

## Ионизация и диссоциативная ионизация серы в газовой фазе электронным ударом

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

Институт электронной физики НАН Украины,  
88017, Ужгород, Украина  
e-mail: gzavil@gmail.com

(Поступило в Редакцию 7 ноября 2013 г.)

Описаны методика и результаты исследования выхода положительных ионов, образованных в результате ионизации серы электронным ударом. Из кривых эффективности ионизации получены энергия ионизации основной молекулы и энергии появления фрагментных ионов. Исследована динамика образования молекулярных ионов серы в интервале температур 320–700 К. Проанализированы энергетические зависимости эффективности образования ионов  $S_n$  для  $n = 1-6$  и определены энергии их появления. Также исследовано полное сечение ионизации серы моноэнергетичным электронным пучком. На кривой функции ионизации методом линейной аппроксимации выделены особенности, которые соответствуют энергиям ионизации и возбуждения многозарядных ионов. В диапазоне энергий 0–9 eV измерено полное сечение образования отрицательных ионов серы.

### Введение

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 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]:  $^{32}\text{S}$  (95.084%),  $^{33}\text{S}$  (0.74%),  $^{34}\text{S}$  (4.16%) и  $^{36}\text{S}$  (0.016%), которые хорошо разделяются масс-спектрометром. В основном состоянии атомы серы имеют электронную конфигурацию типа  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$ , где два  $p$ -электрона 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 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 различных экспериментов. Важную информацию о свойствах нейтральных

атомных частиц, в том числе кластеров, можно получить методом масс-спектрометрии электронного удара. Изучение фрагментации сложных молекул (кластеров) серы в газовой фазе в процессе ионизации электронами может дать обширную информацию о природе происходящих при этом явлений. Поэтому детальные исследования процессов фрагментации сложных молекул и кластеров при взаимодействии с электронами имеют особую ценность.

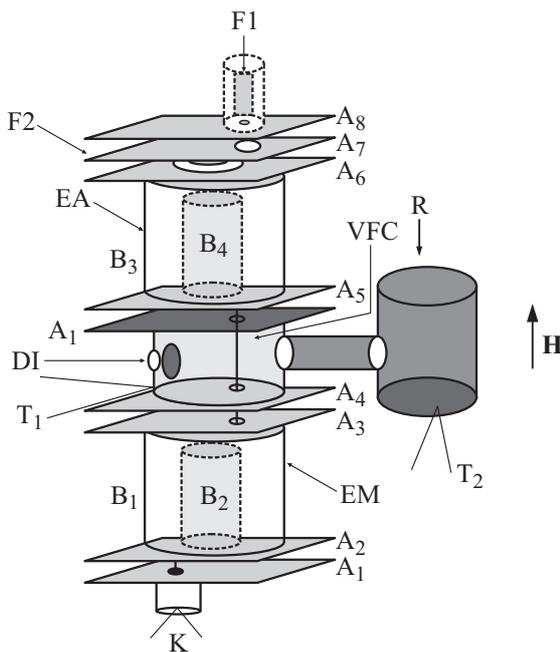
Целью настоящей работы было проведение комплексных исследований процессов ионизации серы в газовой фазе: масс-спектрометрическим методом изучены масс-спектры при различных температурах паров, методом электронного удара измерены энергетические зависимости образования ионов-фрагментов и полных сечений ионизации как положительных, так и отрицательных ионов.

### 1. Эксперимент

Эксперимент проводился параллельно на двух экспериментальных установках: установке с монополярным масс-спектрометром [3] и установке с гипоциклоидальным электронным спектрометром [4]. В качестве рабочего вещества использовалась сера 99.00% чистоты, которая перед экспериментом дополнительно очищалась путем перегонки в специальной вакуумной установке.

#### Монополярный масс-спектрометр

Установка, где в качестве аналитического прибора использовался монополярный масс-спектрометр MX 7304A с разрешением по массе не хуже  $\Delta M = 1$  Da, подробно описана в работах [5–7]. Пучок исследуемых молекул серы формировался с помощью многоканального источника эффузионного типа (концентрация молекул



**Рис. 1.** Гипоциклоидальный электронный спектрометр с паронаполненной ячейкой:  $A_1$ – $A_7$  — электроды формирования электронного пучка,  $B_1$ – $B_4$  — электроды цилиндрических конденсаторов,  $T_1$  и  $T_2$  — термопары,  $F_1$ ,  $F_2$  и  $A_8$  — коллекторы электронов первичного пучка и рассеянных электронов,  $EA$  — анализатор электронов,  $EM$  — монохроматор электронов,  $DI$  — детектор ионов,  $VFC$  — камера столкновений (паронаполненная ячейка),  $R$  — резервуар,  $H$  — направление магнитного поля.

в пучке порядка  $10^{10}$ – $10^{11}$   $\text{cm}^{-3}$ ) и направлялся в источник ионов с электронной ионизацией, который работал в режиме стабилизации электронного тока и позволял получать пучки электронов фиксированной энергии 5–90 эВ при токах 0,05–0,5 мА и разбросе по энергиям  $\Delta E_{1/2} = 250$  меВ, где  $\Delta E_{1/2}$  — полная ширина на половине высоты максимума распределения электронов по энергиям. Калибровка шкалы масс проводилась по изотопам атомов  $Ag$  и  $Xe$ , а шкалы энергий — по начальному участку сечения ионизации атома  $Kr$  и молекулы  $N_2$ . Эксперимент проводился в два этапа: на первом этапе исследовались масс-спектры серы при разных температурах, а на втором — измерялись энергетические зависимости относительных сечений, в том числе диссоциативной ионизации в диапазоне энергий ионизирующих электронов от 5–30 эВ. Регистрация и обработка результатов эксперимента проводилась в автоматическом режиме специальными компьютерными программами.

### Установка с гипоциклоидальным электронным спектрометром

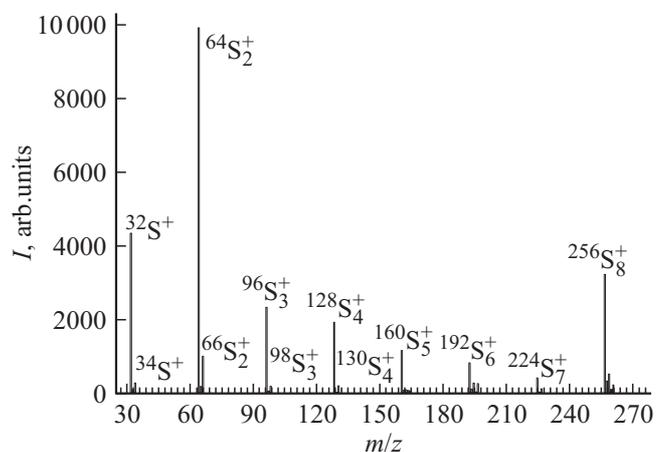
С целью более детального исследования процесса образования положительных и отрицательных ионов серы в газовой фазе были поставлены эксперименты с ис-

пользованием гипоциклоидального электронного спектрометра (ГЭС) с паронаполненной ячейкой, который позволяет проводить измерения с высокоэнергетичным пучком электронов. Схема ГЭС показана на рис. 1, а подробное описание конструкции и принципа его работы приведены в работе [4]. Ток электронов в пучке составлял 40 нА и 25 нА при измерении положительных и отрицательных ионов соответственно, а моноэнергетичность электронного пучка составляла  $\Delta E_{1/2} = 0.11$  эВ. Величина  $\Delta E_{1/2}$  определялась дифференцированием начального участка вольтамперной характеристики электронного пучка на коллектор  $F_1$  (рис. 1). Полный сбор ионов обеспечивался подачей на детектор ионов  $DI$  потенциала  $-1.5$  В или  $+1.5$  В относительно камеры столкновений для положительных и отрицательных ионов соответственно. Энергия электронов задавалась разностью потенциалов между катодом и камерой столкновений. Шаг сканирования по энергии электронов выбирался равным 50 меВ для положительных ионов и 20 меВ для отрицательных ионов. Вакуум в рабочей камере был не хуже  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. ГЭС помещался в однородное магнитное поле, создаваемое парой колец Гельмгольца диаметром 230 мм. Регистрация сигналов и управление процессом измерений осуществлялись в автоматическом режиме с помощью программы, разработанной нами для персонального компьютера, что позволило отслеживать процесс измерения энергетических зависимостей в режиме реального времени.

## 2. Результаты и их обсуждение

### Масс-спектр

На рис. 2 показан масс-спектр паров серы, полученный при температуре источника молекул  $T = 450$  К и энергии ионизирующих электронов  $E_e = 70$  эВ. Как видно из рисунка, в масс-спектре при этой температуре максимальными по интенсивности являются пики молекулярных ионов  $S_2^+$  ( $m/z$  64),  $S^+$  ( $m/z$  32) и  $S_8^+$  ( $m/z$  256),



**Рис. 2.** Масс-спектр серы при  $U_e = 70$  эВ,  $T = 510$  К.

**Таблица 1.** Относительные интенсивности ионных пиков и потенциалы их появления при энергии электронов 70 eV

Ион	Масса иона, $m/z$	Относительная интенсивность, %				Отношение интенсивности основного пика к изотопному, %	Потенциалы появления, eV	
		наши данные	Dudek [9]	Bradt [10]	NIST [11]		наши данные	Rosinger [17]
S	32	33.7	4.7	13.5	41.1	4.7	$10.30 \pm 0.2$ $10.36 \pm 0.1^*$	$10.4 \pm 0.3$
$S_2^{2+}$	32						$17.37 \pm 0.1^*$ $16.84[18]$	
$S_2^{3+}$	22						$29.40 \pm 0.1^*$ $29.28[18]$	
$S_2^+$	64	100	100	100	100	9.1	$9.55 \pm 0.2$	$9.6 \pm 0.2$
$S_3^+$	96	23.4	19.1	4.7	21.1	19.1	$10.20 \pm 0.2$	$10.2 \pm 0.2$
$S_4^+$	128	32.6	24.2	8.0	52.2	24.2	$10.30 \pm 0.2$	$10.2 \pm 0.2$
$S_5^+$	160	34.7	31.7	5.2	53.1	31.7	$8.70 \pm 0.2$	$8.8 \pm 0.2$
$S_6^+$	192	24.9	32.1	3.2	41.0	32.1	$9.50 \pm 0.2$	$9.7 \pm 0.3$
$S_7^+$	224	9.5	0.5	0.3	18.0	—	—	—
$S_8^+$	256	52.6	28.2	5.4	70.0	—	—	—

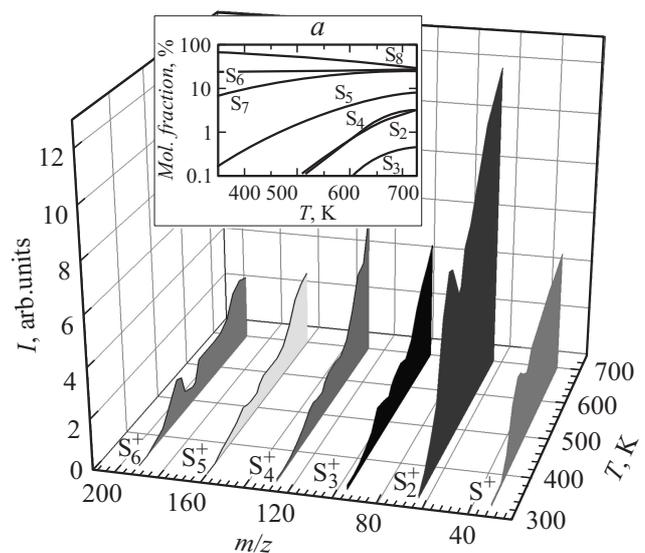
Примечание: \* Результаты получены методом газонаполненной ячейки.

причем интенсивность пика атомарного иона составляет 43.7%, 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 молекулярного —  $S_2^+$  (табл. 1). Очевидно, что основной вклад в интенсивность пиков  $S^+$  и  $S_2^+$  вносится за счет процессов фрагментации основной молекулы серы  $S_8$ , концентрация которой в парах при указанной температуре доминирует. Проведенные нами исследования показали, что относительные интенсивности ионных пиков в масс-спектре сильно зависят от температуры испарения серы (см. ниже). В табл. 1 сравнены относительные интенсивности ионных пиков, полученные на разных масс-спектрометрах методом электронного удара разными авторами [8–11]. Как видим, при нормировке на ионный пик молекулярного иона  $S_2^+$  (взят за 100%) имеется неплохое согласие наших данных с данными NIST [11], а с данными остальных авторов имеются существенные расхождения. Причина таких расхождений, по-видимому, связана с различным температурным режимом в области столкновения и в способе образования ионов серы, например, в работе [8] использовалась смесь серы с гелием ( $P_{He} = 2.8$  Torr) при  $T = 490$  K, а в [9] температура испарения была  $T = 459$  K.

В масс-спектре, показанном на рис. 2, достаточно четко выделяются изотопные пики атома серы. Обращает на себя внимание соотношение интенсивности основного и изотопного пиков. Так, величина изотопного пика  $^{34}S$  составляет 4.7% от основного  $^{32}S$ , тогда как для других это соотношение увеличивается с ростом числа атомов серы в молекуле (табл. 1), например, интенсивность изотопного пика  $^{66}S_2^+$  составляет 9.1% от  $^{64}S_2^+$ , что почти в 2 раза больше, чем для  $^{32}S^+$ .

### Температурные зависимости

Нами измерены при энергии ионизирующих электронов  $E_e = 70$  eV (рис. 3) температурные зависимости образования ионов серы  $S_n^+$  ( $n = 1–6$ ) при изменении температуры ампулы с серой в диапазоне от 300 K до 700 K и постоянной температуре ионизационной камеры. Как видно, интенсивность отдельных пиков существенно растет с температурой, а отношение их интенсивностей при разных температурах изменяется. На вкладке *a* на рис. 3 приведена зависимость процентного содержания состава паров серы от температуры [12].



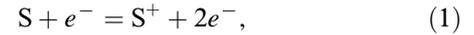
**Рис. 3.** Температурные зависимости образования ионов  $S_n^+$  ( $n = 1–6$ ), энергия электронов 70 eV. Вставка *a*: зависимость состава паров серы от температуры [12].

молекул серы в парах от температуры в диапазоне от 400 до 700 К [12]. Примечательной особенностью этих зависимостей является тот факт [13], что давление насыщенных паров серы от температуры обратно пропорционально числу атомов ( $n$ ) в молекуле: 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  $S_8$ . Следовательно, дополнительный вклад в интенсивность ионных пиков, соответствующих образованию ионов  $S^+ - S_5^+$  (при температурах ниже 400 К), дают процессы фрагментации (диссоциации) молекул под действием электронов. Анализируя поведение кривых на рис. 3, видим, что на всех кривых наблюдается максимум в области  $\sim 450$  К, который, скорее всего, связан с термическим разрушением кристаллической решетки серы и разрывом колец  $S_8$  с образованием открытых цепочек атомов. Кроме того, видно, что с ростом температуры существенно увеличивается концентрация атомов S и молекул  $S_2$  в камере ионизации. Поэтому можно считать, что образование ионов при прохождении электронов через пары серы может происходить как в результате прямой ионизации атома серы или молекулярных составляющих пара, так и за счет процессов фрагментации молекул с большим числом атомов. Интересным, на наш взгляд, является поведение иона  $S_6^+$  от температуры, интенсивность которого больше интенсивности  $S_3^+$  и  $S_4^+$  от начала нагрева и до 570 К, затем при 670 К интенсивность  $S_3^+$  и  $S_4^+$  становится больше  $S_6^+$ . Такое поведение данных ионов можно связать с включением дополнительных источников формирования для  $S_3^+$  и  $S_4^+$  за счет термического распада, как основной молекулы  $S_8$ , так и молекулы  $S_6$ , а также появления молекулярных ионов  $S_3^+$  и  $S_4^+$ .

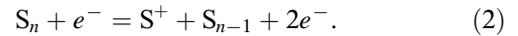
Как отмечено выше, молекулярный состав серы существенно зависит от температуры. Так, при  $T = 372.5$  К в кристаллах серы происходит разрыв межмолекулярных связей и высвобождение циклических молекулы  $S_8$ . То есть начиная с  $T = 320$  К, максимальный процент по концентрации имеют молекулы с  $n = 6-8$  (вставка *a* на рис. 3). При повышении температуры до 468 К начинается процесс двухступенчатой полимеризации, в результате которого образуются гомоцепочки и возрастает вклад от молекул с  $n = 5, 2, 4$ , а после  $T = 650$  К вклад в общий молекулярный состав дают молекулы  $S_3$ . Таким образом, вклад в интенсивность ионных пиков  $S^+$ ,  $S_2^+$ ,  $S_4^+$  и  $S_5^+$  в масс-спектр при  $T = 510$  К (рис. 2) за счет процесса термодеструкции должен быть минимальным. Заметим, что в работе [14] при исследовании разряда в смеси серы с благородными газами было показано, что при  $T > 320$  К в оптическом спектре появляются интенсивные линии, принадлежащие атому серы, а при увеличении температуры их интенсивность падает. Этот факт подтверждает наличие атомов серы в смеси уже при низких температурах, а при дальнейшем росте количество атомов падает, возможно, за счет процесса кластеризации. Сказанное подтверждается полученной нами температурной зависимостью для иона серы  $S^+$ , для которой наблюдается более плавный рост по сравнению с молекулярными ионами  $S_2^+$ ,  $S_4^+$  и  $S_5^+$  (рис. 3).

## Энергетические зависимости

Нами измерены относительные сечения образования ионов серы в интервале энергий налетающих электронов от порога процесса до 60 eV при  $T = 510$  К. На рис. 4 показаны пороговые участки энергетических зависимостей образования ионов  $S^+$ ,  $S_2^+$  и  $S_3^+$ . Наиболее вероятными каналами образования монокациона серы являются непосредственная ионизация атома серы электронами:



а также диссоциативная ионизация молекулы  $S_n$ :



Согласно данным работы [13], атомы серы появляются в результате термодеструкции при температуре выше 700 К (при  $T = 700$  К  $P_s = 1.08 \cdot 10^{-6}$  Па), т.е. при наших экспериментальных условиях образование ионов  $S^+$  происходит в основном за счет диссоциативных процессов в соответствии с реакцией (2). Образование фрагментного иона  $S^+$  может происходить в основном в результате диссоциации молекул  $S_8$ ,  $S_6$  и в меньшей степени за счет  $S_2$  при взаимодействии с электронами. Из представленных на рис. 4 пороговых участков методом наименьших квадратов [15] определены значения энергий появления ионов  $S^+$ ,  $S_2^+$  и  $S_3^+$ , которые представлены в табл. 1. Ход кривой эффективности ионизации для иона  $S^+$  отражает монотонный рост от порога процесса (10.36 eV) до 17 eV, а особенность при  $E = 13.47$  eV можно отнести либо за счет возбуждения ионного состояния  $3s^2 3p^3$  с отрывом  $p$ -электрона возбужденного остова, энергия которого по данным [11] равна 13.42 eV, либо за счет включения автоионизационного канала в процессе диссоциации при образовании данного иона. Молекула  $S_2$  является наиболее стабильной среди молекул с малым числом атомов серы, что подтверждается, с одной стороны,

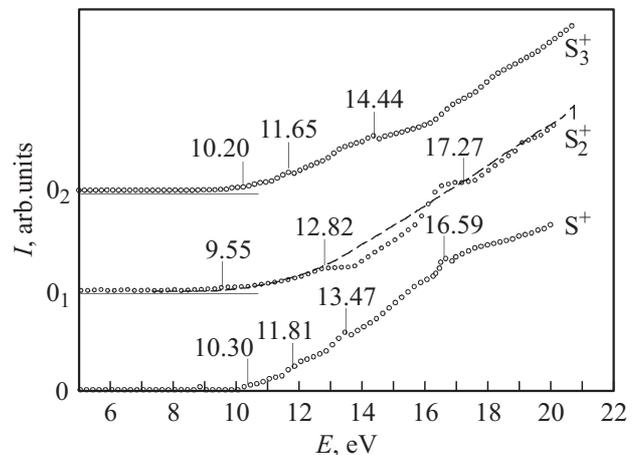
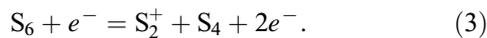
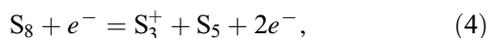


Рис. 4. Энергетические зависимости относительных сечений образования ионов серы:  $I$  — полное и  $S^+$ ,  $S_2^+$ ,  $S_3^+$  — парциальные.

максимальной интенсивностью иона  $S_2^+$  в масс-спектре, а с другой — практически совпадением с начальным участком полного сечения образования ионов серы, как видно из рис. 4. Функция ионизации показывает, что источниками формирования этих ионов могут быть как процессы непосредственной ионизации молекул  $S_2$ , возникающих в процессе термической фрагментации, так и процессы диссоциативной ионизации молекул  $S_6$  и  $S_8$  под действием электронного удара. На кривой эффективности ионизации  $S_2^+$  (рис. 4) при  $E = 12.94$  eV наблюдается особенность, которая соответствует энергии образования иона  $S_2^+$  в результате диссоциативной ионизации молекулы  $S_6$  по схеме:



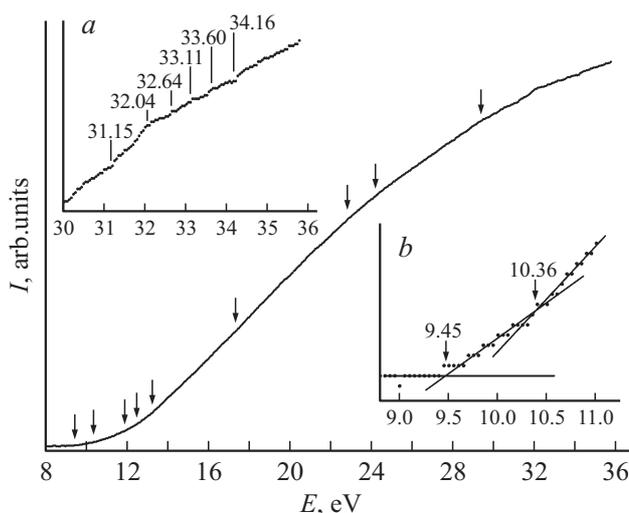
Наклон кривой при энергии 17 eV, вероятно, связан с образованием возбужденных состояний иона  $S_2^+$  [10,16]. Основными каналами образования ионов  $S_3^+$  являются диссоциативная ионизация молекул  $S_6$  и  $S_8$ , а также прямая ионизация молекулы  $S_3$ , образованной в результате термической диссоциации. Особенность на этой кривой (рис. 4) при энергии 11.69 eV свидетельствует об образовании иона  $S_3^+$  за счет диссоциативной ионизации молекулы  $S_8$  [17]:



а небольшой максимум на кривой при энергии 14.38 eV соответствует образованию иона  $S_3^+$  вследствие фрагментации молекулы  $S_6$ .

### Полное сечение ионизации

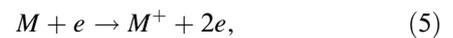
На рис. 5 представлена энергетическая зависимость полного сечения образования положительных ионов серы в диапазоне энергий 8–3 eV с шагом сканирования



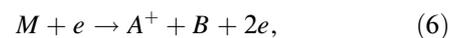
**Рис. 5.** Энергетическая зависимость полного сечения образования положительных ионов серы, вставка *a*: участок кривой для области энергий 30–36 eV, стрелками отмечены энергии появления многозарядных ионов  $S_2^{2+}$  и  $S_2^{3+}$  и их возбужденных состояний. Вставка *b*: пример аппроксимации линейных участков кривой.

по энергии 0.05 eV. На кривой наблюдается целый ряд особенностей, связанных с уникальностью состава паров серы — присутствием в них молекулярной и атомарной составляющих. Возникновение этих особенностей, как сказано выше, вероятно, связано с процессами ионизации молекул ( $M$ ) электронным ударом, в результате которых образуются положительные ионы:

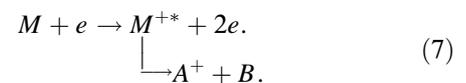
Прямая ионизация:



Диссоциативная ионизация:



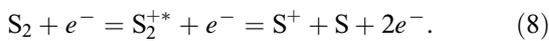
Фрагментация возбужденного молекулярного иона:



Увеличение или уменьшение наклона функции ионизации в точках перегиба кривой свидетельствует о включении новых каналов в процесс ионизации. Например, для реакций (5) и (6) наклон функции ионизации увеличивается, а в случае реакции (7) уменьшается. Следует отметить, что возбуждение электронных уровней образованных положительных ионов также дает вклад в функцию ионизации, о чем свидетельствует увеличение или уменьшение наклона. С помощью специальной процедуры аппроксимации линейных участков измеренной кривой нами были выделены эти изломы, точки пересечения которых дают энергии появления новых каналов ионизации. Пример линейной аппроксимации участков кривой, точки пересечения которых дают энергии появления включаемых каналов ионизации, показан на рис. 5 (вставка *b*). Таким способом нами выделены особенности на кривой рис. 5 при энергиях: 11.91, 12.48, 13.23, 17.37, 22.84, 24.20 и 29.40 eV и особенности около 30 eV, образование которых связано как с прямым процессом ионизации и фрагментации родительского состояния иона серы, так и с процессом возбуждения энергетических состояний образованных ионов.

В припороговой области энергий нами выявлено два четких излома в полном сечении ионизации при энергиях 9.45 и 10.36 eV (рис. 5, *b*), которые соответствуют потенциалам появления иона  $S^+$  и молекулярного иона  $S_2^+$ . Эти данные по потенциалам появления хорошо согласуются с результатами, полученными из кривых диссоциативной ионизации (рис. 4 и табл. 1). После 11 eV полное сечение ионизации резко возрастает и при энергиях 11.91 eV, 12.48 eV и 13.23 eV нами обнаружены особенности, которые наиболее вероятно связаны с возбуждением электронных состояний  $^4\Pi_u$ ,  $^2\Pi_u$ ,  $^4\Sigma_g^-$  молекулярных ионов  $S_2^+$ . Отметим, что на энергетической зависимости диссоциативной ионизации для иона  $S_2^+$  (рис. 4) в области энергий 11.5–14.0 eV также наблюдаются особенности, однако за счет большего шага сканирования энергии (0.2 eV) и большего

разброса электронов по энергии они четко не разделяются. Наши результаты для энергий возбуждения электронных состояний  $S_2^+$  удовлетворительно совпадают с результатами работы [17]. Наблюдается рост наклона функции ионизации при энергии 17.37 eV, что указывает на включение нового канала ионизации, в результате чего увеличивается интенсивность полезного сигнала. По нашему мнению, это связано с двукратной ионизацией молекулярного иона  $S_2^{2+}$ . Наше предположение подтверждается теоретическими результатами по вычислению энергии двукратной ионизации  $S_2^{2+}$  [18], которая равна 16.8 eV. На измеренной нами кривой (рис. 5) имеются два взлома при энергиях 22.84 и 24.20 eV, которые отличаются от предыдущих особенностей и показывают уменьшение наклона кривой. Это наиболее вероятно объясняется процессом диссоциативной ионизации в соответствии с реакцией:



Наблюдается также изменение интенсивности полезного сигнала при энергии 29.40 eV, что соответствует потенциалу трехкратной ионизации двухатомной молекулы серы, теоретически рассчитанной в [18] и равной 29.28 eV. После 30 eV существенно уменьшается рост интенсивности полезного сигнала и четко проявляется ряд особенностей (см. вставку *a* на рис. 5). Можно предположить, что уменьшение скорости роста интенсивности сигнала связано с диссоциацией образованных ионов, которая описывается реакцией (7). Возникновение особенностей при энергиях 31.15, 32.04, 32.64, 33.11, 33.60, 34.16 eV мы связываем с возбуждением и последующим распадом автоионизационных состояний ионов  $S_2^+$  и  $S^+$ .

### 3. Сечение образования отрицательных ионов серы

ГЭС позволяет исследовать образование как положительных, так и отрицательных ионов в процессе взаимодействия электронов с молекулами. Для регистрации отрицательных ионов на детектор DI (рис. 1) подается небольшой положительный потенциал +1.5 V относительно камеры столкновений. Наличие продольного магнитного поля и дополнительной сетки перед детектором ионов защищает его от попадания электронов. Контрольные опыты показали, что в диапазоне энергий первичного пучка 0–10 eV электронный ток на детектор отсутствует. Нами измерена энергетическая зависимость сечения образования отрицательных ионов серы  $S_n^-$  в интервале энергий 0–10 eV, которая представлена на рис. 6. Как видно, в сечении образования отрицательных ионов обнаружены три четких максимума при энергиях 0, 3.5 и 7.2 eV соответственно. При идентификации этих особенностей возникают трудности, связанные со сложным составом паров серы в камере столкновений и многообразием процессов,

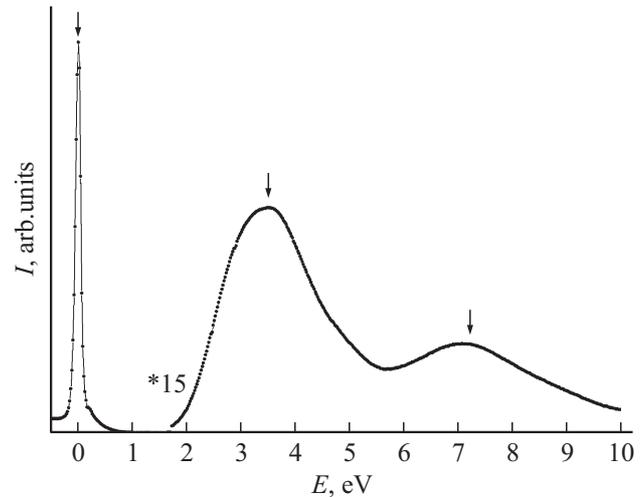


Рис. 6. Энергетическая зависимость полного сечения образования отрицательных ионов серы.

ведущих к образованию отрицательных ионов. Первая особенность в виде узкого максимума в области нулевых энергий (0 eV) по интенсивности превосходит вторую и третью более чем на порядок. Кроме того, энергетическая ширина этого максимума, которая составляет  $\sim 0.1$  eV, практически совпадает с разбросом электронов по энергии в пучке, что свидетельствует о резонансном захвате электронов столь низких энергий. В работе [19] масс-спектрометрическим методом в диапазоне энергий 0–11 eV изучались процессы образования отрицательных ионов  $S_n^-$  при температуре паров 388 K. Было показано, что наибольший вклад в полное сечение образования отрицательных ионов серы дают молекулы  $S_2$ ,  $S_3$  и  $S_4$ , а незначительный — молекулы  $S_5$  (табл. 2). Измеренная нами энергетическая зависимость полного сечения образования отрицательных ионов серы по форме и положению максимумов подобна данным по суммарной интенсивности кривых  $S_2^-$ ,  $S_3^-$  и  $S_4^-$  [19], что позволяет заключить об основном вкладе в полное сечение образования отрицательных ионов  $S_n^-$  именно молекулярных ионов  $S_2^-$ ,  $S_3^-$ ,  $S_4^-$ . Следует заметить, что нам удалось точно определить энергии появления

Таблица 2. Энергии появления и относительные интенсивности образования отрицательных ионов серы

Энергетическое положение максимумов в полном сечении, eV		Относительная интенсивность образования отрицательных ионов [19], %				
работа [19]	наши данные	$S_2$	$S_3$	$S_4$	$S_5$	$S_6$
0	0	0.07	37.4	18.7	7.5	65.5
$\sim 4$	3.5	11.3	11.3	5.6	0.37	28.6
$\sim 7.5$	7.2	1.9	1.15			3.9
Суммарная интенсивность		13.2	49.8	24.3	7.8	$\sim 100$

особенностей в полном сечении образования отрицательных ионов серы (рис. 6, табл. 2).

## Заключение

Проведенные нами исследования по взаимодействию электронов контролируемой энергии с парами серы позволяют сделать следующие выводы. Впервые методом масс-спектрометрии изучен элементный состав паров серы в интервале температур 300–700 К и показано, что в масс-спектре доминируют молекулы  $S_2$  и  $S_8$ , а также в достаточном количестве присутствуют атомы S и молекулы  $S_n$  ( $n = 3-7$ ). На энергетических зависимостях сечения образования ионов  $S^+$ ,  $S_2^+$  и  $S_3^+$  вблизи порога обнаружены максимумы, обусловленные процессами фрагментации исходной молекулы. Детальное изучение функций полной ионизации паров серы при столкновениях с моноэнергетичными электронами позволило определить потенциалы появления ионов-фрагментов, которые хорошо согласуются с данными масс-спектрометрических измерений, впервые определена энергия трехкратной ионизации молекулы  $S_2$ , равная 29.4 eV. Наконец, впервые измерена энергетическая зависимость полного сечения образования отрицательных ионов серы, на которой обнаружены четкие максимумы, положение которых хорошо согласуется с особенностями на сечениях диссоциативного прилипания электронов к сере.

## 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. Vol. 570. P. 439.
- [3] Завилопуло А.Н., Шпеник О.Б., Маркуш П.П. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. С.29–36.
- [4] Kontros J.E., Szotér L., Chernyshova I.V. et al. // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 2002. Vol. 35. P. 2195–2203.
- [5] Микита М.И., Завилопуло А.Н. // Научный вестник Ужгородского университета. Сер. Физика. 2011. Вып. 3. С. 168–174.
- [6] Завилопуло А.Н., Миронец Е.А., Агафонова А.С. // ПТЭ. 2012. № 1. С. 73–79.
- [7] Завилопуло А.Н., Микита М.И., Шпеник О.Б. // ЖТФ. 2012. Т. 82. С. 30–37.
- [8] Arnold M., Kowalski J., Stehlin T. et al. // *Z. Phys. D-Atoms, Molecules and Clusters* 3. 1986. P. 329–333.
- [9] Dudek G., Dudek E.P. // *J. Chemical Education.* 1969. Vol. 66. N 4. P. 304–306.
- [10] Bradt P., Mohler F.L., Dibeler V.H. // *J. Research of the National Bureau of Standards.* 1956. Vol. 57. N 4. P. 223–225.
- [11] NIST Standard Reference Database. (<http://www.webbook.nist.gov>).
- [12] Berkowitz J., Marquart J.R. // *J. Chem. Phys.* 1963. Vol. 39. P. 275.
- [13] Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.–Л.: Химия. 1982. Т. 1. С. 729.
- [14] Козлов А.Н., Ляхов Г.А., Павлов Ю.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 13. С. 27–33.
- [15] Завилопуло А.Н., Чупев Ф.Ф., Шпеник О.Б. // ЖТФ. 2005. Т. 75. С. 19–24.
- [16] Brottona S.J., McConkey J.W. // *J. Chem. Phys.* 2011. Vol. 134. P. 204301.1–9.
- [17] Rosinger W., Grade M., Hirschwald W. // *Inter. J. of Mass Spectr. and Ion. Phys.* 1983. V. 47. P. 239–242.
- [18] Urban M., H.F. Diercksen G., Jurek M. // *Molecular Physics.* 1988. Vol. 94. N 1. P. 199–208.
- [19] Le Coat Y., Bouby L., Guillotin J.P. et al. // *J. Phys. B.* 1996. Vol. 29. P. 545–553.