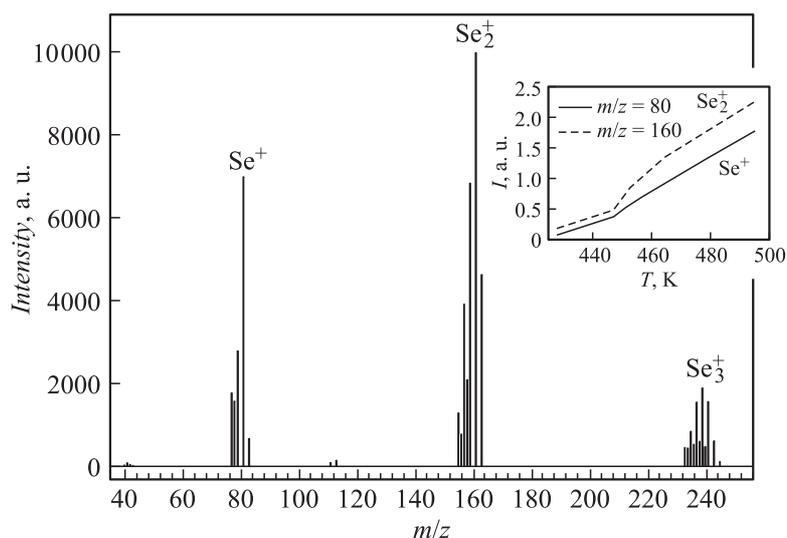


Рис. 1. Масс-спектр селена при $T = 470$ К. На вставке: зависимость образования ионов селена от температуры.

сечений диссоциативной ионизации молекул селена в диапазоне энергий ионизирующих электронов от 5–30 eV.

На рис. 1 показан масс-спектр селена, полученный при температуре источника молекул $T = 470$ К и энергии ионизирующих электронов $U_e = 70$ eV в диапазоне масс 38–250 amu. Как видно, характерным для масс-спектра при этой температуре является наличие трех групп пиков, максимальными по интенсивности в которых являются пики соответствующие ионам $\text{Se}^+(m/z\ 80)$, $\text{Se}_2^+(m/z\ 160)$, и $\text{Se}_3^+(m/z\ 240)$, т. е. масс-пики, соответствующие стабильным атомным и молекулярным изотопам селена [3]. Очевидно, что основной вклад в интенсивность пиков Se^+ и Se_2^+ вносится за счет процессов фрагментации основной молекулы селена Se_8 , концентрация которой в пучке при указанной температуре доминирует. Заметим, что в измеренном нами масс-спектре кроме основных масс-пиков селена наблюдаются также изотопные пики с различным отношением интенсивности изотопного пика к основному. К примеру, величина изотопного пика $^{78}\text{Se}^+$ составляет 39% от основного $^{80}\text{Se}^+$, причем такое же соотношение сохраняется

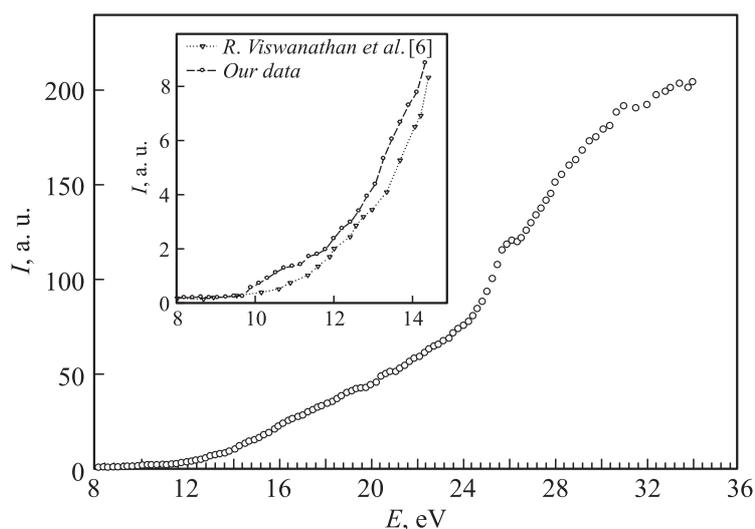


Рис. 2. Относительное сечение ионизации Se при $T = 470$ К. Вставка: сравнение начальных участков относительного сечения ионизации Se, полученных в нашей работе (\circ) и в работе [6] (∇).

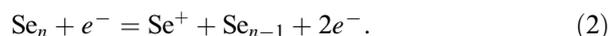
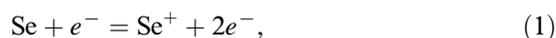
для пиков $^{156}\text{Se}_2^+$ и $^{160}\text{Se}_2^+$. Кроме того, в масс-спектре имеется пик с $m/z = 40$, который соответствует двухзарядному иону Se^{++} .

Проведенные нами исследования в диапазоне температур $T = 420\text{--}495$ К показали, что относительные интенсивности ионных пиков в масс-спектре существенно зависят от температуры испарения селена (см. вставку на рис. 1). Приведенные температурные зависимости для наиболее интенсивных пиков в масс-спектре, которые соответствуют ионам $\text{Se}^+(m/z\ 80)$ и $\text{Se}_2^+(m/z\ 160)$, имеют небольшой излом с последующим практически линейным ростом. Появление излома на температурных зависимостях при $T = 447$ К, по-видимому, свидетельствует об изменении состава пара в этой точке с увеличением температуры [5]. Кроме того, возникновение этой особенности на температурной зависимости, которая наиболее четко проявляется для Se_2^+ , может быть связано с термодинамическим изотопическим эффектом.

Настроив масс-спектрометр на определенную массу, мы измерили относительные сечения образования ионов селена в интервале энергий

налетающих электронов от порога процесса до 60 eV. На рис. 2 показана энергетическая зависимость образования ионов Se^+ , а на вкладке приведен пороговый участок в сравнении с результатами работы [6]. Как видим, общий ход кривых подобен, однако, на нашей кривой вблизи порога наблюдается два небольших максимума.

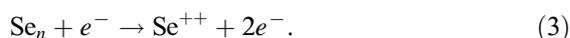
Вероятными каналами образования монокатиона селена Se может быть ионизация атома селена электронами и диссоциативная ионизация молекул селена по схеме



Известно [7], что монокатионы селена возникают при температурах $> 700 \text{ K}$, поэтому при наших экспериментальных условиях ($T = 420\text{--}495 \text{ K}$) они должны отсутствовать, а образование ионов Se^+ в основном идет по реакции (2), по большей части за счет процессов диссоциативной ионизации при взаимодействии электронов с молекулами Se_8 , Se_6 и в меньшей степени за счет молекул Se_2 , т.е. подобно аналогичным процессам, изученным нами для серы [8].

По пороговым участкам методом наименьших квадратов [9] были определены энергии появления наиболее интенсивных в масс-спектре ионов (рис. 1). Ход кривой эффективности ионизации для иона Se^+ отражает монотонный рост, однако имеет ряд особенностей при энергиях $E = 10.85, 19.20, 20.40$ и 26.00 eV , которые свидетельствуют о включении дополнительного канала диссоциации с образованием данного иона. Молекула Se_2 является наиболее стабильной среди молекул с малым числом атомов, что подтверждается максимальной интенсивностью иона Se_2^+ в масс-спектре. Энергетическая зависимость образования этого иона показывает, что источниками его формирования могут быть как процессы непосредственной ионизации молекул Se_2 , возникающих в процессе термической фрагментации, так и в результате диссоциативной ионизации молекул Se_6 и Se_8 под действием электронного удара.

Нами впервые измерено также относительное сечение ионизации двухзарядного иона селена $\text{Se}^{++}(m/z 40)$, которое показано на рис. 3. Наиболее вероятным каналом образования этого иона является реакция



Относительные интенсивности ионных пиков и потенциалы их появления

Ион	Масса иона m/z	Относительная интенсивность, %, $E = 70 \text{ eV}$				Потенциалы появления, eV			
		Наши данные $T = 470 \text{ K}$	[10] $T = 600 \text{ K}$	[11] $T = 544 \text{ K}$	NIST [3]	Наши данные $T = 470 \text{ K}$	[10] $T = 600 \text{ K}$	[11] $T = 544 \text{ K}$	[6] $T = 480 \text{ K}$
Se^+	80	70.1	19.5	34.9	69.0	9.81 ± 0.25	11.5 ± 0.3	–	9.4
Se_2^-	160	100	100	100	100	8.93 ± 0.25	9.8 ± 0.3	9.3 ± 0.1	9.4
Se_3^+	240	15.3	23.2	31.2	15.7	10.35 ± 0.25	11.7 ± 0.1	10.4 ± 0.3	10.2
Se^{++}	40	0.71	–	–	0.48	21.32 ± 0.25	–	–	–

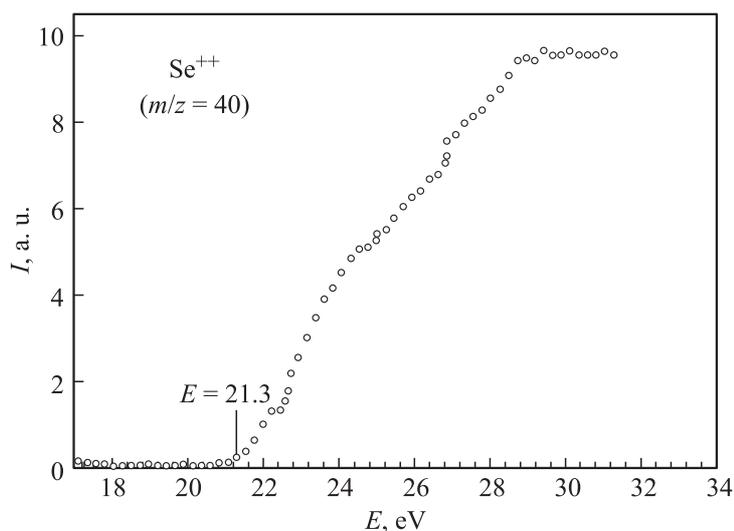


Рис. 3. Функция ионизации двухзарядного иона селена.

Ход кривой эффективности ионизации двухзарядного иона селена Se^{++} , как видно из рис. 3, начиная с энергии $E = 21.3$ eV показывает монотонный рост с небольшими особенностями при энергиях $E = 22.5$, 24.8 , и 26.8 eV с последующим выходом на плато при $E > 28.00$ eV.

В таблице представлены результаты относительных интенсивностей ионных пиков селена и определенные по пороговым участкам потенциалы их появления. Там же приводится сравнение наших данных с результатами базы данных NIST [3] и других авторов [6,10,11]. Как видно из таблицы, в общем имеется удовлетворительное согласие данных, полученных разными методами.

Таким образом, проведенные исследования молекулярного пучка селена масс-спектрометрическим методом позволили изучить, исходя из полученных масс-спектров, особенности фрагментации циклической молекулы селена в диапазоне температур $T = 420\text{--}495$ K установить особенности испарения селена и впервые изучить пороговые особенности ионизации атомов и молекул селена, а также определить пороги появления ионов Se^+ , Se_2^+ , Se_3^+ и двухзарядного Se^{++} .

Список литературы

- [1] *Mompean F.J., Perrone J.* (eds) *Chemical Thermodynamics 7.* Amsterdam: Elsevier, 2010 894 p.
- [2] *Johansson L., Gafvelin G., Amér E.S.J.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 2005. V. 1726 (1): P. 1–13. DOI:10.1016/j.bbagen.2005.05.010.
- [3] NIST Standard Reference Database (<http://www.webbook.nist.gov>).
- [4] *Завилопуло А.Н., Маркуш П.П., Шпеник О.Б.* // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. В. 7. С. 8–14.
- [5] *Fujisaki H., Westmore J.B., Tickner A.W.* // *Can. J. Chem.* 1966. V. 44. P. 3063–3071.
- [6] *Viswanathan R., Balasubramanian R., Darwin D., Albert Raj et al.* // *J. Alloys Comp.* 2014. V. 603. P. 75–85.
- [7] *Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского.* М.; Л.: Химия, 1982. Т. 1. С. 729.
- [8] *Завилопуло А.Н., Шпеник О.Б., Маркуш П.П.* и др. // *Письма в ЖТФ.* 2014. Т. 40. В. 1. С. 29–36.
- [9] *Завилопуло А.Н., Чупев Ф.Ф., Шпеник О.Б.* // *ЖТФ.* 2005. Т. 75. С. 19–24.
- [10] *Yamdagni R., Porter R.F.* // *J. Electrochem. Soc.* 1968. V. 115. P. 601–604.
- [11] *Berkowitz J., Chupka W.A.* // *J. Chem. Phys.* 1966. V. 45. P. 4289–4294.