ПОРОГОВІ ЕНЕРГІЇ ДИСОЦІАТИВНОЇ ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛИ ГЕКСАФТОРИДУ СІРКИ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

Є.Ю. Ремета, О.В. Снігурський, А.М. Завілопуло, О.Б. Шпеник

Інститут електронної фізики НАН України, Університетська 21, 88017, Ужгород

Коротко розглянуто основні механізми утворення іонізованих фрагментів реакції дисоціативної іонізації молекули гексафториду сірки (SF_6) в результаті взаємодії з електронами низьких (<150 еВ) енергій. Проаналізовано виявлену раніше експериментально практично лінійну залежність абсолютних величин енергій появи фрагментів від числа атомів фтору. Встановлено можливі причини відхилення абсолютних значень енергій появи деяких фрагментів від вказаної лінійної залежності.

Раніше [1] нами в мас-спектрометричних дослідженнях дисоціативної іонізації молекули гексафториду сірки (SF_6) електронним ударом було встановлено абсолютні величини порогових енергій (потенціалів) появи іонних фрагментів E_{AP} від кількості атомів фтору в кінцевому продукті зазначеної реакції (або, іншими словами, від маси фрагмента SF_n^+ (n=0–5)). Аналіз встановлених експериментально значень порогових енергій потребує, перш за все, детального розгляду можливих механізмів дисоціації молекули SF_6 під впливом електронного удару.

Утворення іонних фрагментів SF_n^+ може бути результатом протікання таких реакцій дисоціативної іонізації:

$$\begin{aligned} e + SF_6 &\rightarrow S^+ + 3F_2 + 2e && 1 \\ &\rightarrow S^+ + 2F_2 + 2F + 2e && 2 \\ &\rightarrow S^+ + F_2 + 4F + 2e && 3 \\ &\rightarrow S^+ + 6F + e && 4 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} e + SF_6 &\rightarrow SF^+ + 2F_2 + F + 2e && 1 \\ &\rightarrow SF^+ + F_2 + 3F + 2e && 2 \\ &\rightarrow SF^+ + 5F + 2e && 3 \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} e + SF_6 &\rightarrow SF_2^+ + 2F_2 + 2e && 1 \\ &\rightarrow SF_2^+ + F_2 + 2F + 2e && 2 \\ &\rightarrow SF_2^+ + 4F + 2e && 3 \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} e + SF_6 &\rightarrow SF_3^+ + F_2 + F + 2e && 1 \\ &\rightarrow SF_3^+ + 3F + 2e && 2 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} e + SF_6 &\rightarrow SF_4^+ + F_2 + 2e && 1 \\ &\rightarrow SF_4^+ + 2F + 2e && 2 \end{aligned} \quad (5)$$

$$e + SF_6 \rightarrow SF_5^+ + F + 2e \quad (6)$$

і однократної іонізації вихідної молекули:

$$e + SF_6 \rightarrow SF_6^+ + 2e\,. \quad (7)$$

Фізичний зміст енергії появи E_{AP} означає мінімальну енергію, що витрачається на вихід з молекули відповідного іона. Реакції в групах (1)–(7) розташовані в порядку зростання величини цієї енергії. Наявність у продуктах реакції іона в кінцевому стані дозволяє розглядати кожну реакцію як таку, що протікає по двох каналах, зв'язаних між собою певними енергетичними співвідношеннями. Такими каналами є дисоціація нейтральної молекули з наступною іонізацією фрагмента та іонізація вихідної молекули з подальшою дисоціацією молекулярного іона. Наприклад, у (6) під дією електронного удару можлива реалізація наступних каналів взаємодії

$$\begin{aligned} e + SF_6 &\rightarrow SF_5 + F + e \rightarrow SF_5^+ + F + 2e\,. \\ &\downarrow\rightarrow SF_6^+ + 2e \rightarrow\uparrow \end{aligned} \quad (8)$$

Енергетичний баланс такого кругового процесу описується співвідношеннями (див., наприклад, [2]), що зв'язують енергію дисоціації D, потенціал іонізації I відповідного фрагмента та енергії появи E_{AP}:

$$E_{AP}(SF_6 \rightarrow SF_5^+ - F) = D(SF_6 \rightarrow SF_5 - F) + I(SF_5) = I(SF_6) + D(SF_6^+ \rightarrow SF_5^+ - F)\,. \quad (9)$$

Зауважимо, що у випадку дисоціації нейтральної молекули на нейтральні фрагменти енергія появи E_{AP} збігається з енергією дисоціації D.

Аналогічно реакції (8), каналами дисоціативних реакцій з відривом електрона від негативного молекулярного іона є такі:

$$e + SF_6 \rightarrow SF_6^- \rightarrow SF_5^- + F + e \rightarrow SF_5 + F + 2e \; . \\ \downarrow\rightarrow SF_6 + 2e \rightarrow\uparrow \qquad (10)$$

Тому справедливі співвідношення, подібні (9), які у цьому разі містять енергії спорідненості E_a молекули до електрона та відповідні енергії дисоціації

$$E_{AP}(SF_6^- \rightarrow SF_5 – F) = D(SF_6^- \rightarrow SF_5^- – F) + \\ + E_a(SF_5) = E_a(SF_6) + D(SF_6 \rightarrow SF_5 – F) \; . \qquad (11)$$

Видно, що рівняння (9) та (11) містять енергію дисоціації на нейтральні фрагменти $D(SF_6 \rightarrow SF_5 – F)$. Тому за допомогою таких співвідношень можна оцінити енергію появи іонного фрагмента за відомими енергетичними константами відповідних реакцій.

Згідно з [2], $D(SF_6^- \rightarrow SF_5^- – F) = 1{,}4$ еВ; $E_a(SF_5) = 2{,}8$ еВ; $E_a(SF_6) = 0{,}65$ еВ, і тоді оцінка енергії дисоціації дає таку величину: $D(SF_6 \rightarrow SF_5 – F) = 3{,}55$ еВ. У той же час, згідно з [3], це значення складає 9,6 еВ. Для енергії дисоціації вихідної молекули за каналом (9) $SF_6 \rightarrow SF_5^+ – F$ з використанням даних [2] $I(SF_6) = 15{,}7$ еВ і [3] $I(SF_5) = 10{,}5 \pm 0{,}1$; $11{,}2 \pm 1$ та 11,7 еВ, згідно з (9) одержуємо такі значення $D(SF_6^+ \rightarrow SF_5^+ – F) = -1{,}65$; $-0{,}95$; $-0{,}45$ еВ, відповідно. Іншими словами, іон SF_6^+ нестабільний і розпадається з виділенням енергії. Про це свідчить і відсутність іонного піка SF_6^+ у більшості відомих нам мас-спектрів, наявних у літературі, (див., наприклад, [4]), а також дані наших безпосередніх мас-спектрометричних вимірів (див., приміром, [1]). Додаючи до енергії дисоціації $D(SF_6^+ \rightarrow SF_5^+ – F)$ потенціал іонізації $I(SF_6)$, одержуємо, що величина енергії появи $E_{AP}(SF_6 \rightarrow SF_5^+ – F)$ приймає значення 14,05; 14,7 і 15,25 еВ відповідно до трьох значень $D(SF_6^+ \rightarrow SF_5^+ – F)$ з [3]. Експеримент [1] дає величину близько $15{,}5 \pm 0{,}5$ еВ. Очевидно, що використання величини 9,6 еВ [3] призвело би до значення енергії появи, приблизно на 6 еВ більшого, ніж вказане вище.

Процеси (1)–(7) можна описати співвідношеннями (9), (11). Так, у випадку реакцій появи іона сірки, наприклад, для першої реакції групи процесів (1), можна написати таке енергетичне співвідношення

$$E_{AP}(SF_6 \rightarrow S^+ – 3F_2) = D(SF_6 \rightarrow S – 3F_2) + I(S) = \\ = I(SF_6) + D(SF_6^+ \rightarrow S^+ – 3F_2). \qquad (12)$$

Для аналогічної дисоціації у нейтральні фрагменти $E_{AP}(SF_6 \rightarrow S – 3F_2) = D(SF_6 \rightarrow S – 3F_2)$, тому $E_{AP}(SF_6 \rightarrow S^+ – 3F_2) = E_{AP}(SF_6 \rightarrow S – 3F_2) + I(S)$. Аналогічно, при дисоціації з утворенням збудженого (позначимо його значком *) атома сірки $E_{AP}(SF_6 \rightarrow S^* – 3F_2) = D(SF_6 \rightarrow S – 3F_2) + E(S^*) = E(SF_6^*) + D(SF_6^* \rightarrow S^* – 3F_2)$. Тут $E(A^*)$ – енергія збудження частинки A, відлічувана від її основного стану. Комбінуючи ці формули, маємо для реакції 1 у (1) $E_{AP}(SF_6 \rightarrow S^* – 3F_2) = E_{AP}(SF_6 \rightarrow S^+ – 3F_2) – I(S) + E(S^*)$. У роботі [1] поява іона сірки відповідає реакціям групи (1) з енергією 36,5 еВ. Використовуючи значення потенціалу іонізації атома сірки $I(S) = 10{,}36$ еВ [2], маємо для появи збудженого атома сірки у таких же реакціях 1–4 у (1) $E_{AP}(SF_6 \rightarrow S^* – 3F_2;\; 2F_2 – 2F;\; F_2 – 4F;\; 6F) = 26{,}14$ еВ $+ E(S^*)$. Для рідбергівських збуджених станів S* енергія $E(S^*)$ наближається до потенціала I(S), а тоді енергія появи $E_{AP}(SF_6 \rightarrow S^* – 3F_2;\; 2F_2 – 2F;\; F_2 – 4F;\; 6F)$ – до виміряної в [1] величини 36,5 еВ. За даними [3], енергія появи рідбергівських збуджених станів сірки змінюється в межах від 35 еВ до 37,8 еВ, що близько до вказаної величини.

На рис. 1 дані [1] загалом укладаються на лінійну залежність $E_{AP}(SF_k^+)$ від k. Порівняння запозичених з роботи [3] значень енергій появи іонних фрагментів (X) з виміряними нами [1] (●) (див. рис. 1) дозволяє стверджувати, що дані роботи [3] потрапляють у певний інтервал значень і демонструють поведінку, відмінну від експерименту [1], особливо для фрагментів SF_3^+, SF_4^+ та SF_5^+. Як видно, значення порогових енергій з [3] для цих

фрагментів перевищують лінійну залежність, яка описує експериментальні дані. Для k=6 (k – число атомів фтору) на рис. 1 наведено значення потенціалу іонізації молекули SF_6 (▼) для найпростішого процесу дисоціації (7), що полягає у видаленні електрона.

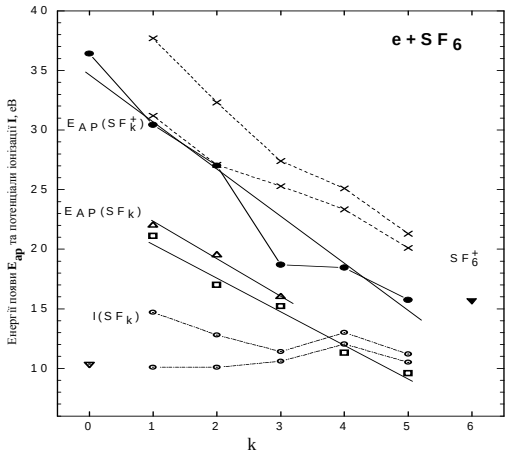

Рис. 1. Залежність абсолютних величин енергій появи атомних та іонних фрагментів від числа атомів фтору k. (Позначення див. у тексті)

Значками (Δ) і (□) на рис. 1 позначені експериментальні і теоретичні значення енергій появи деяких нейтральних фрагментів молекули SF_6, отримані за даними [3]. Ці значення непогано задовольняють лінійним залежностям і розташовані нижче відповідних даних для іонних фрагментів з роботи [1]. Зі сказаного вище випливає, що різниця між відповідними енергіями появи іонних та нейтральних фрагментів дорівнює потенціалу іонізації останніх.

З цією метою на рис. 1 наведено інтервал значень потенціалів іонізації фрагментів $I(SF_к)$ (k=1–5) з [3]. При цьому в наших позначеннях випадку k=0 відповідає потенціал іонізації атома сірки (∇) ($I(S)\equiv I(SF_0)$), а випадку k=6 – потенціал іонізації власне молекули SF_6. Відображення на рис. 1 потенціалів іонізації сірки і молекули SF_6 дуже важливе тому, що воно вказує на нижню межу для енергій появи, а також на нижню і верхню межі для потенціалів іонізації фрагментів. Бачимо, що дані нижньої границі цього іонізаційного інтервалу краще корелюють з енергіями появи, взятими з роботи [3], де вони, очевидно, були отримані опосередковано.

Як зазначено вище, реакції в групах (1)–(7) розташовані в порядку зростання величини енергії появи E_{AP}. Більш того, енергії появи для сусідніх реакцій у даній групі відрізняються на постійну величину енергії дисоціації $D(F_2\rightarrow F–F)$ молекули фтору F_2 (яка становить за даними [2] 1,38 еВ, хоча у роботі [3] ця різниця також постійна, але складає 0,8 еВ). Таким чином, найбільший інтервал значень енергій E_{AP} відповідає тій групі, де число реакцій є більшим. Оскільки реакція в групі характеризується певною ймовірністю перебігу, то, тим самим, експериментально вимірюються E_{AP} для найбільш ймовірної реакції. Звідси випливає, що якщо процес дисоціативної іонізації молекули є найбільш ймовірним для неоднотипних реакцій груп, це може призвести до немонотонної поведінки залежності E_{AP} від числа атомів фтору. Так, наприклад, для зображеної на рис. 1 залежності для груп (3)–(5) зменшення енергії $E_{AP}(k=3)$ (приблизно рівної $E_{AP}(k=4)$) у порівнянні з $E_{AP}(k=2)$ може означати, що при k=2 більш ймовірними є реакції 3, при k=3 – 1 та при k=4 – 2 у групах (3), (4) і (5), відповідно.

У огляді [3] (див. також посилання у ньому) наведено енергетичну залежність експериментальних парціальних (за k) перерізів процесу іонізації молекули SF_6, що призводить до появи іонів радикалів $SF_к$ (k=0–5). Це – сумарні перерізи за усіма реакціями груп (1)–(7). При цьому пороги появи зазначених іонів спадають від k=0 (S^+) до k=5 (SF_5^+). Енергії появи іонів SF_3^+ і SF_4^+ приблизно збігаються і складають біля 20 еВ. Пороги появи сусідніх іонів складають для SF_2^+ ~27 еВ, а для SF_5^+ – ~17–18 еВ. Бачимо, що якісно ці величини узгоджуються з даними рис. 1: 18,5 еВ (k=3, 4), 27 еВ (k=2), 15,5 еВ (k=5). Відмітимо також, що ймовірність появи іонів $SF_к$ з непарним числом атомів фтору більше ймовірності появи іонів з парним числом [3]. При цьому важливо відзначити, що після іонів SF_5^+ найбільшу ймовірність утворення мають іони SF_3^+. На жаль,

дані з парціальних перерізів (ймовірностей) для реакцій груп (1)–(5) відсутні.

Оцінимо енергії дисоціації для більш повного ніж (9) процесу дисоціації негативного іона молекули SF_6 з відривом електрона

$$\begin{array}{l} \rightarrow SF_5+F^- \rightarrow \\ \uparrow \qquad\qquad \downarrow \\ SF_6^- \rightarrow SF_5^- + F^- \rightarrow SF_5+F+e\,. \\ \downarrow \rightarrow SF_6 + e \rightarrow \uparrow \end{array} \qquad (13)$$

Енергетичні співвідношення мають вигляд:

$$D(SF_6^- \rightarrow SF_5 – F^-) + E_a(F) = D(SF_6^- \rightarrow SF_5^- – F) + E_a(SF_5) = E_a(SF_6) + D(SF_6 \rightarrow SF_5 – F). \qquad (14)$$

Звідси, з використанням констант, запозичених з роботи з [2] (див. вище), I(F)=17,423 еВ; E_a(F)=3,4 еВ, одержуємо для енергій дисоціації як нейтральної молекули SF_6, так і її іонів, таку послідовність величин:

$D(SF_6 \rightarrow SF_5 – F)$ = 3,55 еВ,
$D(SF_6^- \rightarrow SF_5^- – F)$ = 1,4 еВ,
$D(SF_6^- \rightarrow SF_5 – F^-)$ = 0,8 еВ.
$D(SF_6^+ \rightarrow SF_5 – F^+)$ = 5,273 еВ,
$D(SF_6^+ \rightarrow SF_5^+ – F)$ = -1,65, -0,95, -0,45 еВ.

Остання енергія дисоціації відповідає значенням потенціалів іонізації $I(SF_5)$ з [3].

Взаємний вплив електронного і міжатомного типів зв'язку в SF_6 може бути великим та сильно залежати від числа атомів фтору. Звідси випливає важливий висновок про те, що поведінка енергій появи іонних фрагментів (радикалів) молекули гексафториду сірки у процесі дисоціативної іонізації електронним ударом залежно від числа атомів фтору у фрагментах може бути немонотонною. Результати цих вимірів якісно підтверджуються літературними даними.

Можливою причиною відхилення від лінійної залежності енергії появи іонного фрагмента SF_3^+ може бути те, що процес дисоціативної іонізації з відривом трьох атомів фтору більш ймовірно протікає за реакцією з утворенням молекули фтору, яка має малу енергію появи, на відміну від реакцій у сусідніх групах, що йдуть з утворенням радикалів, які містять чотири і два атоми фтору.

Відмітимо, що необхідним є більш детальний структурний аналіз процесу дисоціації молекули SF_6 з утворенням її іонізованих і нейтральних фрагментів та типів зв’язків у них.

Дана робота виконана за часткової фінансової підтримки з боку фонду CRDF, грант № UKC2-2832-UZ-06.

Література

1. А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпеник, А.В. Снегурский, Ф.Ф. Чипев, В.С. Вукстич, Письма в ЖТФ **31** 44 (2005).
2. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов, Справочник по атомной и молекулярной физике. (Атомиздат, Москва 1980) 240 с.
3. L.G. Christophorou, J.K. Olthoff, J. Phys. Chem. Ref. Data. **29** 267 (2002).
4. R.K. Singh, R. Hippler, R. Shanker, Phys. Rev. A. **67** 022704-1 (2003).

THRESHOLD ENERGIES FOR DISSOCIATIVE IONIZATION IN SULFUR HEXAFLUORIDE MOLECULE BY ELECTRON IMPACT

E.Yu. Remeta, A.V. Snegursky, A.N. Zavilopulo, O.B. Shpenik

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci., 21 Universitetska str., 88017 Uzhgorod

Basic mechanisms of ionized fragment formation in dissociative ionization of sulfur hexafluoride (SF_6) molecule due to low-energy (<150 eV) electron impact have been briefly analyzed. Nearly linear dependence of the absolute appearance energies for the fragments on the number of fluorine atoms observed earlier experimentally has been analyzed. Possible causes of deviation of absolute values of appearance energies for certain fragments from the above linear dependence are discussed.