

02

## Энергии появления фрагментов при диссоциативной ионизации молекулы гексафторида серы электронным ударом

© Ш.Ш. Демеш, А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпеник, Е.Ю. Ремета

Институт электронной физики НАН Украины,  
88017 Ужгород, Украина  
e-mail: demesh.shandor@gmail.com, remetov@inbox.ru

(Поступило в Редакцию 9 июля 2014 г.)

Представлен теоретический анализ энергий появления, соответствующих возможным каналам образования ионных фрагментов  $SF_k^+$  при диссоциативной ионизации молекулы  $SF_6$  электронным ударом. Для вычисления полных энергий нейтральных и ионных молекулярных и атомарных фрагментов использованы теоретические методы комплекса программ GAMESS. Сделан вывод о большой роли каналов возбуждения фрагментов  $SF_k^+$  и молекул  $F_2$ , что наряду с протеканием процесса диссоциативной ионизации через электронные автоионизационные отталкивательные термы молекулы  $SF_6$  приводит к превышению величин наблюдаемых энергий появления над теоретическими. Рассмотрено поведение энергии появления фрагментов  $SF_k^+$  от числа атомов фтора  $k$ .

### Введение

Физический смысл энергии появления (ЭП) (далее обозначение  $E_{AP}$ ) ионного фрагмента при диссоциативной ионизации (ДИ) молекулы электронным ударом означает энергию, которая затрачивается на выход из молекулы соответствующего иона. Величина  $E_{AP}$  в случае многоатомной молекулы зависит от того, какие атомные и молекулярные продукты образуются в конечном состоянии. Для заданной конфигурации этих продуктов самой минимальной будет та энергия  $E_{AP}$ , при которой эти продукты находятся в основных состояниях и имеют нулевые кинетические энергии. Иными словами, ДИ — это „химическая реакция“, стимулированная налетающим электроном, которая протекает на пороге двух процессов — автоионизации и диссоциации. Поскольку энергия налетающего электрона превышает потенциал ионизации соответствующего молекулярного фрагмента, то процесс ДИ происходит через электронные термы, расположенные в непрерывном спектре, т.е. в автоионизационной области исходной молекулы. Исходя из принципа Франка–Кондона, наиболее вероятными переходами при электронном возбуждении являются те, которые происходят между максимумами волновых функций колебательных состояний исходной и возбужденной (конечной) молекул с одной и той же конфигурацией (геометрией) атомов. Таким образом, энергии вертикальных переходов при электронном возбуждении больше энергий между основными состояниями.

Одновременное эффективное протекание процессов автоионизации и диссоциации возможно, если имеется сильная связь электронного и атомного типов движения у возбужденной молекулы или, иначе говоря, в результате взаимодействия возбужденных электронных термов с колебательными. Эксперименты, подобные [1], на примере молекулы  $SF_6$  дают информацию о высоко-возбужденных электронных и колебательных состояниях

молекулы и механизмах протекания ДИ. Особенно это касается случаев, когда в результате реакции остается малое число атомов фтора  $k$  в ионном фрагменте, т.е. при взаимодействии с налетающим электроном отрывается большое число  $(6-k)$  атомов фтора.

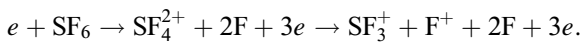
Для надежного определения энергии появления следует измерять и анализировать состояния всех продуктов реакции. Если же в эксперименте регистрируется только ион молекулярного фрагмента, то это позволяет определить энергию, которая в целом определяется состояниями конечных продуктов, полученных в наиболее вероятных процессах. Так, атомарные и молекулярные продукты реакции могут находиться в возбужденных состояниях, а также связываться друг с другом. Анализируя измеренную ЭП, следует иметь в виду возможное возбуждение исследуемых ионных молекулярных фрагментов, возбуждение атомов и молекул, а также образование отрицательных ионов. Образование этих ионов — это пороговый процесс, и он может быть особенно эффективен в случаях, когда атомы в составе молекулы имеют большую величину энергии сродства к электрону.

При ДИ молекулы  $SF_6$  электронным ударом ЭП иона  $SF_{k=0-6}^+$  в основном состоянии будет равна энергии, затрачиваемой на его выход из молекулы по каналу, связанному с образованием соответствующего числа атомов или молекул фтора в основных состояниях и электрона. Это означает, что в данном случае величина ЭП иона  $SF_k^+$  определяется наличием атомов и молекул фтора в конечных продуктах реакции для данного канала.

В работе [1] в масс-спектрометрических исследованиях ДИ молекулы гексафторида серы ( $SF_6$ ) электронным ударом были определены абсолютные величины  $E_{AP}$  ионных фрагментов  $SF_k^+$  ( $k = 0 \div 5$ ). Было также рассмотрено немонотонное поведение зависимости  $E_{AP}(k)$ . В работе [2] эта зависимость от количества атомов

фтора, или, другими словами, от массы фрагментов  $SF_k^+$ , также была качественно исследована с привлечением данных о продуктах реакции.

Более ранние измерения выхода ионных фрагментов  $SF_k^+$  в различных процессах диссоциации молекулы  $SF_6$  представлены в работах [3–12]. В работе [3] также наблюдались ионы  $F^+$  и  $F_2^+$  с ЭП  $37.5 \pm 1.0$  eV и  $18.0 \pm 1.0$  eV. В работе [4] были измерены ЭП ионов  $F^+$ ,  $SF_2^{2+}$ ,  $SF_4^{2+}$ , которые оказались равны  $35.8 \pm 1.0$ ,  $46.5 \pm 0.5$  и  $40.6 \pm 0.5$  eV соответственно. В работе [13] были исследованы выходы ионов  $SF_k^+$  ( $k = 5 \div 1$ ) и  $S^+$ ,  $F^+$ ,  $SF_4^+$ ,  $SF_3^+$ ,  $SF_2^+$ ,  $S_2^+$ ,  $F_2^+$ ,  $SF_3^{3+}$ ,  $S^{3+}$  при ДИ  $SF_6$  электронами больших энергий — 10–20 keV. В работе [14] было показано, что, наряду с прямым процессом ДИ, вклад в образование ионов  $SF_3^+$  и  $F^+$  при больших энергиях электронов ( $> 45$  eV) происходит вследствие распада иона  $SF_4^{2+}$ :

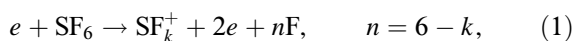


В обзорной работе [15] рассмотрен достигнутый в настоящее время прогресс в изучении структуры молекулы  $SF_6$  и различных процессов взаимодействия электрона с данной молекулой. Указано, что, начиная с энергий более 15 eV, происходит диссоциация молекулы на нейтральные фрагменты  $SF_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ) и атомы F. Процесс ДИ электронным ударом становится значительным, начиная с энергий  $\sim 16$  eV, приводя к появлению ионных фрагментов  $SF_k^+$  ( $k = 1, 3, 4, 5$ ) и ионов  $F^+$ . Однако в [15] данные по ЭП ионных фрагментов  $SF_k^+$  не приведены и не анализируются — в основном представлено поведение парциальных сечений ионизации.

В настоящей работе представлены результаты наших вычислений *ab initio* величины ЭП ионных фрагментов при ДИ молекулы  $SF_6$  электронным ударом. Проанализированы экспериментальные данные по ЭП, которые сопоставлены с вычисленными данными для возможных каналов протекания этого процесса.

## Энергии появления

Энергия появления фрагмента  $SF_k^+$  из молекулы  $SF_6$  согласно реакции



определяется следующим образом:

$$\begin{aligned} E_{AP}[(SF_k^+ - nF)/SF_6] &= E_t(SF_k^+) + nE_t(F) - E_t(SF_6) \\ &= D[(SF_k - nF)/SF_6] + I(SF_k). \end{aligned} \quad (2)$$

Величины  $E_t$ ,  $D$ ,  $I$  в (2) — полная энергия минимума электронного терма с колебательной энергией молекулы, а также энергии диссоциации и ионизации соответственно. Таким образом, энергия появления фрагмента  $SF_k^+$  при ДИ молекулы  $SF_6$  равна сумме энергии связи  $n$

атомов фтора в молекуле и потенциала ионизации фрагмента  $SF_k$ . При этом имеются два предельных случая: прямая ионизация молекулы  $SF_6$ ,  $k = 6$ , т.е. когда отрываются атомы фтора ( $n = 0$ ) и, наоборот, ионизация атома серы ( $k = 0$ ) в процессе ДИ, когда отрываются все атомы фтора ( $n = 6$ ).

Учет колебательной энергии  $G_v > 0$  основного состояния молекул  $SF_k$  (в расчетах она различна для нейтральных молекул  $SF_k$  и их ионов  $SF_k^+$ ,  $SF_k^-$ ) влияет на энергетические характеристики молекул. Так, ЭП без и с учетом  $G_v$  отличаются на величину  $\Delta G_v = G_v(SF_6) - G_v(SF_k^+)$ . С ростом  $k$  величина  $\Delta G_v$  уменьшается (при 0 K) от значения 0.495 eV (SF) до 0.084 eV ( $SF_5$ ) и 0.114 eV ( $SF_6$ ).

Энергия появления  $E_{AP}[(SF_k^+ - nF)/SF_6]$  (2) — это энергия, затрачиваемая на отрыв  $n$  атомов фтора и ионизацию фрагмента — частицы находятся в основных состояниях и имеют нулевые кинетические энергии. Если в процессе ДИ образуется молекула  $F_2$ , то энергия появления уменьшается на величину энергии связи атомов фтора, например,

$$\begin{aligned} E_{AP}[(SF_3^+ - F - F_2)/SF_6] \\ = E_{AP}[(SF_3^+ - 3F)/SF_6] - D(2F/F_2). \end{aligned} \quad (3)$$

Образование ионов  $F_2^-$  и  $F^-$  также уменьшает ЭП на величину энергий сродства  $F_2$  и F к электрону:

$$\begin{aligned} E_{AP}[(SF_3^+ - F^- - F_2)/SF_6] \\ = E_{AP}[(SF_3^+ - F - F_2)/SF_6] - E_a(F) \\ = E_{AP}[(SF_3^+ - 3F)/SF_6] - D(2F/F_2) - E_a(F). \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, ЭП фрагмента из исходной молекулы определяется для конкретной реакции. Поскольку каждый канал реакции характеризуется своей вероятностью протекания, основной вклад в общий выход ионного фрагмента будет определяться наиболее вероятным каналом (или каналами) соответствующего процесса.

## Вычисление характеристик

Для определения полных энергий основных состояний молекул, атомов и ионов мы использовали те программы комплекса GAMESS [16], которые базируются на теории функционала плотности [17]. Для вычислений использовался Linux-кластер Института электронной физики НАН Украины с высоким уровнем параллелизации. Вычисления были проведены с двумя типами гибридных обменно-корреляционных функционалов в приближении обобщенного градиента — B3LYP [18] и B3PW91 [19]. Оба функционала включают обмен типа Хартри–Фока (на 20%) вместе с обменом типа Слетэра (на 80%), а корреляционное взаимодействие в B3LYP описывается функционалом Lee-Yang-Parr (LYP) [20] и в B3PW91 функционалом Perdew-Wang (PW) [21].

Начальную матрицу электронной плотности определяли методом неограниченного Хартри–Фока (см. ссылки в [16]). Граница сходимости итерационной процедуры по полной энергии при этом составляла  $5 \cdot 10^{-3}$  а. е. Дальнейшее уточнение полной энергии системы выполняли в приближениях теории функционала плотности. Полную энергию всех исследованных молекул определяли в двух мультиплетных состояниях, из которых выбирали состояние с наименьшей энергией. Применялся стандартный гауссиановский базисный набор Даннинг–Хей „double zeta“, который состоит из  $(9s, 5p)/[3s, 2p]$  функций для фтора и  $(11s, 7p)/[6s, 4p]$  для серы, с дополнительными поляризационными функциями Даннинга типа  $(1d, 1f)$  и с диффузионными функциями для  $s$ - и  $p$ -оболочек [22].

Структура молекулы  $SF_6$  была оптимизирована по алгоритму квадратического приближения [23] без учета влияния симметрии. Для начальной геометрии задавали минимальные межатомные расстояния. После получения равновесной, оптимизированной геометрии молекулы  $SF_6$  проводили расчеты двух типов: определяли вертикальные и адиабатические энергетические характеристики фрагментов  $SF_k$ .

Вертикальные энергетические характеристики рассчитывали следующим образом. Исходя из равновесной геометрии молекулы  $SF_6$  находили геометрию всех ее фрагментов. В случае молекул  $SF_4$ ,  $SF_3$  и  $SF_2$  атомы фтора из молекулы  $SF_6$  были удалены так, чтобы каждый фрагмент оставался наиболее объемным, а не плоским. Пробные расчеты различных вариаций геометрии таких молекул показали, что наименьшей энергией обладает система именно с такой „объемной конфигурацией“. Заметим, что в ионных фрагментах пространственное размещение их атомов было таким же, как и в нейтральных. Например, геометрия молекул  $SF_4$ ,  $SF_4^+$  и  $SF_4^-$  была одинаковой. По этой схеме определяли вертикальные энергетические характеристики фрагментов  $SF_k$  ( $k = 1 \div 6$ ), молекул  $F_2$  — потенциалы ионизации  $I$ , энергии сродства к электрону  $E_a$ , энергии диссоциации  $D$  (табл. 1).

В случае вычисления адиабатических характеристик равновесную геометрию молекул  $SF_k$  и  $F_2$  также определяли в процессе геометрической оптимизации по алгоритму квадратического приближения. Указанные выше характеристики находили как разность полных энергий между релаксированными состояниями нейтральных и ионизованных систем (табл. 1).

В табл. 1 сопоставлены экспериментальные и вычисленные нами (с учетом энергии колебаний) адиабатические значения некоторых констант атомов и молекул. Экспериментальное значение [24] для  $G_v(F_2) = \omega_e/2$ , где  $\omega_e$  — энергия колебания. В целом имеется неплохое согласие между указанными величинами. Энергию сродства  $E_a(SF_6)$  молекулы сравниваем с рекомендуемой в [15] величиной, где приведены несколько измеренных и вычисленных значений, достаточно сильно отличающихся друг от друга. В дальнейшем эти данные используются для соответствующих оценок.

**Таблица 1.** Вычисленные адиабатические и экспериментальные энергетические характеристики атомов и молекул. Колебательная энергия  $G_v(SF_k)$  при 0 К (zero point energy). GAMESS: 1 — V3LYP; 2 — V3PW91.

Энергии	Теоретические данные, eV		Экспериментальные данные, eV
	1	2	
<b>F</b>			
$E_a$	3.355	3.317	3.4 [24]
$E_{exc}$	—	—	F( $2p^5 2P_{3/2}^0$ ): 0.05 [24] F( $2p^4 3s^4 P, 2P$ ): 12.70–13.03 [24]
$I$	17.65	17.61	17.423 [24]
<b>F<sub>2</sub></b>			
$E_a$	3.609	3.498	2.96 [24]
$E_{exc}$	—	—	$\approx 2$ (по Cl <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , I <sub>2</sub> ) [24]
$I$	15.62	15.59	15.686 [24]
$D(2F/F_2)$	1.51	1.52	1.38 [24]; 1.63 [25]
$G_v, 0 K$	0.067		$\sim 0.055$ [24]; 0.0565 [26]
<b>S</b>			
$E_a$	2.129	2.157	2.077 [24]
$E_{exc}(S^+)$	—	—	S <sup>+</sup> ( $3p^3 2D^0, 2P^0$ ): 1.84–3.05 [24] S <sup>+</sup> ( $3s3p^4 P$ ): $\approx 9.9$ [24]
$I$	10.49	10.51	10.36 [24]
<b>SF<sub>k</sub></b>			
$I(SF_6)$	14.78	14.84	15.7 [15,24]
$E_a(SF_6)$	2.52	2.23	1.06 [15,27]; 0.65 [24]
$G_v(SF_6)$	0.558		—
$I(SF_5)$	10.41	10.32	10.5 $\pm$ 0.1 [28]; 9.6 [29]
$D(SF_5-F/SF_6)$	3.69	3.84	3.38 [8]; 3.9 $\pm$ 0.15 [30]; 4.1 $\pm$ 0.13 [12]
$G_v(SF_5)$	0.400		—
$I(SF_4)$	11.94	11.88	12.03 $\pm$ 0.05 [28]; 11.69 [29]
$D(SF_4-2F/SF_6)$	5.08	5.37	—
$G_v(SF_4)$	0.310		—
$I(SF_3)$	8.88	8.01	11.0 $\pm$ 1.0 [31]; 8.18 [29]
$D(SF_3-3F/SF_6)$	8.58	9.79	—
$G_v(SF_3)$	0.162		—
$I(SF_2)$	10.16	10.17	10.08 [28]; 11.8 [32]
$D(SF_2-4F/SF_6)$	10.95	11.38	—
$G_v(SF_2)$	0.124		—
$I(SF)$	10.23	10.26	10.09 [28]
$D(SF-5F/SF_6)$	14.51	15.00	—
$G_v(SF)$	0.052		0.052 [26]
$D(S-6F/SF_6)$	18.00	18.49	—
$D(S-F/SF)$	3.49	3.49	3.5 [24]

**Таблица 2.** Экспериментальные энергии появления  $E_{AP}$  фрагментов  $SF_k^+$ . (В скобках приведен канал образования фрагмента)

Ионные фрагменты	[1]	[3]	[4]	Другие данные
$SF_6^+$	—	—	—	15.7 [24] ( $I(SF_6)$ )
$SF_5^+$	$15.5 \pm 0.5$	$16.2 \pm 0.2$	$15.9 \pm 0.2$	15.29 [5] 15.3 $\pm$ 0.2 [6] 15.32 $\pm$ 0.04 [7] 15.50 $\pm$ 0.10 [8] 15.75 $\pm$ 0.05 [9] 15.85 $\pm$ 0.15 [10] 13.97 $\pm$ 0.04 [11] 14.62 $\pm$ 0.09 [12]
$SF_4^+$	$18.4 \pm 0.5$	$19.6 \pm 1.0$ (2F)	18.9	18.44 $\pm$ 0.10 (2F) [8] 18.50 $\pm$ 0.10 (2F) [9] 19.1 $\pm$ 0.5 (2F) [6]
$SF_3^+$	$18.7 \pm 0.5$	$19.8 \pm 0.5$ (?)	20.1	18.79 $\pm$ 0.14 (?) [7] 19.4 $\pm$ 0.5 (?) [6] 19.80 $\pm$ 0.10 (F <sub>2</sub> +F?) [9] 20.0 $\pm$ 0.50 (?) [8] 21.5 (3F) [9]
$SF_2^+$	$27.0 \pm 0.5$	$27.0 \pm 0.3$ (?)	$26.8 \pm 0.3$	27.5 $\pm$ 0.5 (?) [8]
$SF^+$	$30.4 \pm 0.5$	$37.6 \pm 3.0$ (?)	$31.3 \pm 0.3$	30.5 $\pm$ 0.5 (?) [8]
$S^+$	$36.4 \pm 0.5$	—	$37.3 \pm 1.0$	—

## Результаты и обсуждение

В табл. 2 приведены экспериментальные ЭП ионных фрагментов  $SF_k^+$  из [1], в сравнении с более ранними измерениями, взятыми из работ [3–12]. Энергию появления иона  $SF_6^+$  в экспериментах [1,3,4,9,14] не измеряли. По оценкам (см. [15]), интенсивность этого иона в масс-спектре примерно в  $10^4$  раз меньше интенсивности иона  $SF_5^+$ . Известно, что как основное, так и возбужденные электронные состояния иона  $SF_6^+$  являются нестабильными и быстро (в течение нескольких пикосекунд) диссоциируют по каналу:  $SF_6^+ \rightarrow SF_5^+ + F$  (см. [3–5,14]) с ненулевыми кинетическими энергиями фрагментов  $SF_5^+$  и F. Иными словами, имеется связь между образованием ионов  $SF_6^+$  и  $SF_5^+$ . Поэтому измеренная в работе [1] ЭП  $E_{AP}(SF_6^+/SF_6)$  близка к энергии  $I(SF_6)$  и к данным работ [5–8], хотя она оказывается несколько меньше, чем значения из работ [3,4], и больше данных из [11,12]. В табл. 2 в качестве  $E_{AP}(SF_6^+/SF_6)$  мы представили потенциал ионизации  $I(SF_6)$ . Для остальных ионов видно, что значения ЭП из [1] близки к другим данным или несколько меньше по величине.

Шесть особенностей — при энергиях 14.3, 15.9, 17.5, 18.7, 20.3 и 22.2 eV — получены в [33] прямым измерением полного сечения ионизации молекулы  $SF_6$ . Три из них — при 15.9, 18.7, 20.3 eV — связывают с ЭП ионов  $SF_5^+$ ,  $SF_4^+$  и  $SF_3^+$  соответственно (см. также [15]). Эти ЭП с точностью до  $\pm 0.2$  eV совпадают с данными работы [4] и превышают значения из [1], в которой ЭП ионов  $SF_4^+$  и  $SF_3^+$  почти равны. Отметим

также, что величина 14.3 eV близка к ЭП иона  $SF_5^+$ , приведенной в [11,12] (табл. 2). Учет других каналов реакции позволяет объяснить оставшиеся особенности из работы [33]. Например, особенность при 17.5 eV может быть обязана каналу  $SF_4^+ + F_2 + 2e$ , для которого из ЭП 18.7 eV получаем ЭП 17.32 eV за счет энергии диссоциации  $D(2F/F_2) = 1.38$  eV. Возможно также, что канал  $SF_3^+ + F^- + 2F + e$  дает  $E_{AP} = 16.9$  eV (за счет  $E_a = 3.4$  eV). Аналогично особенности при 15.9, 18.7 и 22.2 eV могут быть обязаны каналам  $SF_4^+ + F^- + F$  (ЭП 15.3 eV),  $SF_3^+ + F + F_2 + 2e$  (ЭП 18.92 eV) и протеканию реакции  $SF_3^+ + F + F_2^*(\sim 2$  eV) +  $2e$  (ЭП 20.7 eV) соответственно. Понятно, что эффективность реакций определяется величинами сечений по каналам.

Для фрагмента  $SF_k^+$  ЭП из молекулы  $SF_6$  можно получить по формуле

$$\begin{aligned}
 E_{AP} [(SF_k^+ - (6 - k)F) SF_6] \\
 &= E_{AP} [(SF_k^+ - (m - k)F) / SF_m] \\
 &+ D [(SF_m - (6 - m)F) / SF_6]. \quad (5)
 \end{aligned}$$

Здесь  $6 > m \geq k$ . В этом случае можно использовать ЭП этого ионного фрагмента из более простой молекулы и соответствующую энергию диссоциации. Так, используя экспериментальные значения  $E_{AP}[(SF_k^+ - (5 - k)F) / SF_5]$  ( $m = 5, k = 1 \div 5$ ) из [15] (см. ссылки там) и измеренную энергию диссоциации из данных табл. 1, получаем для  $E_{AP}^{exp}(SF_k^+/SF_6)$  следующие интервалы возможных значений (в eV) для  $k$  от 5 до 1:  $13.88 \div 15.3$ ,

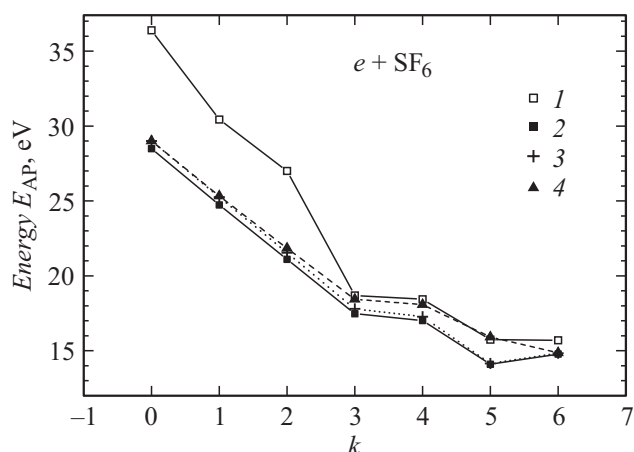
17.88 ÷ 18.6, 20.38 ÷ 21.1, 25.18 ÷ 25.9, 31.18 ÷ 31.9. Видим, что эти значения согласуются с данными табл. 2.

Отметим, что способ определения ЭП ионных фрагментов по полному сечению ионизации молекулы во многих случаях является проблематичным. Значительно точно они определяются по измерению парциальных сечений выхода фрагментов  $SF_k^+$  или атомарных ионов  $F^+$  и  $S^+$ , как это было проделано в работах [1,34,35]. Если появление данного иона обязано эффективному протеканию нескольких каналов, то каждый из них даст более отчетливые особенности на энергетической зависимости соответствующего сечения [36] на примере ДИ метана. Поэтому следует говорить об ЭП иона по конкретному каналу реакции.

В табл. 3 приведены значения вычисленных  $E_{AP}^{th}$  ЭП ионов  $SF_k^+$  по некоторым каналам протекания реакций с учетом колебательных энергий  $G_v(SF_6)$  и  $G_v(SF_k^+)$ . Видим систематическое превышение экспериментальных значений  $E_{AP}^{exp}$  [1] над рассчитанными  $E_{AP}^{th}$  — большее для малых  $k$  (отрыв большого числа атомов фтора) и меньшее — для больших  $k$ . Максимальные ЭП соответствуют реакции типа (1), т.е. отрыву несвязанных атомов фтора в основных состояниях. Однако даже эти

**Таблица 3.** Энергии появления фрагментов  $SF_k^+$  по различным каналам протекания реакций. GAMESS: 1 — V3LYP, 2 — V3PW91.

Ионные фрагменты	$\Delta G_v$ , eV	$E_{AP}^{exp}$ , eV [1]	$E_{AP}^{th}$ , eV		
			канал	1	2
$SF_6^+$	0.114	15.7 [24]	—	14.78	14.84
$SF_5^+$	0.084	15.50 ± 0.5	F	14.10	14.16
			$F^-$	10.75	10.84
$SF_4^+$	0.232	18.44 ± 0.5	2F	17.02	17.27
			$F_2^*$	17.51	17.75
			$F_2$	15.51	15.75
			$F-F^-$	13.67	13.95
$SF_3^+$	0.300	18.70 ± 0.5	3F	17.47	17.80
			$F-F_2^*$	17.96	18.28
			$F-F_2$	15.96	16.28
			$F^- - F_2^*$	14.61	14.96
$SF_2^+$	0.411	27.0 ± 0.5	4F	21.11	21.55
			$2F_2^*$	22.09	22.51
			$2F-F_2^*$	21.60	22.03
			$2F-F_2$	19.60	20.03
$SF^+$	0.495	30.44 ± 0.5	5F	24.74	25.26
			$F-2F_2^*$	25.72	26.22
			$3F-F_2^*$	25.23	25.74
			$3F-F_2$	23.23	23.74
			$F^- - 2F_2^*$	22.37	22.90
$S^+$	0.558	36.40 ± 0.5	6F	28.49	29.00
			$3F_2^*$	29.96	30.44
			$2F-2F_2^*$	29.47	29.96
			$4F-F_2^*$	28.98	29.48
			$4F-F_2$	26.98	27.48
			$F-F-2F_2^*$	26.12	26.64



Энергия появления  $E_{AP}$  фрагментов  $SF_k^+$  как функция числа  $k$  атомов фтора. Экспериментальные значения  $E_{AP}^{exp}(SF_k^+/SF_6)$ : 1 — [1]. Вычисленные адиабатические значения  $E_{AP}^{th}(SF_k^+ - (6-k)F/SF_6)$ : 2 — V3LYP, 3 — V3PW91, 4 — V3PW91 (вертикальные). При  $k=6$  экспериментальный и вычисленные потенциалы ионизации  $SF_6$ .

максимальные ЭП меньше по величине экспериментальных данных [1] — на 11.86 и 11.51 eV ( $k=0$ ) и на 2.39 и 2.35 eV ( $k=5$ ) в зависимости от методов расчета 1 и 2. Вертикальные значения ЭП несколько превышают по величине адиабатические. Это превышение увеличивается с ростом  $k$ : от 0.07 eV ( $k=1$ ) до 0.64 eV ( $k=3$ ) и до значений 0.82 eV ( $k=4$ ) и 1.75 eV ( $k=5$ ) (см. рисунок).

Образование молекул фтора и отрицательных ионов атомов и молекул дает еще большее понижение величины  $E_{AP}$ , а возбуждение конечных продуктов приводит к ее увеличению. Отметим, что полуэмпирические оценки ЭП, проведенные с использованием экспериментальных констант  $I$ ,  $E_a$ ,  $D$  (табл. 1), в целом совпадают с вычисленными.

На рисунке показаны экспериментальные и вычисленные адиабатические ЭП  $E_{AP}$  фрагментов  $SF_k^+$  как функции числа атомов фтора  $k$ . Расчетные величины даны для реакции типа (1) — максимальная ЭП, когда продукты реакции в основных состояниях. Как видим, поведение указанных ЭП качественно совпадает, однако экспериментальные данные систематически превышают теоретические. Видим также, что для значений  $k \leq 3$  и  $k \geq 3$  имеется различное поведение с ростом  $k$  ЭП  $E_{AP}^{exp}(SF_k^+/SF_6)$  и  $E_{AP}^{th}(SF_k^+ - (6-k)F/SF_6)$ .

Возможной причиной превышения экспериментальных величин ЭП над теоретическими может быть особенность возбуждения отталкивательного (без минимума) автоионизационного электронного терма молекулы  $SF_6$  по сравнению с возбуждением терма, имеющего минимум. Эффективное образование ионного фрагмента происходит через те участки разлетного электронного терма электронно-возбужденной молекулы  $SF_6$ , которые имеют большую энергию. Пространственная ширина такого участка определяется аналогичной шириной колебательного уровня в исходной молекуле  $SF_6$ , а перепад энергий на нем — крутизной терма (скоростью

спадания). Большему числу отрываемых атомов F при ДИ соответствует более крутой терм и, соответственно, больший перепад энергий. Это приводит к увеличению превышения наблюдаемой ЭП над теоретической (см. табл. 3). Этот избыток энергии идет на возбуждение продуктов реакции и на их кинетическую энергию.

О возбуждении ридберговских состояний  $F_2$ , F, S при диссоциации  $SF_6$  указано в работе [15]. Эффективное возбуждение молекул  $F_2$ ,  $SF_k^+$  и атомарных частиц F,  $S^+$  при ДИ может сильно увеличить значение ЭП.

Энергия возбуждения метастабильного уровня  $2p^5 2P_{3/2}^0$  атома фтора мала и составляет 0.05 eV. Наоборот, энергии возбуждения уровней  $2p^4 3s^4 P$ ,  $2P$  большие — 12.70–13.03 eV [25], и на пороге ДИ (1) этого возбуждения фтора не происходит.

Энергии возбуждения нижних электронных уровней  $A^3\Pi_u(1_u)$  и  $B^3\Pi_u(0_u^+)$  молекул  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ , химически близких молекуле  $F_2$ , составляют 2.21, 1.96 и 1.96 eV [24]. Таким образом, можно принять, что и для молекулы  $F_2$  энергия электронного возбуждения составляет примерно 2 eV (при этом колебательная энергия невелика  $\sim 0.055$  eV). Эти значения мы использовали в табл. 3 для оценок (обозначение  $F_2^*$ ). При отрыве трех молекул колебательная энергия составит  $\sim 0.165$  eV, что мало влияет на величину ЭП.

**Ионы  $SF_6^+$  и  $SF_5^+$ .** На рисунке приведены вычисленные нами потенциалы ионизации  $SF_6$  (табл. 1). Потенциал ионизации  $SF_6$  соответствует энергии появления иона  $SF_6^+$  ( $k = 6$ ) в процессе прямой ионизации.

В обоих расчетах 1 и 2 основное состояние электронного терма иона  $SF_6^+$  расположено выше основного электронного терма иона  $SF_5^+$ . Энергии  $E_{AP}(SF_5^+)$  меньше потенциала ионизации  $I(SF_6)$  и составляют 14.10 и 14.16 eV. Видим, что эти значения ЭП близки к данным  $13.97 \pm 0.04$  [11] и  $14.62 \pm 0.09$  [12] (табл. 2). Используя из [15] следующие крайние экспериментальные значения  $D[(SF_5 - F)/SF_6] = 3.38$  или 4.1 eV и  $I(SF_5) = 10.5$  eV [28] (табл. 1), получаем для  $E_{AP}[(SF_5^+ - F)/SF_6]$  — 13.88 или 14.60 eV. Эти величины хорошо совпадают с данными работ [11] и [12] (табл. 2).

Большая вероятность протекания реакции по каналу прямой ионизации  $SF_6$  с последующим распадом на  $SF_5^+$  превышает вероятность канала ДИ. По-видимому, это и дает экспериментальное значение ЭП иона  $SF_5^+$ , примерно равное потенциалу ионизации молекулы  $SF_6$ .

**Ион  $SF_4^+$ .** Отличие между измеренными ЭП достигает 0.5 и 1.2 eV (см. табл. 2). Вычисленные (по методу 1)  $E_{AP}[(SF_4^+ - 2F)/SF_6]$  на 1.42 eV, а по методу 2 на 1.17 eV меньше экспериментального значения [1]. Образование одной возбужденной молекулы  $F_2$  увеличивает эти ЭП примерно на 0.5 eV и отличие от измеренной ЭП уменьшается. Энергии электронного возбуждения этого иона достаточно большие и составляют (в eV): 3.17 (A, B уровни) и 3.90 (C, D) [37].

**Ион  $SF_3^+$ .** ЭП этого иона, измеренная в [7], хорошо совпадает с данными [1] (табл. 2). Измеренные в [3,4,6,8,9] значения превышают ЭП из [1] от 0.7 до

2.8 eV. Вычисленная по методу 1  $E_{AP}[(SF_3^+ - 3F)/SF_6]$  на 1.23 eV, а по методу 2 на 0.9 eV меньше экспериментального значения [1], что похоже на отличие в случае иона  $SF_4^+$ . Образование молекулы  $F_2^*$  также на  $\sim 0.5$  eV увеличивает ЭП.

**Ион  $SF_2^+$ .** ЭП этого иона, измеренные в [1,3,4,8], хорошо совпадают между собой (табл. 2). Отрыв четырех атомов фтора приводит к увеличению превышения измеренных ЭП над вычисленными значениями — на 5.89 eV (по методу 1) и на 5.45 eV (по методу 2). Энергии электронного возбуждения этого иона составляют (в eV): 5.32 (A уровень), 6.12 (B, C), 8.22 (D) и 9.22 (E) [37]. Для канала образования  $2F_2^*$  ЭП, вычисленные по методам 1, 2, увеличиваются только на  $\sim 1$  eV и равны 22.09 и 22.51 eV. Таким образом, могут возбуждаться или A уровень иона  $SF_2^+$  или две молекулы фтора.

**Ион  $SF^+$ .** Для этого иона  $E_{AP}(SF^+)$  из [1] хорошо согласуется с данными [8], но она меньше по величине данных из [3,4] (табл. 2). Превышение измеренных ЭП [1] над значениями, вычисленными по методам 1 и 2 по каналу  $SF^+ - 5F$ , составляет 5.7 и 5.18 eV, что похоже на отличие в случае иона  $SF_2^+$ . Энергии возбуждения электронных уровней ионов превышают энергию нейтральных фрагментов  $SF_k$ . Так, например, энергии уровней иона  $SF^+$ , по-видимому, несколько превышают значения 3.07 и 3.14 eV уровней  $A^2\Pi_{3/2}$  и  $A^2\Pi_{1/2}$  молекулы SF [24]. Образование двух возбужденных по каналу  $SF^+ - F - 2F_2^*$  молекул  $F_2$  увеличивает ЭП до значений 25.72 и 26.22 eV.

**Ион  $S^+$ .** ЭП этого иона, связанная с отрывом всех 6 атомов фтора, измеренная в [1], на 0.9 eV меньше энергии, взятой из [4]. Превышение измеренных ЭП [1] над значениями, вычисленными по методам 1 и 2, по этому каналу составляет 7.91 и 7.4 eV. Образование трех возбужденных по каналу  $S^+ - 3F_2^*$  молекул  $F_2$  уменьшает эту разницу до значений 6.44 и 5.96 eV. Эти величины меньше энергии возбуждения (9.9 eV) субвалентной  $3s$ -подоболочки иона  $S^+$ , но больше энергий (от 1.84 до 3.05 eV) метастабильных термов  $2D^0$ ,  $2P^0$  конфигурации  $3p^3$  основного состояния  $S^+$  [24] (табл. 1).

Отметим, что энергии ионизации валентных орбиталей конфигурации основного состояния  $SF_6$

$$(core)^{22}(4a_{1g})^2(3t_{1u})^6(2e_g)^4(5a_{1g})^2(4t_{1u})^6 \\ \times (1t_{2g})^6(3e_g)^4[(1t_{2u})^6(5t_{1u})^6](1t_{1g})^6A_{1g},$$

приведенные в [15], близки к порогам процессов, которые приводят к образованию соответствующих фрагментов  $SF_k^+$ . Так, ионизация внешней орбитали  $1t_{1g}$  (энергии от 15.29 до 16.0 eV) приводит к выходу  $SF_5^+$ , орбиталей  $2e_g$ ,  $3e_g$ ,  $t_{2u}$  (18.0–19.1 eV) — к образованию  $SF_4^+$ , орбитали  $1t_{2g}$  (19.0–20.3 eV) — к выходу  $SF_3^+$ , а орбитали  $a_1$  (26.0–26.8 eV) — к образованию  $SF_2^+$ , в то время как при энергиях 31.0 и 31.3 eV к образованию  $SF^+$ , а при энергиях 37.0 и 37.3 eV —  $S^+$ . Ионизация орбитали  $2e_g$  (энергии от 39.3 до 40.6 eV) приводит к

появлению двукратных ионных фрагментов, а орбитали  $3t_u$  (более 41.2 eV) — к выходу пары положительных ионов  $SF_k^+$  и  $F^+$  или  $F_2^+$ . По-видимому, также одним из эффективных механизмов ДИ молекулы  $SF_6$  может быть ионизация указанных орбиталей электронным ударом.

## Заключение

Проведен теоретический анализ энергий появления положительных ионных фрагментов при диссоциативной ионизации электронным ударом молекулы гексафторида серы, который базируется на вычислениях по комплексу программ GAMESS.

Качественное поведение вычисленных и измеренных энергий появления ионных фрагментов  $SF_k^+$  от числа оставшихся атомов фтора совпадает. Превышение экспериментальных энергий появления над теоретическими объясняется эффективным возбуждением высокоэнергетичных участков отталкивательных автоионизационных электронных термов электронно-возбужденной молекулы  $SF_6$ . Такой механизм процесса диссоциативной ионизации приводит к тому, что конечные атомарные и молекулярные продукты реакций могут находиться в возбужденных состояниях и иметь значительные кинетические энергии.

Более точная интерпретация энергий появления ионных фрагментов требует определения характеристик конечных продуктов, соответствующих различным каналам процесса: кинетических энергий, возбужденных и зарядовых состояний.

Авторы благодарны А.В. Снегурскому за плодотворные обсуждения и В.В. Маслюку за интерес и помощь при вычислениях. Один из авторов (Д.Ш.) благодарен Collegium Talentum institution за частичную финансовую и профессиональную поддержку его научной работы.

Это исследование было реализовано в рамках ТÁМОР 4.2.4.A/2-11-1-2012-0001 „National Excellence Program — Elaborating and operating an inland student and researcher personal support system“. Проект субсидирован Европейским союзом при совместном финансировании European Social Fund.

## Список литературы

- [1] Завилопуло А.Н., Шпеник О.Б., Снегурский А.В., Чинев Ф.Ф., Вукстич В.С. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. С. 44–49.
- [2] Ремета Е.Ю., Снегурский О.В., Завилопуло А.М., Шпеник О.Б. // Науковий вісник УжНУ. 2006. Вып. 19. С. 95–99.
- [3] Pullen B.P., Stockdale J.A.D. // Intern. J. Mass Spectr. Ion Physics. 1976. V. 19. P. 35–42.
- [4] Dibeler V.H., Mohler F.L. // J. Res. Nat. Bur. Std. 1948. Vol. 40. P. 25–30.
- [5] Dibeler V.H., Walker J.A. // J. Chem. Phys. 1966. Vol. 44. N 12. P. 4405.
- [6] Sasanuma M., Ishiguro E., Hayaishi T., Masuko H., Morioka Y., Nakajima T., Nakamura M. // J. Phys. B. 1979. Vol. 12. P. 4057–4064.
- [7] Mitsuke K., Suzuki S., Imamura T., Koyano I. // J. Chem. Phys. 1990. Vol. 93. P. 8717–8724.
- [8] Hildenbrand D.L. // J. Phys. Chem. 1973. Vol. 77. P. 897–902.
- [9] Delwiche J. // Bull. Cl. Sci., Acad. Roy. Belg. 1969. Vol. 55. P. 215.
- [10] Fox R.E., Curran R.K. // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 34. P. 1595–1601.
- [11] Tichy M., Javahery G., Twiddy N.D., Ferguson E.E. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes. 1987. Vol. 79. P. 231–235.
- [12] Babcock L.M., Streit G.E. // J. Chem. Phys. 1981. Vol. 74. P. 5700–5706.
- [13] Singh R.K., Hipper R., Shanker R. // Phys. Rev. A. 2003. Vol. 67. P. 022704.
- [14] Snegursky A.V., Chipev F.F., Zaviolupulo A.N., Shpenik O.B. // Radiation Phys. Chem. 2007. Vol. 76. N 3. P. 604–606.
- [15] Christophorou L.G., Olthoff J.K. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. Vol. 29. P. 267–330.
- [16] Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.J., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. P. 1347–1363.
- [17] Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. A1133–A1138.
- [18] Hertwig R.H., Koch W. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 268. P. 345–351.
- [19] Becke A.D. // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648–5642.
- [20] Lee C., Yang W., Parr R.G. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. P. 785–789.
- [21] Perdew J.P., Wang Y. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 13244–13249.
- [22] Dunning T.H. (jr.), Hay P.J. Methods of Electronic Structure Theory. Chapter 1. H.F. Schaefer III. Ed. N.Y.: Plenum Press, 1977. P. 1–27.
- [23] Helgaker T. // Chem. Phys. Lett. 1991. Vol. 182. P. 503–510.
- [24] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980. 240 с.
- [25] Cottrell T.L. The Strengths of Chemical Bonds. 2d ed. Butterworth. London. 1958; B. de B. Darwent. National Standard Reference Data Ser. NBS. N 31. Washington, 1970.
- [26] Irikura K.K. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. Vol. 36. N 2. P. 389–397.
- [27] Miyoshi E., Sakai Y., Miyoshi S. // J. Chem. Phys. 1988. Vol. 88. P. 1470–1471.
- [28] Lias S.G., Barmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. Suppl. 1988. Vol. 17. 861 p.
- [29] Lias S.G., Liebman J.F. „Ion Energetics Data“ in NIST Chem. WebBook. NIST Standard Reference Database N 69. Eds P.J. Linstrom and W.G. Mallard. NIST. Gaithersburg MD. 20899. <http://webbook.nist.gov>. (retrieved January 31. 2014).
- [30] Kiang T., Estler R.C., Zare R.N. // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. P. 5925–5927.
- [31] Tarnovsky V., Deutsch H., Martus K.I., Becker K. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. P. 6596–6600.
- [32] Ito M., Goto M., Toyoda H., Sugai H. // Contrib. Plasma Phys. 1995. Vol. 35. P. 405–413.
- [33] Asundi R.K., Craggs J.D. // Proc. Phys. Soc. 1964. Vol. 83. P. 611–618.

- [34] *Stanski T., Adamczyk B.* // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* 1983. Vol. 46. P. 31–34.
- [35] *Margreiter D., Walder G., Deutsch H., Poll H.U., Winkler C., Stephan K., Märk T.D.* // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes.* 1990. Vol. 100. P. 143–156.
- [36] *Завилопуло А.Н., Мукита М.И., Мылымко А.Н., Шенник О.Б.* // *ЖТФ.* 2013. Т. 83. Вып. 9. С. 8–14.
- [37] *Jacox M.E.* „Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules“ in *NIST Chem. WebBook, NIST Standard Reference Database N 69*, Eds P.J. Linstrom and W.G. Mallard, NIST, Gaithersburg MD, 20899. <http://webbook.nist.gov> (retrieved April 14, 2014).