УДК 537.563.2
PACS: 03.65.-w, 34.50.-s, 34.80.Dp
DOI 10.24144/2415-8038.2018.43.63-73

П. П. Маркуш, А. М. Завілопуло, О. Б. Шпеник
Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська 21, Ужгород, 88017, Україна, e-mail: 1988.markus@gmail.com

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ СІРКИ І СЕЛЕНУ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

З використанням метода мас-спектрометрії проведено дослідження складу сірки та селену у газовій фазі. Встановлено, що в процесі випаровування сірки і селену утворюються як атоми, так і молекули. Виміряно енергетичні залежності ефективного перерізу утворення позитивних іонів атомів та молекул сірки і селену та визначено енергії їх появи. Виявлено, що енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів мають немонотонну поведінку, яка зумовлена включенням нових каналів реакції з ростом енергії іонізуючих електронів.
Ключові слова: мас-спектр, електрон, атом, молекула, іон, іонізація.

Вступ

Сірка і селен належать до групи халькогенів, які мають шість валентних електронів, внаслідок чого демонструють подібні фізичні та хімічні властивості.

Найбільш характерною особливістю цих елементів є чутливість до зміни температури у газовій фазі. Відомо, що в процесі випаровування сірки та селену утворюються не лише атоми, а й молекули (n = 2-8, де n – кількість атомів) [1]. Молекули, які складаються з понад трьох однакових атомів, можна віднести до кластерних структур, які займають проміжне місце між атомами і молекулами, з одного боку, та твердими тілами – з іншого. Кластери мають особливі фізичні та хімічні властивості. Завдяки цьому вони є перспективними матеріалами для різних сфер науки і техніки [2, 3]. Тому вивчення таких об’єктів є актуальним і носить важливий практичний характер.

Мас-спектрометрія як аналітичний метод дає можливість визначати склад парів різних речовин та виявляти стійкість молекул до розпаду при взаємодії з електронами низьких енергій. Дослідження процесів іонізації та дисоціативної іонізації з використанням техніки електронного і молекулярного пучків, що перетинаються, є на сьогодні найбільш перспективним методом визначення енергій появи різних іонних фрагментів та встановлення порогових закономірностей і особливостей процесу виходу іонів [4, 5].

Експеримент

У нашій роботі для дослідження складу сірки та селену була вибрана методика мас-спектрометрії з використанням монопольного мас-спектрометра у поєднанні з технікою іонізації електронним ударом. Це дало можливість отримувати в ідентичних експериментальних умовах мас-спектри досліджуваної речовини та функції іонізації атомів і молекул, а також функції дисоціативної іонізації молекулярних фрагментів. Вибір монопольного мас-спектрометра зумовлений його компактністю, можливістю використання для дослідження не тільки газових об’єктів, але й речовин, що перебувають у конденсованому стані, які в процесі нагріву випаровуються і надходять у вигляді пучка в іонізаційну камеру. Зазначимо, що цей прилад використовувався в нашій лабораторії також для вивчення складних біомолекул [6, 7].

Він складається з вакуумної камери, яка з'єднана з турбомолекулярною помпою зі швидкістю відкачки залишкового газу 500 л/с, та системи регулювання і напуску газів для калібрування шкал мас іонів і енергії електронів. Крім цього, вакуумна камера додатково відкачується магніторозрядною помпою. У вакуумній камері розташований монопольний мас-спектрометр та манометрична лампа, а під кутом 90º до напрямку руху електронів – ефузійне джерело пучка досліджуваної речовини. Тиск залишкових газів після прогрівання вакуумної камери протягом 2-4 год становив $2 \cdot 10^{-5}$ Па, а в робочому режимі – $8 \cdot 10^{-5}$ Па. Система напуску газів складалася з резервуара, з якого за допомогою прецизійної двоканальної автоматизованої системи напуску газу СНА-2 подавався газ в камеру іонізації.

Обговорення результатів

1. Мас-спектр сірки. Мас-спектри сірки були виміряні при різних енергіях електронів, що налітають, у широкому діапазоні температур для діапазону масових чисел (m/z) 1-280 а.о.м. Найбільш характерний мас-спектр наведено на рис. 1. Його виміряно при температурі 380 К і при енергії іонізуючих електронів 70 еВ.

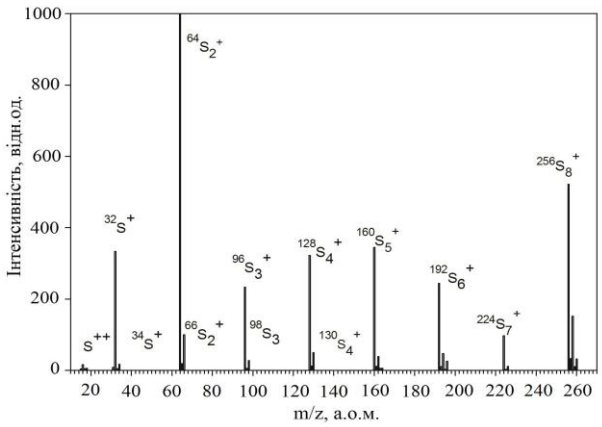

Рис. 1. Мас-спектр сірки при енергії електронів 70 еВ.

Як видно з рис. 1, в мас-спектрі найбільшу інтенсивність мають піки молекулярних іонів S_2^+ і S_8^+, а інтенсивність піку атомарного іона S^+ становить тільки 33.7% відносно S_2^+. Напевно, іони S_2^+ і S^+ утворюються переважно за рахунок дисоціативної іонізації молекули S_8, оскільки за результатами роботи [8] ця молекула має найбільшу концентрацію при вказаній температурі. У табл. 1 наведені дані інтенсивності утворення атомарного та молекулярних іонів сірки, які були отримані в різних роботах методом електронного удару [9, 10, 11]. Як бачимо, при нормуванні інтенсивності іонів на пік молекулярного іона S_2^+ результати, отримані нами, задовільно узгоджуються з даними бази даних NIST [11]. Що стосується даних інших авторів, то спостерігаються значні розбіжності у співвідношеннях ефективностей утворення тих чи інших іонів. Причина таких розбіжностей, очевидно, пов'язана з різною температурою випаровування сірки та способами отримання її парів. Як бачимо з рис. 1, у мас-спектрі чітко виділяються піки ізотопів атома та молекул сірки. Це свідчить про достатньо високу роздільну здатність нашого приладу. Зазначимо, що в нашому спектрі спостерігається також пік при 16 а.о.м., що відповідає двозарядному атомарному іону сірки.

1.1. Температурні залежності утворення іонів S_n^+ (n = 1-6). Нами були виміряні температурні залежності утворення іонів S_n^+ (n = 1-6) при зміні температури сірки в діапазоні 300-700 К і постійній температурі камери іонізації (див. рис. 2). Як бачимо, інтенсивність утворення окремих іонів значно зростає з температурою, а відношення їх інтенсивностей при різних температурах змінюється. У роботі [8] було виявлено, що залежність тиску насиченої пари сірки від температури обернено пропорційна числу атомів (n) у молекулі, тобто зі зростанням температури спадає число молекул S_n (n<8), навіть при температурі 500 К тиск насиченої пари S_2 становить тільки 0.1% від S_8. З цього випливає, що додатковий внесок в інтенсивність утворення іонів S_n^+ (n = 1-5) при температурах, нижче 400 К, головним чином дають процеси дисоціативної іонізації молекули S_8 внаслідок взаємодії з електронами.

Таблиця 1. Відносні інтенсивності утворення атомарного та молекулярних іонів сірки при енергії електронів 70 еВ та їх порівняння з результатами інших робіт.

Іон	m/z, а.о.м.	Відносна інтенсивність утворення іонів,%			
		Наші результати	[9]	[10]	[11]
S^+	32	33.7	4.7	13.5	41.1
S_2^+	64	100	100	100	100
S_3^+	96	23.4	19.1	4.7	21.1
S_4^+	128	32.6	24.2	8.0	52.2
S_5^+	160	34.7	31.7	5.2	53.1
S_6^+	192	24.9	32.1	3.2	41.0
S_7^+	224	9.5	0.5	0.3	18.0
S_8^+	256	52.3	28.2	5.4	70.0

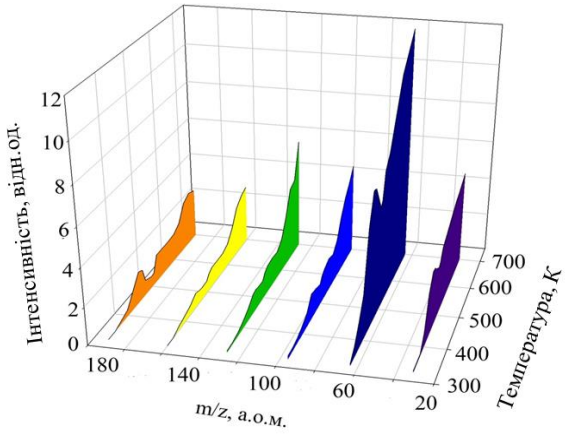

Рис. 2. Температурні залежності утворення іонів S_n^+ (n = 1-6) при енергії електронів 70 еВ.

На всіх залежностях спостерігається максимум при температурі близько 450 К, що найбільш імовірно пов'язаний з термічним руйнуванням кристалічної ґратки сірки та розривом кільця молекули S_8 з утворенням відкритих ланцюжків атомів [1]. Утворення молекули S_8 зі структурою відкритого ланцюжка може дати пояс-нення суттєвого зростання інтенсивності піків іонів S_2^+ та S^+, оскільки зв'язки між атомами в таких молекулах є більш слабкими, через те що розрив їх зв'язку при взаємодії з електронами відбувається більш ефективно. Що стосується іонів S_3^+, S_4^+, S_5^+ і S_6^+, то вони мають подібну поведінку до температури 570 К. Вище від цієї температури інтенсивність утворення іонів S_6^+ зростає повільніше, ніж для інших іонів. Це пояснюється тим, що із збільшенням температури включаються нові фрагментаційні канали S_6^+, які призводять до зменшення інтенсивності його утворення і разом з тим – до утворення нових фрагментних іонів S^+, S_2^+, S_3^+, S_4^+ і S_5^+. Слід зазначити, що за результатом роботи [12] вище 1000 К найбільшу концентрацію в парах сірки має молекула S_2 внаслідок термічного розкладання молекул з великим числом атомів.

1.2. Енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів сірки

Нами були виміряні енергетичні залежності ефективного перерізу утворення атомарного та молекулярних іонів сірки S_n^+ (n = 1-6) з метою визначення їх енергії появи та вивчення особливостей, які проявляються на енергетичних залежностях. Енергії появи іонів сірки визначено методом найменших квадратів, і вони для порівняння представлені в табл. 2 разом з результатами інших робіт. Як бачимо, енергії появи, визначені нами, задовільно узгоджуються з результатами [13, 14, 15], які були отримані різними методами. Енергії появи іонів сірки, визначені в роботі [14] при іонізації фотонами, мають меншу величину, що є характерним для методу фотоіонізації. Серед всіх іонів сірки S_5^+ має найменшу енергію появи, що свідчить про те, що цей іон утворюється внаслідок прямої іонізації S_5.

На рис. 3 наведено енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів S^+ та S_2^+. Як бачимо, на кривій S^+ проявляються три особливості у формі злому при енергіях 11.5±0.2, 13.8±0.2 і 16.7±0.2 еВ. Зростання або

спадання нахилу кривих у точках злому свідчить про включення процесів дисоціативної іонізації, фрагментації та збудження енергетичних рівнів іонів. У випадку особливостей при енергіях 11.5 і 13.8 еВ спостерігається зростання нахилу кривої, тобто відкриваються нові канали утворення іона S^+.

Таблиця 2. Енергії появи (в еВ) іонів сірки S_n^+ (n = 1-6) та їх порівняння з результатами інших робіт.

Іон	Наші результати	[13]	[14]	[15]
S^+	10.3±0.2	-	-	-
S_2^+	9.6±0.2	9.6	9.9	9.36
S_3^+	10.2±0.2	10.2	10.5	9.68
S_4^+	10.3±0.2	10.1	10.4	-
S_5^+	8.7±0.2	8.8	9.6	8.6
S_6^+	9.5±0.2	9.7	9.5	9.0

Теоретичні розрахунки роботи [16], які були проведені для дисоціативної іонізації молекул сірки, показали, що при енергії 11.07 і 13.8 еВ утворюється іон S^+ при дисоціації молекул S_8 і S_2, відповідно. Зважаючи на це, можна припустити, що особливості на кривій при 11.5 і 13.8 еВ з'являються в результаті дисоціативної іонізації молекул S_8 і S_2 згідно із пропонованими реакціями (1, 2), які наводяться в роботі [16]:

$$S_8 + e \rightarrow S^+ + S_4 + S_3 + 2e, \quad (1)$$
$$S_2 + e \rightarrow S^+ + S + 2e. \quad (2)$$

У випадку особливості при енергії 16.7 еВ спостерігається спадання нахилу кривої, тобто зменшується кількість утворених іонів S^+. Це найімовірніше є результатом включення додаткових процесів фрагментації родоначальних іонів S^+.

На енергетичній залежності ефективного перерізу утворення іонів S_2^+ (рис. 3) з'являється тільки один злом при енергії 13.8±0.2 еВ та дві особливості у формі максимуму при енергіях 12.8 і 16.5±0.2 еВ. Енергія злому відповідає енергії появи S_2^+ внаслідок дисоціативної іонізації молекули S_6 згідно з реакцією (3) [16].

$$S_6 + e \rightarrow S_2^+ + S_3 + S + 2e. \quad (3)$$

Більше того, при цьому зломі зростає нахил кривої, що свідчить про включення нового каналу утворення іонів S_2^+. Особливості у формі максимумів при енергіях 12.8 і 16.5 еВ, відповідно, виникають внаслідок збудження енергетичних рівнів S_2^+. Максимум при енергії 12.8 еВ за результатами роботи [13] можна ідентифікувати як внесок збудження стану $^2\Pi_u$ іона S_2^+. При енергії, що відповідає другому максимуму (16.5 еВ), найбільш ймовірно збуджується один із вище розташованих станів цього молекулярного іона S_2^+.

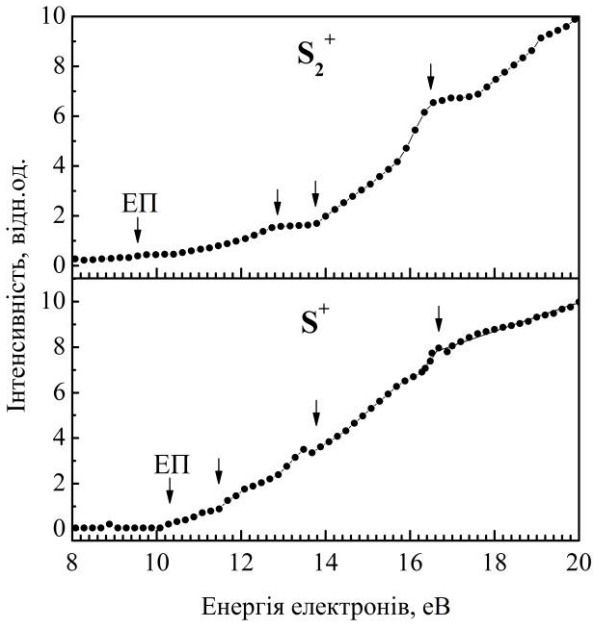

Рис. 3. Енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів S^+ та S_2^+.

2. Мас-спектр селену. Мас-спектр селену виміряний нами при енергії електронів, що налітають, 70 еВ та температурі 470 К у діапазоні m/z 1-330 а.о.м. Подібно до сірки, у процесі випаровування

селену також утворюються молекули з різним числом атомів Se_n (n = 2-8). У роботі [17], в якій вивчалася температурна залежність молярної частки парів селену в процесі випаровування, виявлено, що до температури 800 К у парах селену домінують молекули Se_6, а при вищих температурах найбільшу концентрацію має двоатомна молекула селену Se_2. Саме у цьому полягає відмінність складу парів селену від парів сірки, оскільки у випадку сірки при низьких температурах молекула S_8 утворюється в найбільшій кількості. Виміряний мас-спектр селену наведено на рис. 4. У зв'язку з тим, що використаний нами мас-спектрометр дає можливість вимірювати іони тільки в діапазоні m/z до 330 а.о.м., ми не змогли реєструвати молекулярних іонів селену з числом атомів понад чотири хоча вони і присутні в парах селену [18]. Як бачимо з рис. 4, у мас-спектрі селену наявні атомний іон Se^+ та молекулярні іони Se_2^+, Se_3^+ і Se_4^+, серед яких пік іона Se_2^+ має найбільшу інтенсивність, що є характерним для мас-спектрів селену, виміряних при бомбардуванні електронами при низьких температурах [19]. Однак у роботі [20], в якій вивчалося утворення позитивних іонів у парах селену фотонами, було виявлено, що найбільшу інтенсивність у мас-спектрі має пік іона Se_6^+. Ця відмінність у розподілі інтенсивності піків іонів селену порівняно з результатами, які були отримані електронним ударом [18, 11, 21], пояснюється тим, що при фотоіонізації використовувалися фотони з меншою енергією (10 еВ) для іонізації парів селену, і тому молекули Se_6 не фрагментувалися так інтенсивно. З цього випливає, що велика інтенсивність піку іонів Se_2^+ у нашому мас-спектрі має місце завдяки фрагментації молекули Se_6.

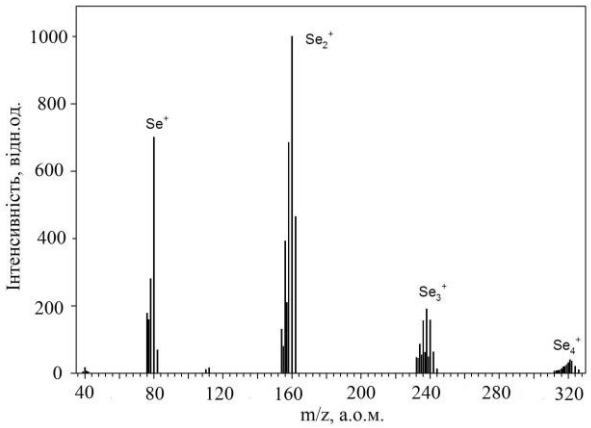

Рис. 4. Мас-спектр селену при енергії електронів 70 еВ.

У табл. 3 наведено відносну інтенсивність утворення атомарного та молекулярних іонів селену, нормовану на інтенсивність піку Se_2^+, у порівнянні з результатами інших робіт. Як бачимо, у всіх наведених роботах утворення іона Se_2^+ є найбільш ефективним. Що стосується інтенсивності утворення решти іонів, то можна зазначити певні розбіжності між результатами різних авторів. Група піків невеликої інтенсивності близько 40 а.о.м. відповідає двозарядному іону селену Se^{++} та його ізотопам. Низька інтенсивність піку цього іона свідчить про те, що його утворення є малоймовірним при енергії електронів 70 еВ.

Шість існуючих ізотопів атомів селену також спостерігаються у мас-спектрі, і їх піки добре відділяються від піків основного іона. Слід зазначити, що інтенсивність піків ізотопів збільшується зі зростанням числа атомів у молекулах. Цікаво, що це явище не спостерігалося нами у випадку сірки.

Таблиця 3. Порівняння відносної інтенсивності утворення іонів у мас-спектрі селену з результатами інших робіт.

Іон	**m/z, а.о.м.**	**Відносна інтенсивність утворення іонів, %**			
		Наші результати	**[18]**	**[11]**	**[21]**
Se^+	80	70.1	34.9	69.0	19.5
Se_2^+	160	100	100	100	100
Se_3^+	240	15.3	31.2	15.7	23.2
Se_4^+	320	7.5	16.2	7.9	14.4

2.1. Температурні залежності утворення іонів Se_n^+ (n = 1-4). Нами були виміряні температурні залежності утворення іонів Se_n^+ (n = 1-4) при зміні температури ефузійного джерела в діапазоні 420-500 К і постійній температурі камери іонізації (див. рис. 5). Вивчення термодинамічних особливостей селену в широкому інтервалі температур проводилося в багатьох роботах, однак більшість із цих робіт було виконано в температурному діапазоні вище 500 К. Тому нами вивчено температурну залежність утворення іонів селену при низьких температурах. Як бачимо з рис. 2.6, на всіх залежностях спосте-рігається сильне зростання інтенсивності близько температури 440 К, що свідчить про включення нових процесів, які ведуть до зростання кількості утворених іонів. Оскільки при низький температурі молекула Se_6 має найбільшу концентрацію у парах селену [18], можна вважати, що це явище пов'язане з розпадом саме цієї молекули. Теоретичні розрахунки показали, що кільцева форма молекули Se_6 є найбільш стабільною [18]. Тому можна припустити, що при температурі 440 К здійснюється трансформація кільцевої структури, в результаті чого молекула більш ефективно фрагментується при взаємодії з електронами.

2.2. Енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів селену. Нами виміряні енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів селену Se_n^+ (n = 1-4) з метою визначення їх енергії появи та вивчення особливостей, що проявляються на їхніх енергетичних залежностях.

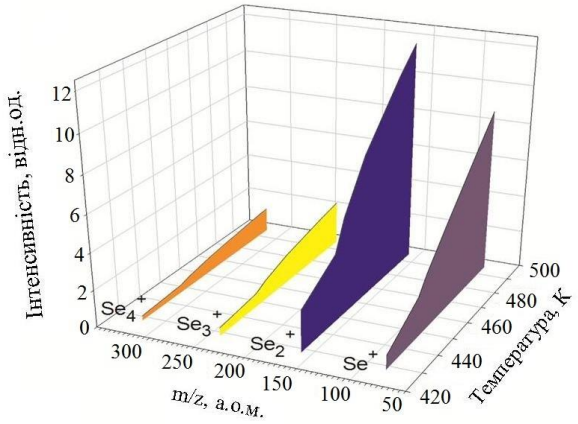

Рис. 5. Температурні залежності утворення іонів селену Se_n^+ (n = 1-4) при енергії електронів 70 еВ.

Енергії появи іонів Se_n^+ (n = 1-4), як і у випадку сірки, були визначені методом найменших квадратів. Вони наведені в табл. 4 разом з результатами інших робіт для порівняння. Як бачимо, енергії появи іонів селену задовільно узгоджуються з результатами інших робіт, що були отримані різними методами іонізації [18, 20, 21]. У випадку деяких іонів, наприклад Se_3^+, можна спостерігати велику розбіжність між значеннями енергії появи. Це можна пояснити тим, що іони з більшими енергіями появи найбільш імовірно утворюються в результаті не прямої, а дисоціативної іонізації.

Таблиця 4. Енергії появи (в еВ) іонів селену Se_n^+ (n = 1-4) і їх порівняння з результатами інших робіт.

Іон	Наші результати	[18]	[21]	[20]
Se^+	9.8±0.2	-	11.5	9.75
Se_2^+	9.0±0.2	9.2	9.8	8.84
Se_3^+	10.4±0.2	10.4	11.7	9.58
Se_4^+	10.3±0.2	10.1	10.1	9.14
Se^{++}	21.2±0.2	-	-	-

На рис. 6 наведено енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів Se^+ та Se_2^+. Як бачимо, виміряні криві суттєво відрізняються одна від одної, що говорить про відмінності формування Se^+ і Se_2^+. Щодо Se^+ енергетична залежність після порогу зростає повільно, що пояснюється низькою при такій

температурі концентрацією атомів селену, які іонізуються безпосередньо в результаті зіткнень з електронами.

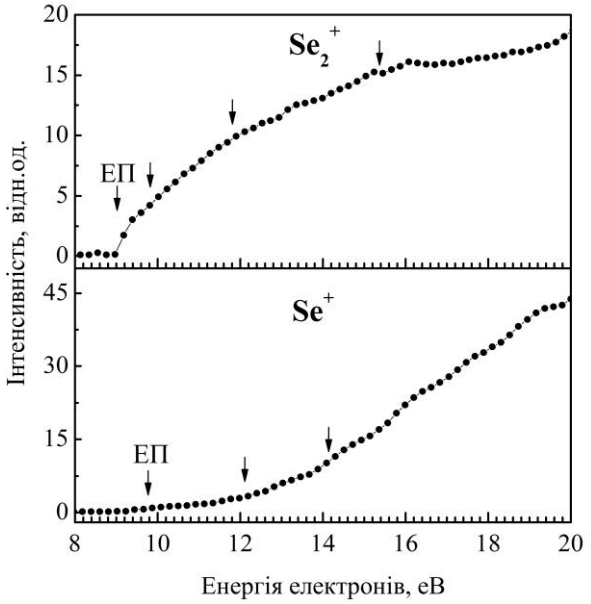

Рис. 6. Енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів Se^+ та Se_2^+.

Було знайдено два зломи на енергетичній залежності утворен-ня Se^+ при енергіях 12.1±0.2 і 14.1±0.2 еВ в точках, в яких нахил кривої показує зростання. Це є доказом того, що відкри-ваються нові канали формування Se^+. У роботі [20] на основі теоретичних розра-хунків були запропоновані реакції фото-дисоціації молекул селену Se_n (n = 3-7), в результаті яких утворюються іони Se^+. Енергія виявленого злому при 12.1 еВ збігається з енергією фотодисоціації молекули Se_5, що становить 12.18 еВ, згідно з реакцією (4).

$$Se_5 + h\nu \rightarrow Se^+ + Se_4 + e. \qquad (4)$$

Енергетичне положення другого злому (14.1 еВ) добре узгоджується з енергіями фотодисоціації молекул Se_5 та Se_6, що становить 14.28 і 13.85 еВ, відповідно, згідно з реакціями (2.5, 2.6).

$$Se_5 + h\nu \rightarrow Se^+ + Se + Se_3 + e, \qquad (5)$$
$$Se_6 + h\nu \rightarrow Se^+ + Se_2 + Se_3 + e. \qquad (6)$$

Враховуючи, що молекули Se_5 і Se_6 є домінуючими в парах селену при низьких температурах [18], можна припустити, що у нашому експерименті відбуваються аналогічні процеси дисо-ціації за участі електронів.

Перейдемо до розгляду енергетичної залежності ефективного перерізу утворення іонів Se_2^+ (див. рис. 6). На відміну від Se^+, інтенсивність утворення іонів Se_2^+ стрімко зростає зразу від порогу іонізації. Аналіз одержаної кривої показав, що на ній формуються три зломи при енергіях 9.8±0.2, 11.8±0.2 і 15.4±0.2 еВ. У всіх трьох випадках при точках зломів спостерігається спадання нахилу кривої, що вказує на включення різних каналів фрагментації самого Se_2^+ або його родоначальних іонів.

Цікавим результатом є те, що енергія першого злому (9.8 еВ) збігається з енергією появи Se^+. На підставі цього можна припустити, що іон Se^+ утворюється в результаті фрагментації іона Se_2^+. Це також підтверджується спаданням нахилу кривої, що вказує на фрагментацію цього іона при такій енергії. Що сто-сується зломів при енергіях 11.8 і 15.4 еВ, вони найбільш ймовірно формуються завдяки фрагментації родоначальних іонів Se_2^+, оскільки спостерігається зменшення відносної інтенсивності утворення цього іона.

У нашій роботі вперше виміряно енергетичну залежність ефективного перерізу утворення двозарядного атомар-ного іона Se^{++} (див. рис. 7).

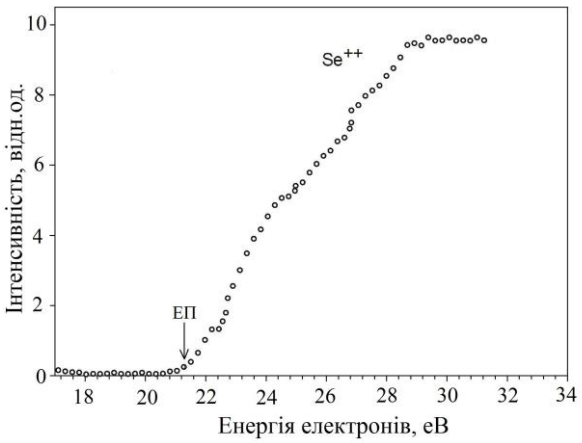

Рис. 7. Енергетична залежність ефективного перерізу утворення двозар-ядного атомарного іона Se^{++}.

Методом найменших квадратів було визначено енергію появи цього іона, що

становить 21.2±0.2 еВ. Найбільш ймовірно двозарядний іон Se^{++} утворюється внаслідок фрагментації іона молекули селену Se_n^+ з n числом атомів згідно з реакцією (7):

$$Se_n^+ + e \rightarrow Se_{n-1}^+ + Se^{++} + 3e. \quad (7)$$

Як бачимо з рис. 7, ефективний переріз утворення іонів Se^{++} після порогу монотонно зростає до енергії 29 еВ, де він досягає максимальної інтенсивності і виходить в насичення. На наш погляд, особливості на виміряній кривій у вигляді зломів при енергіях 22.5, 25 і 27 еВ свідчать про збудження енергетичних рівнів двозарядного іона селену.

Висновки

Ретельний аналіз виміряних мас-спектрів сірки і селену при температурах 380 і 470 К, відповідно, дав можливість встановити, що в процесі випаровування утворюються як атоми, так і молекули речовин, що досліджувалися. Отримані нами температурні залежності вказують на складний характер утворення атомарних та молекулярних іонів сірки і селену, співвідношення яких в мас-спектрах суттєво змінюється від температури. Встановлено, що процеси фрагментації і дисоціативної іонізації мають велике значення при взаємодії електронів з молекулами сірки і селену.

На основі виміряних енергетичних залежностей ефективних перерізів утворення позитивних атомарних та молекулярних іонів сірки і селену з використанням спеціальної методики визначені енергії їх появи. Встановлено, що енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів сірки і селену мають немонотонну поведінку, яка зумовлена включенням нових каналів реакції з ростом енергії іонізуючих електронів.

Вперше експериментально досліджено енергетичну залежність ефективного перерізу утворення двозарядного іона Se^{++} у парах селену при зіткненні з електронами та визначено його енергію появи, що становить 21.2±0.2 еВ.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Meyer B. Elemental sulfur / B. Meyer // Chem. Rev. – 1976. – V. 76, №. 3. – P. 367–388.
2. Toe B.K. A Perspective on the Science of Clusters / B.K. Teo // J. Clust. Sci. – 2014. – V. 25. – P. 5–28.
3. Kawazoe Y. Clusters and Nanomaterials / Y. Kawazoe, T. Kondow, K. Ohno. – Spring-Verlag, 2002. – 345 p.
4. Margreiter D. Electron Impact Ionization Cross Sections of Molecules / D. Margreiter, H. Deutsch, M. Schmidt, T.D. Märk. – Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc. – 1990. – V. 100, № 1. – P. 157–176.
5. Gross J. Mass Spectrometry: A textbook 2nd edition / J. Gross. – Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2011. – 753 p.
6. Завилопуло А.Н. Ионизация молекулы глицерина электронным ударом / А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпеник, П.П. Маркуш, Е.Э. Контрош // Письма в ЖТФ – 2014. – Т. 40, Вып. 19. – С. 1–10.
7. Chernyshova I. Electron impact ionization of the gas-phase sorbitol / I. Chernyshova, P. Markush, A. Zavilopulo, O. Shpenik // Eur. Phys. J. D – 2015. – V. 69. – P. 1–7.
8. Berkovitz J. Equilibrium Composition of Sulfur Vapor / J. Berkovitz, J.R. Marquart // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 39. – P. 275–283.
9. Dudek G. The Mass Spectrum of Sulfur / G. Dudek, E.P. Dudek // J. Chem. Educ. – 1969. – V. 66, № 4. – P. 304–306.
10. Bradt P. Mass spectrum of sulfur vapor / P. Bradt, F.L. Mohler, V.H. Dibeler // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1956. – V. 57, № 4. – P. 223–225.
11. NIST Standard Reference Database. (http://www.webbook.nist.gov).
12. Hertel I.V. An atomic beam oven with very low associated magnetic field / I.V. Hertel, K.J. Ross // Journal of Physics E: Scientific Instruments –1968. – V. 1. – P. 1245–1246.

13. Rosinger W. Electron Impact Induced Excitation Processes Involving the Sulfur Clusters S_2 to S_8 / W. Rosinger, M. Grade, W. Hirschwald // Phys. Chem. – 1983.– V. 87. – P. 536–542.
14. Berkovitz J. Equilibrium Composition of Sulfur Vapor / J. Berkovitz, J.R. Marquart // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 39. – P. 275–283.
15. Berkowitz J. Photoionization of High Temperature Vapors. II. Sulfur Molecular Species / J. Berkowitz, C. Lifshitz // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 48. – P. 4346–4350.
16. Demesh Sh. Appearance Energies of S_k^+ Ions from S_n Molecules Studied Ab Initio / Sh.Sh. Demesh, E.Yu. Remeta // Abstract of contributed papers – XLIC 3rd General meeting – Debrecen, Hungary. – 2015. − P. 33.
17. Rau H. Vapour composition and critical constants of selenium / H. Rau // J Chem. Thermodyn. – 1974. – V. 6. – P. 525–535.
18. Berkowitz J. Equilibrium Composition of Selenium Vapor; the Thermodynamics of the Vaporization of HgSe, CdSe, and SrSe / J. Berkowitz, W.A. Chupka // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 45. – P. 4289–4294.
19. Fujisaki H. Mass spectrometric study of subliming selenium / H. Fujisaki J.B. Westmore, A.W. Tickner // Can. J. Chem. – 1966. – V. 44. – P. 3063–3071.
20. Kooser K. Size selective spectroscopy of Se microclusters / K. Kooser, D.T. Ha, E. Itälä, J. Laksman, S. Urpelainen, E. Kukk // The Journal of Chemical Physics – 2012. – V. 137. – P. 044304–9.
21. Yamdagni R. Mass Spectrometric and Torsion Effusion Studies of the Evaporation of Liquid Selenium / R. Yamdagni, R.F. Porter // J. Electrochem. Soc. – 1968. –V. 115. – P. 601–604.

Стаття надійшла до редакції 17.07.2017.

П. П. Маркуш, А. М. Завилопуло, О. Б. Шпеник
Институт электронной физики НАН Украины, ул. Университетская 21, Ужгород, 88017, Украина, e-mail: 1988.markus@gmail.com

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВ СЕРЫ И СЕЛЕНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

С использованием метода масс-спектрометрии проведено исследования элементарных процессов столкновений электронов с серой и селеном в газовой фазе. Установлено, что в процессе испарения серы и селена образуются как атомы, так и молекулы. Измерены энергетические зависимости эффективного сечения образования положительных ионов атомов и молекул серы и селена и определены энергии их появления. Установлено, что энергетические зависимости эффективных сечений образования ионов имеют немонотонное поведение, обусловленное включением новых каналов реакции с ростом энергии ионизирующих электронов.

Ключевые слова: Масс-спектр, электрон, атом, молекула, ион, ионизация.

P.P. Markush, A.M. Zavilopulo, O.B. Shpenik
Institute of Electron Physics NASU, st. University 21, Uzhhorod, 88017, Ukraine,
e-mail: 1988.markus@gmail.com

MASS-SPECTROMETRY STUDY OF SULFUR AND SELENIUM COMPOSITION IN GAS-PHASE BY ELECTRON IMPACT

The mass-spectra of sulfur and selenium were measured at different vapors temperatures in order to determine their composition. In the mass-spectrum of sulfur measured at 70 eV electron energy and temperature of 380 K, both atomic and molecular ions S_n^+ (n = 1-8) were revealed. The peaks of S_2^+ and S_8^+ molecular ions have the highest intensity, while the peak intensity of the S^+ atomic ion is only 33.7% with respect to that of S_2^+. As for selenium, in its mass-spectrum measured at 70 eV electron energy and temperature of 470 K, the Se^+ atomic ion and Se_2^+, Se_3^+, Se_4^+ molecular ions are present, among which the peak of Se_2^+ has the highest intensity.

The temperature dependences of atomic and molecular ions formation of sulfur and selenium have been studied in a wide range of temperature. The obtained temperature dependences are complex and they change significantly in relation to one another with temperature. It is explained with the change in bonds length between atoms within molecules with increasing temperature of vapors that can result in bond breaking, and, consequently, in altering the structure of molecules.

The energy dependences of the effective cross-section of sulfur and selenium atomic and molecular ions formation were measured in the energy region of 8-20 eV. The appearance energies of the ions were determined from the obtained energy dependences. It has been found that the energy dependences of the effective cross-section of ion formation have non-monotonic behavior due to the opening of new reaction channels with increasing electron impact energy. Features, in form of breaks and maxima, appeared in the energy dependences were also identified.

Keywords: mass-spectrum, electron, atom, molecule, ion, ionization.
PACS: 03.65.-w, 34.50.-s, 34.80.Dp

REFERENCES

1. Meyer B. Elemental sulfur / B. Meyer // Chem. Rev. – 1976. – V. 76, №. 3. – P. 367–388.
2. Toe B.K. A Perspective on the Science of Clusters / B.K. Teo // J. Clust. Sci. – 2014. – V. 25. – P. 5–28.
3. Kawazoe Y. Clusters and Nanomaterials / Y. Kawazoe, T. Kondow, K. Ohno. – Spring-Verlag, 2002. – 345 p.
4. Margreiter D. Electron Impact Ionization Cross Sections of Molecules / D. Margreiter, H. Deutsch, M. Schmidt, T.D. Märk. – Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc. – 1990. – V. 100, № 1. – P. 157–176.
5. Gross J. Mass Spectrometry: A textbook 2nd edition / J. Gross. – Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2011. – 753 p.
6. Zavilopulo A.N. Ionization of the glycerin molecule by the electron impact / A.N. Zavilopulo, O.B. Shpenik, P.P. Markush, E.E. Kontrosh // Technical Physics Letters – 2014. – V. 40, № 19. – P. 1–10.
7. Chernyshova I. Electron impact ionization of the gas-phase sorbitol / I. Chernyshova, P. Markush, A. Zavilopulo, O. Shpenik // Eur. Phys. J. D – 2015. – V. 69. – P. 1–7.
8. Berkovitz J. Equilibrium Composition of Sulfur Vapor / J. Berkovitz, J.R. Marquart // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 39. – P. 275–283.
9. Dudek G. The Mass Spectrum of Sulfur / G. Dudek, E.P. Dudek // J. Chem. Educ. – 1969. – V. 66, № 4. – P. 304–306.
10. Bradt P. Mass spectrum of sulfur vapor / P. Bradt, F.L. Mohler, V.H. Dibeler // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1956. – V. 57, № 4. – P. 223–225.

11. NIST Standard Reference Database. (http://www.webbook.nist.gov).
12. Hertel I.V. An atomic beam oven with very low associated magnetic field / I.V. Hertel, K.J. Ross // Journal of Physics E: Scientific Instruments –1968. – V. 1. – P. 1245–1246.
13. Rosinger W. Electron Impact Induced Excitation Processes Involving the Sulfur Clusters S_2 to S_8 / W. Rosinger, M. Grade, W. Hirschwald // Phys. Chem. – 1983.– V. 87. – P. 536–542.
14. Berkovitz J. Equilibrium Composition of Sulfur Vapor / J. Berkovitz, J.R. Marquart // J. Chem. Phys. – 1963. – V. 39. – P. 275–283.
15. Berkowitz J. Photoionization of High Temperature Vapors. II. Sulfur Molecular Species / J. Berkowitz, C. Lifshitz // J. Chem. Phys. – 1968. – V. 48. – P. 4346–4350.
16. Demesh Sh. Appearance Energies of S_k^+ Ions from S_n Molecules Studied Ab Initio / Sh.Sh. Demesh, E.Yu. Remeta // Abstract of contributed papers – XLIC 3rd General meeting – Debrecen, Hungary. – 2015. − P. 33.
17. Rau H. Vapour composition and critical constants of selenium / H. Rau // J Chem. Thermodyn. – 1974. – V. 6. – P. 525–535.
18. Berkowitz J. Equilibrium Composition of Selenium Vapor; the Thermodynamics of the Vaporization of HgSe, CdSe, and SrSe / J. Berkowitz, W.A. Chupka // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 45. – P. 4289–4294.
19. Fujisaki H. Mass spectrometric study of subliming selenium / H. Fujisaki J.B. Westmore, A.W. Tickner // Can. J. Chem. – 1966. – V. 44. – P. 3063–3071.
20. Kooser K. Size selective spectroscopy of Se microclusters / K. Kooser, D.T. Ha, E. Itälä, J. Laksman, S. Urpelainen, E. Kukk // The Journal of Chemical Physics – 2012. – V. 137. – P. 044304–9.
21. Yamdagni R. Mass Spectrometric and Torsion Effusion Studies of the Evaporation of Liquid Selenium / R. Yamdagni, R.F. Porter // J. Electrochem. Soc. – 1968. –V. 115. – P. 601–604.

© Ужгородський національний університет