

О. ШПЕНИК,¹ А. ЗАВІЛОПУЛО,¹ Є. РЕМЕТА,¹ Ш. ДЕМЕШ,² М. ЕРДЕВДІ¹¹ Інститут електронної фізики НАН України
(Вул. Університетська, 21 Ужгород 88017)² Інститут ядерних досліджень (МТА Atomki) Угорської академії наук
(Дебрецен, Угорщина)**НЕПРУЖНІ ПРОЦЕСИ ВЗАЄМОДІЇ
ЕЛЕКТРОНІВ З ХАЛЬКОГЕНАМИ В ГАЗОВІЙ ФАЗІ**

УДК 539

Проведено комплексні дослідження елементарних процесів парних зіткнень у випадку проходження електронів низьких (0–70 eV) енергій через пару халькогенів (S, Se, Te). У діапазоні температур випаровування ($T = 320\text{--}700\text{ K}$ для сірки, $T = 420\text{--}490\text{ K}$ – селену і $T = 400\text{--}600\text{ K}$ – телуру) в рамках мас-спектроскопічного методу досліджено склад пари цих елементів, за допомоги методу оптичної спектроскопії вивчено спектри випромінювання в діапазоні довжин хвиль від 200 до 600 нм і, використовуючи електронні струмені високої енергетичної однорідності, виміряно повні (інтегральні) перерізи утворення позитивних і негативних йонів S, Se і Te. Знайдено, що в умовах проведених досліджень у парі халькогенів основними компонентами є молекули з кількістю атомів n від 2 до 8. У спектрах випромінювання за енергій бомбардувальних електронів нижче 10 eV спостерігаються в основному смуги двоатомних молекул, а за вищих енергій ($E > 15\text{ eV}$) з'являються окремі атомні та йонні лінії, до того ж за $E = 50\text{ eV}$ найінтенсивнішими серед них є лінії однозарядних йонів. Показано, що найефективнішим каналом реакції є взаємодія електронів з двоатомними молекулами цих елементів, а інші процеси в основному пов'язані з розпадом багатоатомних молекул. З аналізу енергетичних залежностей характеристик процесів знайдено порогові збудження і йонізації продуктів взаємодії. Виявлено особливості на енергетичних залежностях функцій збудження і йонізації. Вперше в цих дослідженнях виявлено двозарядні йони двоатомних молекул сірки та атомів селену і телуру, а також зареєстровано появу тризарядних йонів двоатомних молекул сірки. Доведено, що основний внесок в повний (інтегральний) ефективний переріз йонізації як позитивних, так і негативних йонів вносять процеси взаємодії електронів з двоатомними молекулами S_2 , Se_2 і Te_2 . Окрім експериментальних досліджень проведено детальні теоретичні дослідження. Виконано розрахунки та зроблено теоретичний аналіз характеристик структури гомоатомних молекул сірки S_n , селену Se_n , телуру Te_n ($n = 2\text{--}8$) – міжатомних відстаней, потенціалів йонізації, енергій спорідненості до електрона, енергій дисоціації. Енергетичні характеристики використано для розрахунку енергій появи однозарядних та двозарядних йонних фрагментів вказаних молекул в процесі дисоціативної йонізації. Проведено ретельне порівняння отриманих даних з наявними експериментальними та теоретичними даними.

Ключові слова: халькогени, метод мас-спектрометрії, йонні фрагменти, дисоціативна йонізація, метод оптичної спектроскопії.

1. Вступ

Елементарні процеси парних зіткнень (пружне розсіювання, збуджування та йонізація) електронів низьких енергій з атомами та молекулами інтенсивно досліджують протягом останніх десятиліть [1]. Ми провели систематичні дослідження вказаних процесів взаємодії електронів з атомами лужних і лужноземельних елементів, деяких атомів третьої та четвертої груп таблиці Д.І. Менделєєва, вугільних газів та молекул атмосферних газів: H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 [2–4]. На основі цих досліджень визначено ефективні перерізи збудження і йонізації, їхні енергетичні залежності, а також виявлено механізми взаємодії частинок – резонанси, автойонізація, ефекти взаємодії після зіткнення, роль каскадних переходів при збуджуванні атомів і молекул тощо. Однак, як не парадоксально, інформація про взаємодію електронів контрольованої енергії з атомами, молекулами та кластерами халькогенів – сірка, селен, телур – практично відсутня.

Тим не менше вивчення елементарних процесів, що відбуваються під час непружної взаємодії електронів з елементами групи халькогенів, безсумнівно актуальне і має практичну цінність завдяки їхнім унікальним властивостям і широкому застосуванню в різних областях науки і техніки. До цієї групи, крім кисню і полонію, належать сірка, селен і телур, кожен з яких має багатогранні властивості, а загальним для них є наявність алотропічних модифікацій. Електронна оболонка атомів халькогенів має конфігурацію ns^2np^4 і, збільшенням атомного номера, зростають ковалентні та йонні радіуси атомів, меншає енергія йонізації атома і енергія дисоціації молекул. Молекули, що мають більше трьох атомів, можна віднести до кластерних з'єднань, які в багатьох аспектах є недостатньо вивченим станом матерії – щось середнє між атомами і молекулами, з одного боку, і твердим тілом з іншого. Атоми халькогенів легко утворюють кластери, які можуть перебувати в газовій, рідинній, аморфній та у твердій фазах.

Сірка за звичайних умов – це восьмиатомні кільцеві молекули, у яких з підвищенням температури зв'язки кілець починають розриватися і вони переходять у відкриті ланцюги. Тобто, будова молекул сірки залежить від температури, що й обумовлює існування алотропічних модифікацій. Молекули (кластери) сірки є різноманітними за стру-

ктурними властивостями. Вони мають найбільшу серед халькогенів кількість алотропних модифікацій, спостережуваних у всіх фазових станах. Варто наголосити на тому, що сірка є одним із найбільш домінуючих елементів групи халькогенів, радіочастоти яких реєструють в міжзоряному середовищі, в різних зоряних джерелах і кометах [5]. У газовій фазі атомарний склад всіх халькогенів сильно залежить від температури пари. Наприклад, насичена пара сірки при 384 К містить молекули S_n ($n = 2-8$), кількість яких у процентному відношенні різна і суттєво змінюється із збільшенням температури [6]. Зауважимо, що експериментальному визначенню енергії появи іонів S_n^+ ($n = 2-8$) під час взаємодії сірки з електронами присвячено роботи [7–9], однак повний аналіз каналів дисоціативної йонізації у вказаних роботах відсутній, що в першу чергу пов'язано з невідомим складом і станом нейтральних продуктів реакції.

Що стосується вивчення процесів пружного розсіювання електронів сіркою, то вони досліджені тільки теоретичними методами атомарної мішені. Натомість в роботі [14] проведено розрахунок диференціальних перерізів розсіювання електрона молекулою S_3 з використанням R -матричного метода.

Завдяки своїм багатогранним властивостям сірка входить до складу деяких амінокислот (цистеїн, метіонін), вітамінів (біотин, тіамін) і ферментів [15], а окислювально-відновні реакції сірки є джерелом енергії в хемосинтезі. Важливо підкреслити, що сірка міститься у складі атмосфери деяких космічних об'єктів і є дуже поширеним елементом у Всесвіті і в міжзоряному середовищі [5]. Природна сірка має понад 20 ізотопів з часом життя від 10 нс до 200 хв., серед них чотири стабільні ізотопи: ^{32}S (95,084%), ^{33}S (0,74%), ^{34}S (4,16%) та ^{36}S (0,016%), що їх добре відокремлює маспектрометр. В основному стані атоми сірки мають електронну конфігурацію типу $[Ne]3s^23p^4$, де два p -електрони залишаються неспареними, проте молекулярні орбіталі в з'єднаннях сірки не повністю повторюють електронні оболонки інертних газів, а лише подібні до них.

Селен, як і сірка, також змінює свої властивості в залежності від зовнішніх умов отримання. Відомо кілька алотропних модифікацій: сірий селен (γ -Se “металевий селен”) – найстійкіша модифікація з гексагональною кристалічною ґраткою, чер-

воний кристалічний селен з трьома моноклінними модифікаціями – оранжево-червоний α -Se, темно-червоний β -Se, червоний γ -Se – червоний аморфний селен, чорний склоподібний селен [16]. Селен входить до складу активних центрів деяких білків у формі амінокислоти селеноцистеїну [17]. Як уже згадувалось, атоми халькогенів легко утворюють кластери. Наприклад, кластери селену характеризуються наявністю ланцюжків і кілець Se_n різних розмірів ($n = 1-25$). Відомо [18], що природний селен має шість стабільних ізотопів: ^{74}Se (0,87% за масою), ^{76}Se (9,02%), ^{77}Se (7,58%), ^{78}Se (23,52%), ^{80}Se (49,82%) і ^{82}Se (9,19%).

Телур, на відміну від сірки та селену, є менш хемічно активний і має різко виражені металеві властивості, кристалічна ґратка гексагональна, структура складається з паралельно розташованих спіральних ланцюгів. Зовнішня електронна оболонка атому телуру має конфігурацію $5s^25p^4$. Під час хемічної взаємодії атом телуру віддає валентні електрони і стає позитивним йоном, або приймаючи електрон від іншого атому перетворюється у негативний йон. У природі зустрічаються вісім ізотопів телуру, п'ять з них стабільні, інші – радіоактивні. Стабільні ізотопи складають лише 33,3% від загальної кількості телуру, які зустрічаються в природі. Це пов'язано з надзвичайно довгими періодами напіврозпаду природних радіоактивних ізотопів, час життя яких складає від $6 \cdot 10^{14}$ до $2,2 \cdot 10^{24}$ років, а ізотоп ^{128}Te має найдовший період напіврозпаду з усіх відомих радіонуклідів [19]. Сполуки телуру проявляють інші хемічні властивості у порівнянні із сіркою і селеном, що пояснюється особливістю його структури та слабкою електровід'ємністю. З іншого боку, телур може замінити сірку або селен у сполуках неспецифічними метаболічними шляхами і виникати в біомолекулах під час детоксикації [20]. Зауважимо, що на відміну від сірки і селену циклічна структура молекул телуру дає можливість утворювати дуже великі кластери Te_n ($n_{max} = 56$).

Що стосується теоретичних досліджень елементарних процесів за участю халькогенів, то, хоча у цій галузі на теперішній час розроблено складні і точні теоретичні методи, повний опис цих процесів часто відсутній внаслідок їхньої надвисокої складності [21, 22]. Особливо складними є дослідження взаємодії низькоенергетичних електронів з енергією до декількох сотих електронвольта (eV)

із молекулярними мішенями. У цих процесах налітний електрон під час зіткнень зумовлює низку змін у молекулі – поступово збуджує її обертальні, коливні та електронні стани, а вище порогу іонізації може призводити до іонізації, зокрема до дисоціативної іонізації [23]. Такі процеси є дуже складні і водночас часто взаємозв'язані. Тому зрозуміло, що хороший кількісний та якісний теоретичний опис є нетривіальною задачею навіть на теперішньому етапі розвитку комп'ютерної та обчислювальної техніки. Важливо, що теоретично вивчаючи окремі канали фрагментації можна визначити повний енергетичний баланс між вихідною молекулою та кінцевими фрагментами – продуктами процесу дисоціативної йонізації. Це часто єдино можливий спосіб, за яким можна дати найповнішу картину перебігу фрагментації, разом із характеристиками станів утворених нейтральних та йонних продуктів. Теоретичний аналіз порогових енергій появи конкретного йонного фрагмента за різними каналами є дуже корисним для інтерпретації експериментів, в яких неможливо виміряти характеристики нейтральних продуктів реакції. Водночас, імовірнісний опис протікання тих чи інших каналів дисоціативної йонізації є занадто складною задачею, яку практично неможливо розв'язати, використовуючи теоретичні підходи з перших принципів [24]. Отже, з погляду фундаментальних знань не викликає сумнівів актуальність і важливість вивчення елементарних процесів взаємодії повільних електронів з халькогенами, які перебувають у газовій фазі [25–27].

Слід зауважити, що отримані в роботі дані мають широкі області практичного застосування та можуть бути використані як в матеріалознавстві, так і для аналізу фізичних й хімічних процесів у складних напівпровідниках із вмістом атомів-халькогенів та у халькогенідному склі (некристалічних твердих тілах). Наприклад, активними елементами пристроїв функційної електроніки є складні напівпровідникові халькогеніди, а саме: 3D-кристали $Pb_ySn_{1-y}P_2(Se_xS_{1-x})_6$ (сегнетоелектричні тверді розчини), $Sn_2P_2S_6$, $Sn_2P_2Se_6$, $Pb_2P_2S_6$ та шаруваті 2D кристали $CuInP_2(Se_xS_{1-x})_6$, $CuCrP_2S_6$, $Cd_2P_2Se_6$. У якості основних компонентів електронних пристроїв використовують об'ємні кристали типу $Sn_2P_2S_6$ та шаруваті кристали $CuInP_2S_6$. На основі цих кристалів розробляють нові пристрої пам'яті, ство-

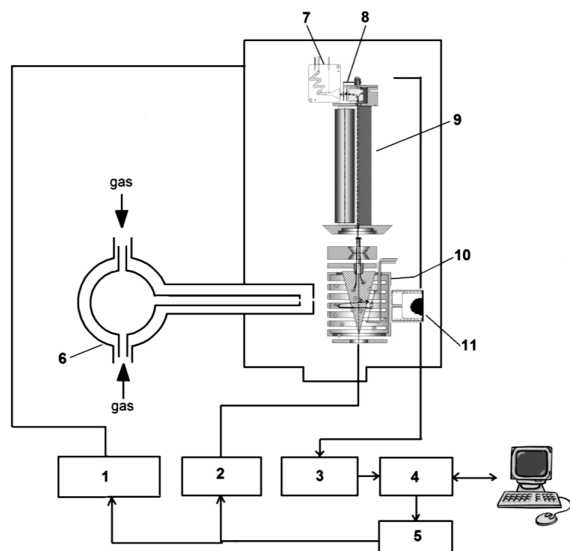


Рис. 1. Схема експерименту з мас-спектрометром. 1 – блок управління мас-спектрометром, 2 – блок живлення, 3 – система реєстрації, 4, 5 – інтерфейси і цифро-аналогові перетворювачі, 6 – система напуску калібрувальних газів Ag, Kr, Xe та N₂, 7, 8 – КЕУ і колектор йонів (циліндр Фарадея), 9 – електроди мас-аналізатора, 10 – джерело йонів, 11 – ефузійне джерело досліджуваної речовини

рюють діоди, транзистори, мікросхеми з високою швидкістю та тривалим збереженням інформації. Кристали Li₂FeP₂S₆, Li₂NiP₂S₆ за своїми властивостями мають велику перспективу використання при розроблюванні і створюванні твердотільних акумуляторів високої ємності. На основі суперіонних сполук типу Cu₆PS₅I, Cu₆PSe₅I, Cu₇GeS₅I створено тонкі кристалічні плівки з високою електропровідністю, які можуть успішно застосовані при розроблюванні і створюванні твердотільних електролітичних джерел енергії.

Кристали халькогенідів ртуті – Hg₃X₂Y₂ (X = S, Se, Te; Y = F, Cl, Br, I) – мають привабливі фізико-хімічні властивості та є цікавими речовинами для досліджень у фізиці та хімії твердого тіла. Ці кристали мають значну оптичну активність, високі показники заломлення, широкий діапазон прозорості у видимій та інфрачервоній областях спектру, хорошу фотопровідність. Це обумовлює перспективність їхнього практичного застосування в оптоелектронних, оптоакустичних пристроях та наноматеріалах.

Широкозонне халькогенідне скло системи Ge–As–S (c-As₂S₃, c-Ge₂S₃, As–S, As₂S₃-GeS₂, Ge–S)

з високою теплопровідністю широко використовують у променевій оптиці, для фотоніки, у формуванні оптичних покриттів.

Метою даного огляду є представлення результатів комплексного експериментального дослідження процесів непружних зіткнень кластерів сірки, селену та телуру в газовій фазі з електронами низьких енергій, а також теоретичного аналізу енергій появи йонних фрагментів з кластерів халькогенів.

2. Експеримент

У нашій роботі для комплексних досліджень елементарних процесів взаємодії повільних електронів з халькогенами в газовій фазі використано експериментальні установки – з монопольним мас-спектрометром [28, 29], з гіпоциклоїдальним електронним спектрометром [30] та установку для оптичних досліджень в області спектра 200–590 нм [31]. В якості робочої речовини використовували сірку, селен й телур 99,00% чистоти, які перед експериментом додатково були очищені шляхом вижонгу в спеціальній вакуумній камері.

2.1. Установка з монопольним мас-спектрометром (УММС)

Установка складається з вакуумної камери, яка з'єднана з турбомолекулярною помпою зі швидкістю випомповування залишкового газу 500 л/с, та системи регулювання і нагнітання газів, яку було використано для калібрування шкал мас йонів і енергії електронів. У вакуумній камері розташовано монопольний мас-спектрометр і манометричну лампу, а під кутом 90° до напрямку руху електронів – ефузійне джерело пучка досліджуваної речовини. Тиск залишкових газів після прогрівання вакуумної камери протягом 2–4 годин становив $2 \cdot 10^{-5}$ Па, а в робочому режимі – $8 \cdot 10^{-5}$ Па [25]. Вибір монопольного мас-спектрометра MX 7304A в якості аналітичного приладу з модернізованим джерелом йонів [32] зумовлений його компактністю і можливістю використання для дослідження не лише газових об'єктів, а й речовин, що перебувають у конденсованому стані.

Схема експерименту показана на рис. 1. Пучок досліджуваних молекул формувався за допомогою багатоканального джерела 11 ефузійного типу (концентрація молекул в пучку порядку 10^{10} –

10^{11} см^{-3}) і прямував у джерело йонів з електронною іонізацією 10, яке працює в режимі стабілізації електронного струму і дає змогу отримувати струмені електронів фіксованої енергії від 3 до 70 еВ при струмах 0,05–0,5 мА, при цьому розкид електронів за енергіями складав $\Delta E_{1/2} = 250 \text{ еВ}$, де $\Delta E_{1/2}$ – повна ширина на половині висоти максимуму розподілу електронів за енергіями. Для калібрування шкали мас і шкали енергій використовували спеціальну систему 6 нагнітання газів. Це давало можливість встановлювати шкалу мас за ізотопами атомів Ar, Kr і Xe, а шкалу енергій визначати за початковою ділянкою енергетичної залежності ефективного перерізу іонізації атома Kr і молекули N_2 .

Експеримент проводили в два етапи: на першому етапі досліджували мас-спектри сірки, селену і телуру за різних температур, а на другому вимірювали енергетичні залежності відносних перерізів повної і дисоціативної іонізації в діапазоні енергій електронів від 5 до 70 еВ. Це дало змогу отримувати в ідентичних експериментальних умовах мас-спектри досліджуваної речовини та функції іонізації атомів і молекул, а також функції дисоціативної іонізації молекулярних фрагментів. Реєстрацію та оброблення результатів експерименту проводили в автоматичному режимі спеціальними комп'ютерними програмами, що описані в наших публікаціях [25–29].

2.2. Установка з гіпоциклоїдальним електронним спектрометром (УГЕС)

Схему гіпоциклоїдального електронного спектрометра (ГЕС) показано на рис. 2, а докладний опис конструкції і принципу його роботи наведено в роботі [16].

Струм електронів у струмені становив 25 і 40 нА при вимірюванні позитивних і негативних йонів відповідно, а моноенергетичність електронного струменя становила $\Delta E_{1/2} = 0,11 \text{ еВ}$. Величину $\Delta E_{1/2}$ визначали за допомоги диференціювання початкової ділянки вольтамперної характеристики електронного струменя на колектор F1 (див. рис. 2). Повний збір йонів забезпечувано подаванням на детектор йонів потенціалу $-1,5 \text{ В}$ або $+1,5 \text{ В}$ відносно камери зіткнень для позитивних і негативних йонів відповідно. Енергію електронів задавали різницею потенціалів між катодом і ка-

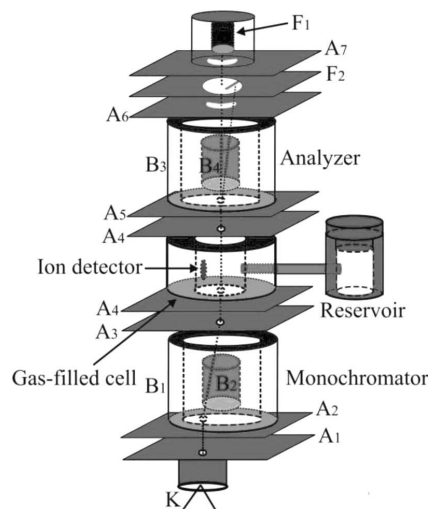


Рис. 2. Гіпоциклоїдальний електронний спектрометр: A1–A7 – електроди формування електронного струменя, B1–B4 – електроди циліндричних конденсаторів, F1, F2 – колектори електронів первинного струменя і розсіянних електронів

мерою зіткнень. Крок сканування за енергією електронів покладали рівним 50 меВ для позитивних йонів і 20 меВ у разі детектування негативних йонів. Вакуум в робочій камері був не гірше $2 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$. ГЕС перебував в однорідному магнетному полі, створюваному парою кілець Гельмгольца діаметром 210 мм. Реєстрацію сигналів і керування процесом вимірювань здійснювано в автоматичному режимі за допомогою програми, що її ми розробили для персонального комп'ютера, що допомагало відстежувати процес вимірювання енергетичних залежностей в режимі реального часу. Зауважимо, що в цьому експерименті аналізатор електронів використано для визначення розподілу електронів за енергіями ($\Delta E_{1/2}$).

2.3. Установка для оптичних досліджень

Автоматизовану установку для дослідження непружних процесів збудження оптичним методом складено зі світлосильного дифракційного монохроматора, вакуумної камери, в якій розташована чотириелектродна електронна гармата для формування струменя електронів діаметром $\sim 1,5 \text{ мм}$, що проходив через паронаповнену комірку з речовиною. Стабільність струму електронів після проходження комірки зіткнень в діапазоні енергій 3–50 еВ була не гіршою за 3%. Моноенергетичність

електронів у струмені становила $\Delta E_{1/2} = 0,2$ та $0,6$ еВ при струмах 10 і 20 мкА, відповідно. Пари досліджуваної речовини надходили до комірки з окремого резервуара з резистивним нагріванням через тонкостінну трубку, що дало змогу підтримувати температуру комірки зіткнень та вузла електронно-оптичної системи на 20 – 30 градусів вище за температуру нагріву резервуара. Така конструкція давала змогу уникнути конденсації досліджуваної речовини на електродах електронно-оптичної системи протягом довготривалих експериментів. Вакуумну камеру випомповували паролівовою помпою зі швидкістю 500 л/с. Тиск залишкових газів у вакуумній камері при вимірах не перевищував 10^{-4} Па. Проміння, що виникало в результаті зіткнень електронів з парами досліджуваних елементів, виводили через кварцові вікна комірки зіткнень і вакуумної камери, фокусували дволінзовим конденсором на вхідну щілину монохроматора МДР-2 (ґратка 1200 штр., обернена дисперсія 2 нм/мм) і детектували фотоелектронним помножувачем ФЕУ-106. Однофотоелектронні імпульси з нього попередньо підсилювали, формували ширококутовим підсилювачем-дискримінатором, після чого вони і надходили на лічильник імпульсів та накопичувалися в пам'яті ПК. В залежності від інтенсивності проміння, накопичування сигналу в кожній точці вимірів здійснювали з експозицією від 10 до 60 с, що забезпечувало точність вимірів на рівні 5 – 10% . Розроблені нами оригінальні програми для керування експериментом, давали змогу в автоматичному режимі записувати випромінювання спектральних ліній чи смуг досліджуваних елементів за фіксованих енергій бомбувальних електронів і заданого кроку повороту барабана дифракційної ґратки монохроматора, а також вимірювати енергетичні залежності інтенсивності окремих спектральних ліній, смуг або певних ділянок спектра, тобто оптичні функції збудження (ОФЗ). У перебігу вимірювання ОФЗ крок зміни енергії бомбувальних електронів був встановлений в межах від $2,5$ меВ до 2 еВ.

3. Результати та їх обговорення

3.1. Мас-спектри

Мас-спектри сірки, селену та телуру були виміряні за різних енергій йонізуювальних електронів, в широкому діапазоні температур випаровуван-

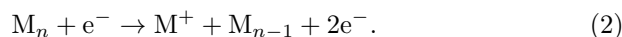
ня, а також в максимальному діапазоні масових чисел, що його обмежували технічні параметри мас-спектрометра [32]. Процедура вимірів полягала в багатократному накопиченні корисного сигналу таким чином, щоб відносна помилка не перевищувала $0,5$ – $1,5\%$. Методом мас-спектрометрії вивчено склад парів у газовій фазі, діапазон температур: 320 – 600 К – для сірки, 420 – 480 К – для селену та 400 – 600 К – для телуру.

На рис. 3 представлено мас-спектри досліджуваних речовин, отриманих при температурах: 510 К – для сірки, 470 К – для селену та 600 К – для телуру. Як видно, загальною характеристикою цих мас-спектрів є наявність групи піків, одна з яких має високу інтенсивність, а інші – сателітні – належать ізотопам досліджуваних елементів, до того ж, якщо у випадку сірки є чотири стабільних ізотопи, то в разі селену і телуру їх вже шість і вісім відповідно. Саме тому кількість сателітних мас-піків більшає в мас-спектрах від сірки до телуру.

З рис. 3 випливає, що всі досліджувані речовини у газовій фазі представлені як у атомарному, так і у молекулярному виді. Утворення монокатіонів халькогенів M_n , де $n = 2$ – 8 під дією електронного удару може відбуватися за наступними схемами: прямої йонізації молекули



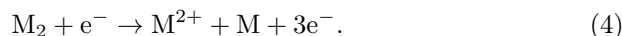
або дисоціативної йонізації



Аналогічно, утворення двозарядного йона M^{2+} відбувається в процесах прямої йонізації атома:



або дисоціативної йонізації двоатомної молекули:



Інтенсивність піків в групах M^{2+} , M^+ та M_n^+ , відповідно до схем (1)–(4), має бути різною (див. рис. 3) і може залежати як від ефективного перерізу елементарного процесу, так і від температури випаровування зразка.

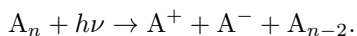
3.1.1. Сірка

Мас-спектри сірки були виміряні при різних енергіях електронів та в діапазоні масових чисел 10 – 280 а.о.м. На рис. 3, а наведено характерний мас-спектр сірки, який складається з дев'яти груп мас-ліній. В кожній групі є основний пік – найбільший

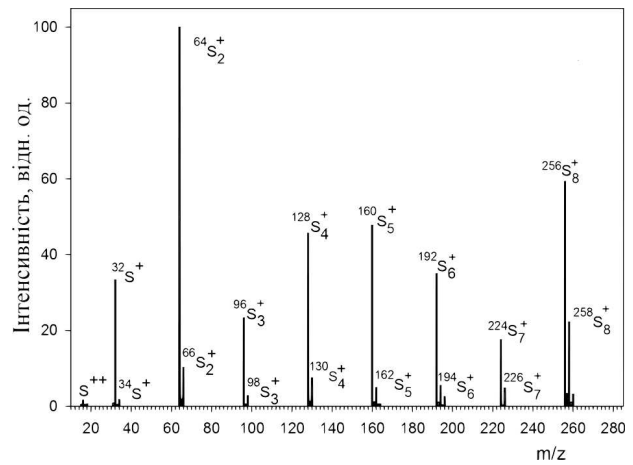
серед інших і сателітні – меншої інтенсивності, що відповідають ізотопам сірки різної маси. При температурі 510 К у мас-спектрі максимальними за інтенсивністю в групі є піки, що відповідають йонам $^{32}\text{S}^+$, $^{64}\text{S}_2^+$, та $^{256}\text{S}_8^+$, інтенсивність піку атомарного йона становить 33,7%, а молекулярного S_8^+ – 59,3%, тоді як величини піків інших йонів (S_3^+ , S_4^+ , S_5^+ , S_6^+ , S_7^+) менші від величини молекулярного піка S_2^+ . Скоріше за все, йони S^{2+} і S^+ утворюються переважно за рахунок дисоціативної йонізації молекули S_8 , оскільки за результатами роботи [6] ця молекула має найбільшу концентрацію при температурі 480–540 К.

В табл. 1 представлено результати порівняння відносних інтенсивностей йонних піків, які пронормовані на пік молекулярного йона S_2^+ . Отримані нами дані задовільно узгоджуються з результатами з бази NIST [18]. Що стосується даних інших авторів [33, 34], то для деяких мас-піків спостерігаються значні розбіжності в ефективності утворення тих чи інших йонів. Причина таких розбіжностей, очевидно, пов'язана з різними температурними режимами випаровування сірки та способами утворення йонів сірки. Як бачимо з рис. 3, а, у мас-спектрі чітко виділяються піки, що відповідають ізотопам атома та молекул сірки. Звертає на себе увагу співвідношення інтенсивності основного і ізотопного піків (див. табл. 1). Так, величина ізотопного піка $^{34}\text{S}^+$ становить 5,1% від основного $^{32}\text{S}^+$, тоді як для інших це значення збільшується з ростом числа атомів сірки в молекулі, наприклад, інтенсивність ізотопного піка $^{66}\text{S}_2^+$ становить 10,2% від $^{64}\text{S}_2^+$, що в два рази більше, ніж у попередньому випадку. Із зростанням масових чисел співвідношення інтенсивності між основним і сателітними молекулярними йонами змінюється від 12 до 37%.

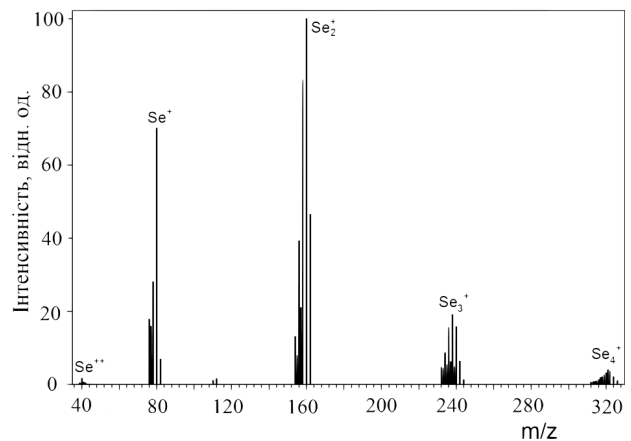
З метою порівняння ефективності утворення і фрагментації сірки в процесі фотойонізації в табл. 1 наведено дані утворення позитивних і від'ємних йонів фотонами з роботи [40]. Процес утворення позитивних і від'ємних йонів при взаємодії з фотонами відбувається за таким процесом:



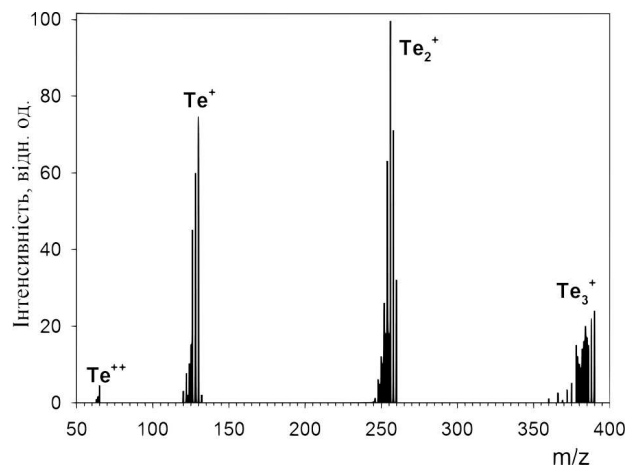
Аналіз даних, наведених в табл. 1, показує, що ефективність фотойонізації різко відрізняється від ефективності йонізації електронним ударом: в мас-спектрі позитивних йонів відсутній пік, що відпо-



а



б



в

Рис. 3. Мас-спектри сірки (а), селену (б) та телуру (в), енергія йонізівних електронів $E = 70$ eВ

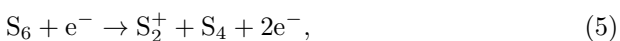
Таблиця 1. Відносні інтенсивності утворення атомарних та молекулярних йонів сірки при енергії електронів 70 еВ та їх порівняння з результатами інших робіт

| Йон | m/z, а.о.м. | Відносна інтенсивність утворення йонів, % | | | | | | | |
|---|----------------|---|------|------|------|--|--------------------|---|------|
| | | Утворення електронами | | | | | Утворення фотонами | Негативні йони, утворені фотонами | |
| | | Наші дані | [18] | [33] | [34] | Відношення інтенсивності, % | | [40] | Йон |
| S ⁺ | 32 | 33,3 | 33,1 | 10,2 | 13,5 | ³² S ⁺ / ³⁴ S ⁺ = 5,1 | – | S [–] | 100 |
| | 34 | 1,7 | 1,2 | – | – | | | | |
| S ₂ ⁺ | 64 | 100 | 100 | 100 | 100 | ⁶⁴ S ₂ ⁺ / ⁶⁶ S ₂ ⁺ = 10,3 | 100 | S ₂ [–] | 97 |
| | 66 | 10,3 | 10,8 | 79 | – | | | | |
| S ₃ ⁺ | 96 | 23,4 | 21,1 | 23,1 | 4,7 | ⁹⁶ S ₃ ⁺ / ⁹⁸ S ₃ ⁺ = 11,96 | 8 | S ₃ [–] | 88 |
| | 98 | 2,8 | 3,1 | 4,8 | – | | | | |
| S ₄ ⁺ | 128 | 45,6 | 52,0 | 48,2 | 8,0 | ¹²⁸ S ₄ ⁺ / ¹³⁰ S ₄ ⁺ = 16,5 | 6 | S ₄ [–] | 8 |
| | 130 | 7,5 | 10,2 | 5,4 | – | | | | |
| S ₅ ⁺ | 160 | 47,7 | 53,1 | 23,2 | 5,2 | ¹⁶⁰ S ₅ ⁺ / ¹⁶² S ₅ ⁺ = 10,2 | 11 | S ₅ [–] | 2 |
| | 162 | 4,9 | 10,2 | 6,5 | – | | | | |
| S ₆ ⁺ | 192 | 34,9 | 41,0 | 12,1 | 3,2 | ¹⁹² S ₆ ⁺ / ¹⁹⁴ S ₆ ⁺ = 15,7 | 2 | | |
| | 194 | 5,4 | 10,5 | 4 | – | | | | |
| S ₇ ⁺ | 224 | 17,5 | 18,0 | 2,1 | 0,3 | ²²⁴ S ₇ ⁺ / ²²⁶ S ₇ ⁺ = 27,4 | 3 | | |
| | 226 | 4,8 | 5,4 | 1,1 | – | | | | |
| S ₈ ⁺ | 256 | 59,3 | 70,0 | 59,2 | 5,4 | ²⁵⁶ S ₈ ⁺ / ²⁵⁸ S ₈ ⁺ = 37,2 | 4 | | |
| | 258 | 22,2 | 25,2 | 18,3 | – | | | | |
| S ²⁺ | 16 | 1,6 | – | – | – | – | | | |
| S ₂ ⁺ /S ⁺ | – | 3,00 | 3,02 | 9,82 | 7,42 | – | – | S ₂ [–] /S [–] | 0,97 |

відає атомарному йону – S⁺, а максимальний за інтенсивністю пік, як і в мас-спектрі з електронним ударом, належить молекулярному йону S₂⁺.

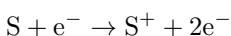
В мас-спектрі від’ємних йонів інтенсивність піків, що відповідають утворенню йонів S[–] і S₂[–], максимальна і майже однакова (табл. 1). Таким чином, різна ефективність утворення йонів фрагментів сірки при взаємодії з електронами і фотонами підтверджує той факт, що процеси прямої і дисоціативної йонізації відбуваються різними шляхами.

Зауважимо, що аналіз відношення S₂⁺/S⁺ інтенсивності (див. табл. 1) дає змогу припустити, що утворення йона S₂⁺ відбувається за схемою

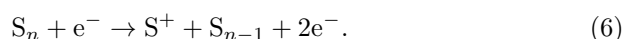


а монокатіона S⁺ – складнішими шляхами йонізації, тобто,

- прямою йонізацією атома сірки



- або дисоціативною йонізацією молекули



Таке припущення пояснює суттєву різницю виникнення позитивних і негативних атомарних йонів сірки під дією електронного і фотонного удару: у першому випадку основним каналом утворення є дисоціація (6), а в другому – пряма йонізація атома сірки, про що свідчить відношення S₂[–]/S[–], яке дорівнює одиниці. Привертає увагу відмінність величин відношення S₂⁺/S⁺ між нашими даними й [18] з роботами [33, 34]. Таку відмінність можна пояснити різними експериментальними умовами.

Зазначимо, що в нашому мас-спектрі (рис. 3, а) спостерігається також пік двозарядного йона сірки S²⁺ (m/z = 16). Температурні залежності утворення в газовій фазі різних молекулярних і атомарних йонів сірки, які ми отримали, показали, що відносна інтенсивність відповідних йонних піків сильно залежить від температури джерела.

3.1.2. Селен

Мас-спектри селену вимірювали в діапазоні масових чисел 10–340 а.о.м. Як і у випадку сірки, в мас-спектрі селену спостерігаються молекулярні йони Se_n^+ , де число атомів $n = 2-8$. У роботі [35] вивчено температурну залежність молярної частки парів селену в процесі випаровування, і виявлено, що нижче температури 800 К у парах селену домінують молекули Se_6 , а при вищих температурах найбільшу концентрацію має двоатомна молекула Se_2 , тобто відбувається процес термічної дисоціації.

Мас-спектр селену при $T = 470$ К наведено на рис. 3, *b*. Як видно, у мас-спектрі селену наявні двозарядний Se^{++} та атомарний йон Se^+ і молекулярні йони Se_2^+ , Se_3^+ та Se_4^+ , серед яких пік йона Se_2^+ має найбільшу інтенсивність, що є характерним для мас-спектрів селену, виміряних методом електронного удару [36]. Слід зауважити, що при утворенні позитивних йонів селену фотонним ударом максимальна інтенсивність у мас-спектрі належить йону Se_6^+ [37]. Ця відмінність у розподілі інтенсивності піків йонів селену порівняно з результатами, отриманими електронним ударом, пояснюється тим, що при фотойонізації використовувалися фотони з меншою енергією (10 еВ), і тому молекули Se_6 під дією фотонів фрагментуються менш інтенсивно, ніж у випадку йонізації електронним ударом. Це дає змогу стверджувати, що велика інтенсивність піку йонів Se_2^+ у нашому мас-спектрі є наслідком фрагментації молекули Se_6 , молекулярний йон якої через технічні обмеження мас-спектрометра ми не спостерігали.

У табл. 2 наведено відносні інтенсивності утворення атомарного та молекулярних йонів селену і дано результати порівняння їх з результатами інших робіт. З наведених даних видно, що, як і у випадку сірки, утворення йона Se_2^+ є найефективнішим. Що стосується інтенсивності утворення решти йонів, то можна побачити певні розбіжності між результатами різних авторів. Група піків невеликої інтенсивності близько 40 а.о.м. відповідає двозарядному йону селену Se^{++} та його ізотопам. Низька інтенсивність піку цього йона свідчить про те, що енергія електронів 70 еВ, скоріше за все, недостатня для ефективного утворення цього йона.

Шість стабільних ізотопів атома і молекул селену також спостерігаємо у мас-спектрі, і їхні піки можливо добре відокремити від піків основного

йона. У табл. 2 наведено відношення інтенсивності основного піка до найближчого ізотопного. Так, величина атомарного ізотопного піка $^{78}Se^+$ становить 39,7% від основного $^{80}Se^+$, далі інтенсивність молекулярного ізотопного піка $^{158}Se_2^+$ становить 85,6% від $^{160}Se_2^+$, що у 2 рази більше, ніж у попередньому випадку. Цікаво зауважити, що для молекулярних йонів з $n > 2$ спостерігається перерозподіл інтенсивності піків між основним і сателітними. Так, інтенсивність молекулярного йона $^{238}Se_3^+$ стає більшою, і основний $^{240}Se_3^+$ складає 82,6% від нього, така сама ситуація для молекулярних йонів $n = 5,8$ [18], причому процентний вміст інтенсивності найближчого сателітного йона меншає по відношенню до основного з ростом числа атомів, а їхня кількість – більшає. Варто зазначити, що таке явище не спостерігається у випадку сірки.

З наведених в табл. 2 даних з роботи [40], у мас-спектрах позитивних і негативних йонів селену, утворених при взаємодії частинок з фотонами, спостерігаються суттєві відмінності. Так, в мас-спектрі позитивних йонів спостерігається атомарний Se^+ і молекулярні Se_n^+ йони, до того ж інтенсивності йонів Se^+ , Se_3^+ , Se_4^+ , Se_5^+ – одного порядку, а інтенсивність Se_2^+ , як і при електронному ударі, максимальна. Що стосується мас-спектра негативних йонів, то максимальну інтенсивність має йон Se_2^- , а атомарний йон Se^- – всього в 1,5 рази меншу. Це є додатковим підтвердженням різного механізму утворення атомарних і молекулярних йонів селену при взаємодії з електронами і фотонами.

Аналіз приведених у табл. 2 відношень інтенсивностей позитивних і негативних двоатомних молекулярних йонів селену до атомарного селену показує суттєву відмінність з аналогічними даними для сірки. По-перше, для позитивних йонів, утворених електронним ударом, зменшилась величина цього відношення, а під дією фотонів вона значно збільшилась. По-друге, у випадку негативних йонів, які утворюються під дією фотонів, це відношення близьке до відношення Se_2^-/Se^- під дією електронного удару (див. табл. 2).

3.1.3. Телур

На відміну від сірки та селену, мас-спектр телуру характеризується головним чином відносно високою інтенсивністю природних ізотопів, причому інтенсивність піків в спектрі є сумою ймовірностей

Таблиця 2. Відносні інтенсивності утворення атомарних та молекулярних йонів селену за енергії електронів 70 еВ та їх порівняння з результатами інших робіт

| Іон | m/z , а.о.м. | Відносна інтенсивність утворення йонів, % | | | | | | | |
|---|-------------------|---|--------------|-----------|------|--|--------------------|---|------|
| | | Утворення електронами | | | | | Утворення фотонами | Негативні йони, утворені фотонами | |
| | | Наші дані | [18] | [38] | [39] | Відношення інтенсивності, % | | [40] | Іон |
| Se ⁺ | 80 78 | 70,1 28,9 | 69,5 33,5 | 34,9 - | 19,5 | ⁸⁰ Se ⁺ / ⁷⁸ Se ⁺ = 41,2 | 6 | Se ⁻ | 61 |
| Se ₂ ⁺ | 160 158 | 100 78,5 | 100 87,5 | 100 - | 100 | ¹⁶⁰ Se ₂ ⁺ / ¹⁵⁸ Se ₂ ⁺ = 78,5 | 100 | Se ₂ ⁻ | 100 |
| Se ₃ ⁺ | 240 238 | 15,9 19 | 15,7 18,6 | 31,2 - | 23,2 | ²³⁸ Se ₃ ⁺ / ²⁴⁰ Se ₃ ⁺ = 83,6 | 4 | Se ₃ ⁻ | 19 |
| Se ₄ ⁺ | 320 318 | 5,5 7,3 | 5,4 7,3 | 16,2 - | 14,4 | ³¹⁸ Se ₄ ⁺ / ³²⁰ Se ₄ ⁺ = 75,3 | 2 | Se ₄ ⁻ | 4 |
| Se ₅ ⁺ | 400 398 | - - | 11,1 15,7 | 16,2 - | 14,4 | ³⁹⁸ Se ₄ ⁺ / ⁴⁰⁰ Se ₄ ⁺ = 70,7 | 4 | Se ₅ ⁻ | - |
| Se ₆ ⁺ | 480 478 | - - | 5,7 9,1 | 16,2 - | 14,4 | ⁴⁷⁸ Se ₄ ⁺ / ⁴⁸⁰ Se ₄ ⁺ = 62,6 | - | | |
| Se ⁺⁺ | 40 | 0,71 | 0,21 | - | - | - | | | |
| Se ₂ ⁺ /Se ⁺ | - | 1,42 | 1,43 | 2,86 | 5,12 | - | 16,66 | Se ₂ ⁻ /Se ⁻ | 1,63 |

всіх комбінацій різних ізотопів, що мають однакове значення m/z [41, 42]. Крім того, атом телуру має велику масу в порівнянні з сіркою і селеном а, як зазначалося вище, технічні параметри мас-спектрометра MX7304A обмежують діапазон досліджуваних мас до 500 а.о.м. Тому в наших експериментах було доцільно обмежити температуру випаровування телуру до значень, за яких молекули Te_n з $n > 3$ практично відсутні [42].

На рис. 3, с представлено мас-спектр телуру, однією з особливостей якого є наявність піку двозарядного йона Te²⁺, що його вперше ми зареєстрували. Мас-спектр складається з чотирьох груп піків, які відповідають атомарним Te⁺, молекулярним Te₂⁺, Te₃⁺ та двозарядному Te²⁺ йонам телуру. У кожній групі чітко виділяються сателітні піки, що відповідають ізотопам телуру, а максимальні за інтенсивністю належать йонам ⁶⁵Te²⁺, ¹²⁸Te⁺, ¹³⁰Te⁺, ²⁵⁶Te₂⁺, ²⁶⁰Te₂⁺, ³⁸⁰Te₃⁺. Разом з тим, кількість сателітних піків в групах різна: група Te⁺ має 8 піків, а групи Te₂⁺ і Te₃⁺ складаються з 16 піків, що співпадає з теоретичними розрахунками [42]. Зауважимо, що співвідношення інтенсив-

ності ізотопних піків до основного зберігається як для атомарних, так і для молекулярних йонів.

Інтенсивність піків йонів телуру в групах є різною, оскільки вона залежить і від ефективного перерізу процесу [43], і від температури випаровування зразка (рис. 3, с). Найвищий пік у мас-спектрі належить молекулярному йону Te₂⁺, оскільки стан молекули Te₂ є найстабільнішим для телуру в газовій фазі в широкому діапазоні температур випаровування. Саме в цьому стані в складі парів спостерігається максимальна кількість двоатомних молекул телуру [44]. До речі, у процесі фотодисоціативної йонізації кластерів телуру у мас-спектрі (див. табл. 3) спостерігаємо подібну ситуацію [45]. Зазначимо також, що в мас-спектрі негативних йонів інтенсивність молекулярних йонів Te₂⁻ вища за інтенсивність атомарних негативних йонів телуру [40, 44]. Як наголошено вище, подібна поведінка властива також для негативних йонів селену, в мас-спектрах якого максимальний пік також належить молекулярному йону Se₂⁻. У випадку сірки, навпаки, інтенсивність йонів S⁻ і S₂⁻ практично однакова.

Таблиця 3. Порівняння відносної інтенсивності молекулярних та атомарних іонів телуру при $T = 600$ К

| Відносні інтенсивності піків, % | | | | | | | | | |
|---------------------------------|-----------------------|------|------|--------------------|-----------------------------|--------------------|------|------|------|
| Позитивні іони | Утворення електронами | | | Утворення фотонами | Негативні іони | Утворення фононами | | | |
| | Наші дані | [18] | [42] | [40] | | [45] | [44] | [40] | [46] |
| $^{130}\text{Te}^+$ | 77 | 78 | 88 | – | $^{130}\text{Te}^-$ | 73 | 3 | 14 | 77 |
| $^{260}\text{Te}_2^+$ | 100 | 100 | 100 | 100 | $^{260}\text{Te}_2^-$ | 100 | 100 | 100 | 100 |
| $^{380}\text{Te}_3^+$ | 23 | 21 | 26 | 24 | $^{380}\text{Te}_3^-$ | 38 | 60 | 43 | 23 |
| $^{380}\text{Te}_4^+$ | – | – | 16 | 10 | $^{380}\text{Te}_4^-$ | 8 | 67 | 10 | 23 |
| $^{65}\text{Te}^{++}$ | 4,4 | – | – | – | – | – | – | – | – |
| $\text{Te}_2^+/\text{Te}^+$ | 1,28 | 1,28 | 1,13 | – | $\text{Te}_2^-/\text{Te}^-$ | 1,37 | 33 | 7,14 | 1,43 |

В табл. 3 надано результати порівняння відносної інтенсивності молекулярних та атомарних іонів телуру в мас-спектрах, що їх отримано методами електронної і фотонної іонізації. Аналіз наведених в таблиці даних свідчить про те, що поява в мас-спектрі іонів Te^+ відбувається переважно внаслідок процесу дисоціативної іонізації, що має перевагу над процесом прямої іонізації.

Що стосується наведених в табл. 3 значень відношень інтенсивностей для позитивних ($\text{Te}_2^+/\text{Te}^+$) і негативних ($\text{Te}_2^-/\text{Te}^-$) двоатомного молекулярного йона телуру до атомарного, то величини відношень електронним ударом для позитивних іонів поменшали у порівнянні з сіркою і селеном, а для негативних іонів – фотонним ударом показує різні значення, отримані в [40, 44–46].

3.2. Температурні залежності утворення позитивних іонів сірки, селену та телуру

Зупинимося на аналізі температурних залежностей утворення молекулярних іонів, отриманих шляхом вимірювання мас-спектрів в певному інтервалі температур. Характерною особливістю сірки, селену та телуру є чутливість до зміни температури в газовій фазі, тому вивченню їхніх термодинамічних властивостей приділяють значну увагу [42, 45]. Відомо, що в процесі випаровування халькогенів утворюються не лише атоми, але й молекули з різною кількістю атомів.

Температурні залежності утворення іонів сірки, селену та телуру показано на рис. 4. Як бачимо,

інтенсивність окремих іонних піків значно зростає з температурою, а відношення їхньої інтенсивності за різних температур змінюється.

3.2.1. Сірка

Найскладнішу структуру серед халькогенів має сірка, тому молекулярний склад її пари суттєво змінюється від температури. На рис. 4, а показано температурні залежності утворення позитивних іонів сірки S_n^+ ($n = 1-6$). Розрив міжмолекулярних зв'язків у кристалах сірки відбувається при $T = 372,5$ К, що призводить до утворення циклічних молекул S_8 . При підвищенні температури до 468 К починається двоступенева полімеризація з утворенням гомоланцюгів $\text{S}_5 - \text{S}_2 - \text{S}_4$ з молекул, а при підвищенні температури до 650 К значний внесок в молекулярний склад додають молекули S_3 . Таким чином, внесок в інтенсивність іонних піків S^+ , S_2^+ , S_4^+ і S_5^+ за рахунок термодеструкції має бути мінімальним. З цього випливає, що додатковий внесок в інтенсивність піків іонів S_n^+ ($n = 1-5$) за температур нижче 400 К в основному дають процеси фрагментації (дисоціації) молекули S_8 внаслідок взаємодії з електронами.

Зауважимо, що на всіх залежностях спостерігається максимум за температури біля 450 К, який найімовірніше зв'язаний з термічним руйнуванням кристалічної ґратки сірки та розривом кільця молекули S_8 з утворенням відкритих ланцюжків атомів [6]. Якщо припустити, що молекули S_8 утворюються зі структурою відкритого ланцюжка, то цим можна пояснити значне зростання інтенсив-

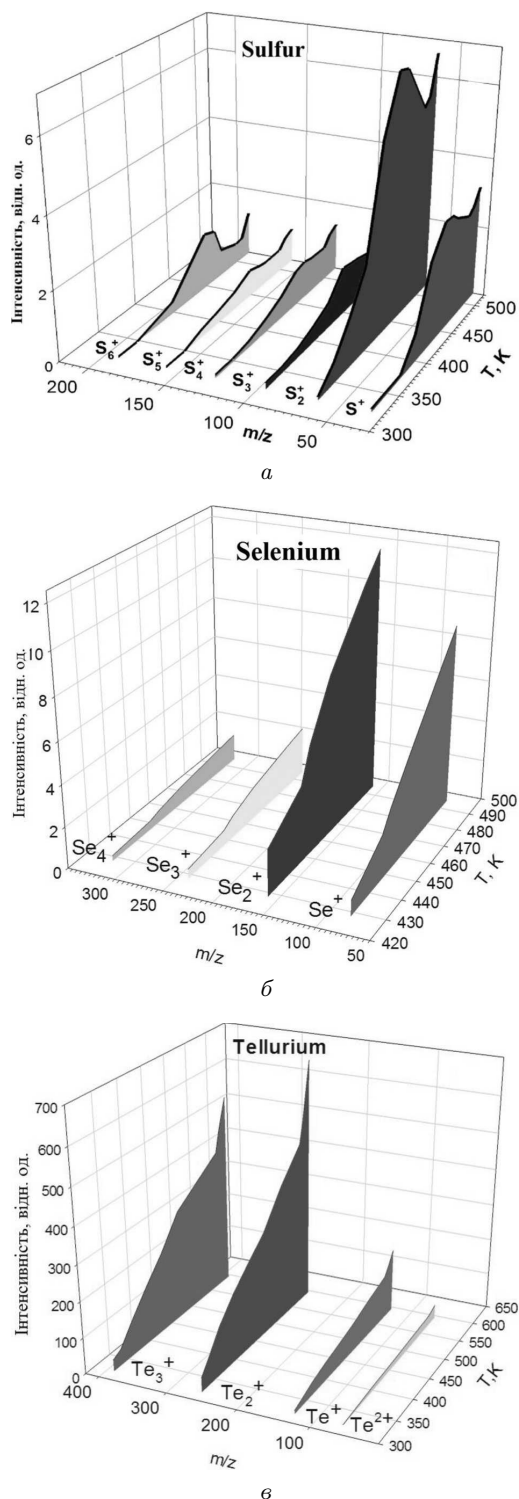


Рис. 4. Температурні залежності утворення йонів сірки, селену, телуру за енергії електронів 70 eV

ності молекулярного S₂⁺ та атомарного S⁺ йонів (див. рис. 4, а), оскільки зв'язки між атомами в таких молекулах є слабкішими. Що стосується функційної залежностей утворення молекулярних йонів S₃⁺, S₄⁺, S₅⁺ і S₆⁺, то вони поведуться подібно один до одного до значення температури 570 К, вище якого інтенсивність молекулярного йона S₆⁺ зростає повільніше. Це пояснюється тим, що збільшенням температури включаються нові фрагментаційні канали молекул S₆ і S₈ через зміну складу парів та структури молекул, які призводять до утворення йонів фрагментів молекул S₃⁺, S₄⁺, S₅⁺.

3.2.2. Селен

На відміну від сірки, в структурі селену існує кубічна та моноклінна модифікації, які за температур $T = 373, 15-423, 15$ К переходять у гексагональний вид. На рис. 4, б показано температурні залежності утворення йонів Se_n⁺ ($n = 1-4$) у діапазоні від 420 К до 500 К. Як видно, на всіх залежностях спостерігаємо сильне зростання інтенсивності біля температури 440 К, що свідчить про увімкнення процесів, які ведуть до зростання кількості утворених йонів. Оскільки за температури 440 К молекула Se₆ має найбільшу концентрацію в парах селену, то можна вважати, що це явище пов'язане з розпадом саме цієї молекули. Теоретичні розрахунки показали, що кільцева форма молекули Se₆ є найстабільнішою, тому можна припустити, що за температури 440 К відбувається трансформація кільцевої структури молекули [35], і, як наслідок, ефективніше відбувається її фрагментація при взаємодії з електронами.

3.2.3. Телур

Термодинамічні властивості телуру, що має гексагональну структуру, суттєво відрізняються від властивостей сірки і селену. Аналіз структури, складу й порівняння кластерів Se_n і Te_n зроблено в [38, 39, 66], де показано, що їхні мас-спектри суттєво відрізняються: для селену спостерігається певна періодичність, а для телуру така періодичність відсутня. Тому циклічна структура молекул селену не дає змоги утворювати великі кластери Se_n ($n_{\max} = 8$), а у разі телуру великі кластери Te_n ($n_{\max} = 56$) легко утворюються.

Ми провели виміри мас-спектрів у різних температурних режимах, що уможливило отримати залежності утворення йонів телуру в діапазоні тем-

ператур від 450 К до 610 К (рис. 4, *c*). Виявилось, що відносні інтенсивності йонних піків телуру в досліджуваному інтервалі температур носять практично лінійний характер на відміну від аналогічних залежностей у разі селену і сірки [25, 63], для яких спостерігаємо відхилення температурних коефіцієнтів від лінійності для всіх досліджуваних йонів. Стан молекули Te_2 , як і у разі сірки і селену, є найстабільнішим у газовій фазі в широкому діапазоні температур випаровування, і саме в цьому стані в складі парів спостерігається максимальна кількість двоатомних молекул телуру [20]. Цікаво зауважити, що дослідження розподілу інтенсивності кластерних йонів Te_n^+ та Te_n^- ($n = 2-56$) телуру методом мас-спектрометрії вторинних йонів показали, що за певних n існує різна зміна інтенсивності для позитивних та негативних йонів. Це пояснюється нефункційними каналами фрагментації, а теоретичні розрахунки мас-спектрів та структури телуру методами теорії функціоналу густини довели, що замкнута кільцева структура телуру є найстабільнішою – її зміни залежать від кута зв'язку між атомами та їхнього координаційного числа в кластері Te_n [42].

3.3. Енергетичні залежності утворення позитивних йонів

Докладнішу інформацію про механізми утворення йонів при проходженні електронів через пари халькогенідів можна отримати, вивчаючи енергетичні залежності виходу йонів різних мас. Особливо цікавим тут є область біляпорогових енергій зіткнень. Ми дослідили залежності утворення окремих компонент мас-спектрів, тобто йонів певної маси для сірки, селену і телуру в області енергій йонізуючих електронів від порогу утворення йонів до 35–60 еВ.

На рисунках 5–8 наведено криві виходу найбільш інтенсивних фрагментів йонів сірки, селену та телуру. Більшість кривих показують монотонне зростання відносних перерізів із збільшенням енергії бомбувальних електронів. На цих залежностях в тій чи іншій формі проявляються деякі особливості у вигляді перегинів, зламів, незначних максимумів. Зупинимося на докладнішому аналізові отриманих нами результатів.

3.3.1. Сірка

На рис. 5 показано енергетичні залежності відносних перерізів утворення йонів сірки S_n^+ ($n = 1-6$)

у широкому діапазоні енергій бомбувальних електронів. Загальний аналіз отриманих кривих показує, що для енергетичних залежностей утворення йонів S^+ , S_2^+ , S_3^+ спостерігається повільне зростання від порогу процесу до ~ 15 еВ і далі досить стрімке зростання, після чого крива виходить на плато. Що стосується кривих для йонів S_4^+ , S_5^+ , S_6^+ , то для них стрімке зростання починається за менших енергій електронів.

В табл. 4 представлено енергії появи атомарних та молекулярних йонів сірки у процесі прямої йонізації відповідної системи, що ми їх визначили методом найменших квадратів. Тобто, це – енергії йонізації атома та відповідних молекул, які є мінімальними величинами, що характеризують утворення відповідного йона. Цікаво, що енергії появи йонів сірки, представлені в табл. 4, суттєво різняться в залежності від процесу, внаслідок якого вони виникають. Так, серед всіх йонів сірки йон S_5^+ має найменшу енергію появи, що свідчить про те, що цей йон утворюється внаслідок прямої йонізації молекули S_5 .

Для визначення особливостей процесу йонізації проведено експерименти на установці з гіпоциклоїдальним електронним спектрометром (див. рис. 2), в яких вимірювали повний вихід йонів, утворених при проходженні електронів крізь пари цих елементів. Моноенергетичність електронного струменя в цих дослідках була досить високою та становила $\Delta E_{1/2} = 0,11$ еВ, а крок сканування

Таблиця 4. Енергії появи (в еВ) йонів сірки S_n^+ ($n = 1-6$), S_2^{2+} і S_2^{3+} та їх порівняння з результатами інших робіт

| Йон | Наші результати | | [47] | [6] | [38] | [65] |
|-------------------|-----------------|-----------------|----------------|------|------|-------|
| | УММС | УГЕС | | | | |
| S^+ | $10,3 \pm 0,2$ | $10,36 \pm 0,1$ | $10,4 \pm 0,3$ | – | – | – |
| S_2^+ | $9,6 \pm 0,2$ | – | 9,6 | 9,9 | 9,36 | – |
| S_3^+ | $10,2 \pm 0,2$ | – | 10,2 | 10,5 | 9,68 | – |
| S_4^+ | $10,1 \pm 0,2$ | – | 10,1 | 10,4 | – | – |
| S_5^+ | $8,7 \pm 0,2$ | – | 8,8 | 9,6 | 8,6 | – |
| S_6^+ | $9,5 \pm 0,2$ | – | 9,7 | 9,0 | 9,0 | – |
| S_2^{2+} | – | $17,37 \pm 0,1$ | – | – | – | 16,84 |
| S_2^{3+} | – | $29,40 \pm 0,1$ | – | – | – | 29,28 |
| S^{2+} | $21,9 \pm 0,2$ | – | – | – | – | – |

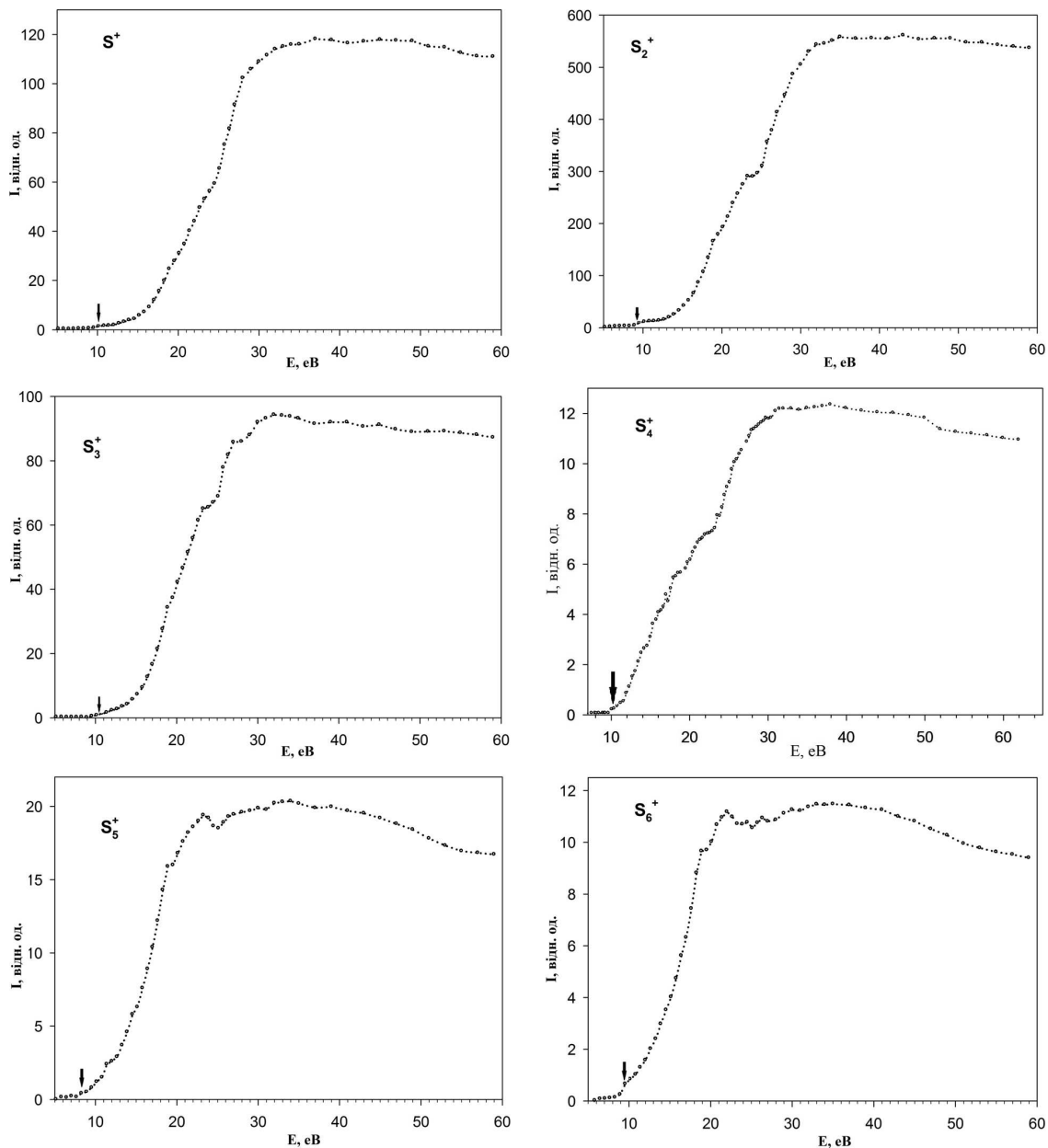


Рис. 5. Енергетичні залежності відносних перерізів утворення позитивних йонів сірки, стрілки показують енергії появи йонів

енергії електронів складав $0,05$ eV. Як бачимо, завдяки хорошій статистиці вимірів нам вдалося на кривій виявити цілий ряд особливостей, що їх позначено стрілками на рис. 6, а.

На енергетичних залежностях повного ефективного перерізу утворення позитивних атомарних йонів сірки (рис. 6, а) бачимо злами за енергій

$11,5 \pm 0,2$, $13,8 \pm 0,2$ і $16,7 \pm 0,2$ eV, а зростання або спадання нахилу кривих у точках зламу свідчить про ввімкнення як процесів дисоціативної йонізації, так і збудження енергетичних рівнів йонів. Особливості за енергій $11,5$ і $13,8$ eV на енергетичній залежності йона S^+ свідчать про відкриття нових каналів утворення йона сірки. Це підтвер-

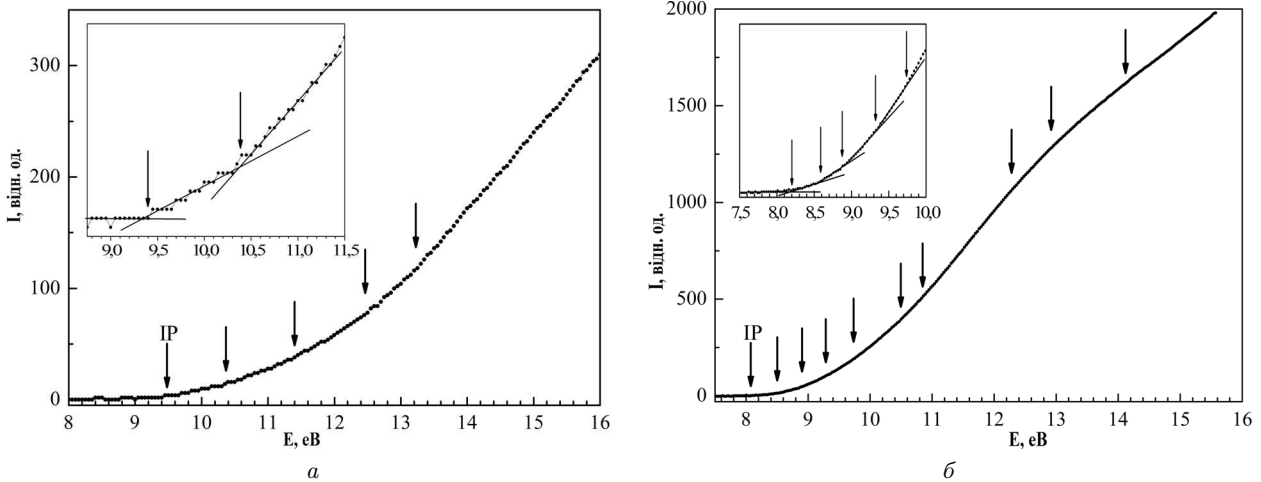
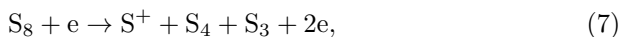


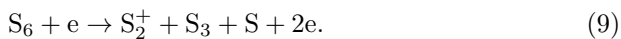
Рис. 6. Початкові ділянки енергетичних залежностей повного ефективного перерізу утворення позитивних йонів сірки (а) та селену (б). Вставки – демонстрація процедури лінійної апроксимації в біляпорогової області енергій електронів

джується теоретичними розрахунками [49], які показали, що за енергій 11,07 і 13,8 еВ йони S^+ можуть утворюватися в процесах дисоціації молекул S_8 і S_2 , відповідно, тобто внаслідок таких реакцій:



Таким чином можна стверджувати, що особливості на кривій S_n^+ за енергій 11,5 і 13,8 еВ являються результатом дисоціативної йонізації молекул сірки S_n з $n = 8$ і 2. Увімкнення додаткових каналів фрагментації утворення родоначальних йонів S^+ спричиняє появу максимуму на енергетичній залежності для йона S^+ за енергій 16,7 еВ (див. рис. 6, а).

Що стосується енергетичної залежності ефективного перерізу утворення молекулярних йонів S_2^+ , то тут за енергій $13,8 \pm 0,2$ еВ спостерігається злам і два максимуми за енергій 12,8 і $16,5 \pm 0,2$ еВ, перший з них відповідає енергії появи S_2^+ внаслідок дисоціативної йонізації молекули S_6 за реакцією



Нахил кривої на рис. 6, а змінюється за енергій 13,8 еВ, тобто відбувається вмикання нового каналу утворення молекулярних йонів S_2^+ . Своєю чергою максимуми за енергій 12,8 і 16,5 еВ, відповідно, виникають внаслідок збудження енергетичних рівнів молекулярного йона S_2^+ . А саме, особливість

за енергій 12,8 еВ відповідає енергії збудження $^2\Pi_u$ -стану йона S_2^+ [60, 61], а поява другого максимуму за енергій 16,5 еВ, найімовірніше, зобов'язана збудженню вищерозташованих станів молекулярного йона.

3.3.2. Селен

Аналогічно, як і для сірки, на рис. 7 представлено виміряні енергетичні залежності повного ефективного перерізу утворення йонів селену Se_n^+ ($n = 1-4$) в інтервалі енергій від порогу процесу до 60 еВ. Загальний аналіз отриманих кривих показує, що вони подібні до енергетичних залежностей відносних перерізів йонізації сірки (рис. 5), тобто спостерігається повільне зростання від порогу процесу, далі досить стрімке зростання, а потім крива виходить на плато. В інтервалі енергій від порога до 30 еВ на енергетичних залежностях відносних перерізів утворення позитивних йонів селену виявлено ряд особливостей у вигляді зламів і максимумів. Початкові ділянки кривих, так само як у разі сірки, були використані для визначення енергій появи йонів Se_n^+ ($n = 1-4$) методом найменших квадратів, і їх наведено в табл. 5 разом з результатами інших робіт для порівняння. Як бачимо, знайдені енергії появи йонів селену задовільно узгоджуються з результатами інших робіт, що були отримані різними методами йонізації [37-39]. Однак для деяких йонів, наприклад Se_3^+ , спостерігається значна розбіжність між величинами енергій появи. Це можна пояснити тим, що йони з більшими енергі-

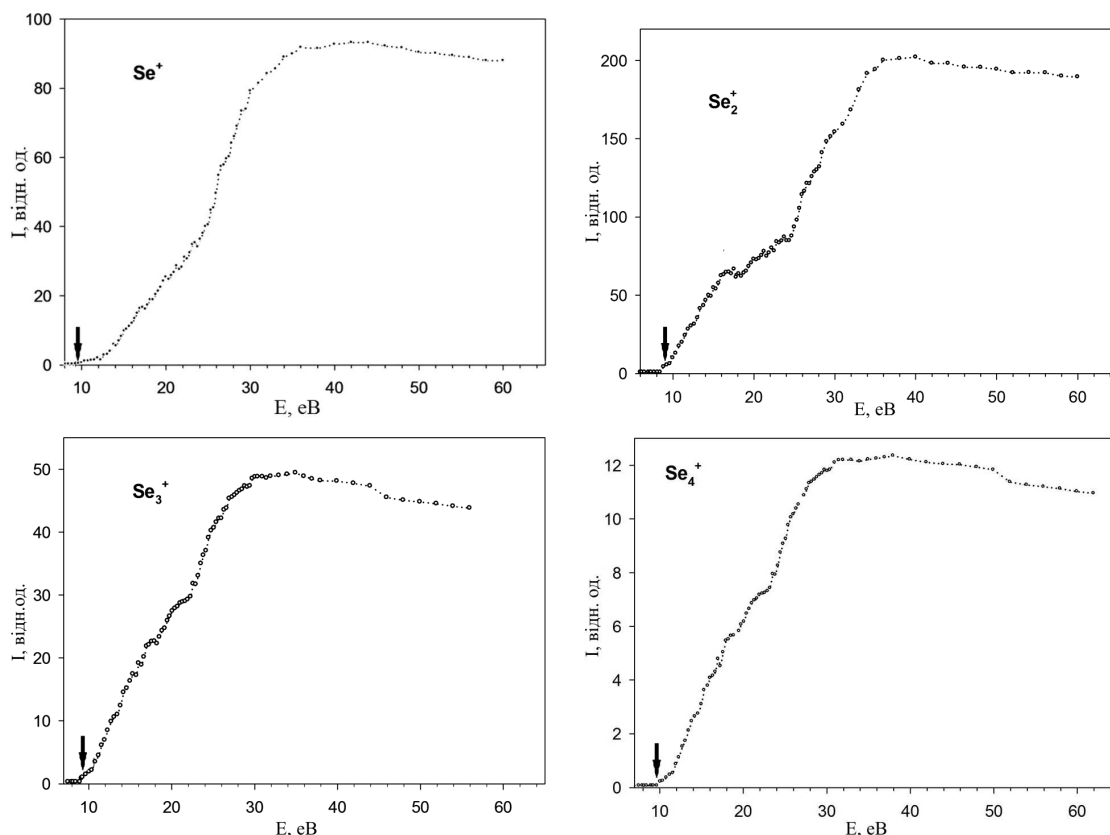


Рис. 7. Енергетичні залежності відносних перерізів утворення позитивних іонів селену, стрілками показано енергії появи іонів

ями появи ймовірно утворюються в результаті не прямої, а дисоціативної йонізації.

На установці з гіпоциклоїдальним монохроматором електронів отримано енергетичну залежність повного перерізу йонізації парів селену в діапазоні енергії електронів від 7,5 до 16 eV (рис. 6, б). Під час вимірювань моноенергетичність електронів у пучку була 0,1–0,15 eV, а крок сканування енергії електронів становив 0,03 eV. Як бачимо з рисунку, на відміну від сірки (рис. 6, а) переріз йонізації селену після порогу стрімко зростає до енергії 12 eV, а потім спостерігаємо меншання швидкості зростання інтенсивності виміряного сигналу. Значення порогу процесу, визначене методом лінійної апроксимації, дорівнювало $E_{TP} = 8,05 \pm 0,1$ eV, що добре узгоджується з енергією появи йона молекули Se_8^+ [50]. Завдяки високій моноенергетичності електронного струменя і малому кроку сканування енергії йонізівних електронів нам вдалося знайти у біляпороговій області ще чотири особли-

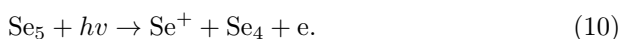
вості у вигляді зламів за енергій 8,5, 8,87, 9,3 і $9,75 \pm 0,1$ eV. Енергії цих зламів були ідентифіковані як енергії появи молекулярних іонів Se_6^+ , Se_2^+ , Se_4^+/Se_3^+ та атомарного йона Se^+ відповідно. Енергії появи іонів атома Se^+ та молекули Se_2^+ добре збігаються з тими, що були отримані під час мас-спектрометричного досліджування (табл. 5). Однак, тут бачимо розбіжність на один електрон-вольт у випадку іонів молекул Se_4^+ і Se_3^+ . Це можна пояснити тим, що найімовірніше у мас-спектрометричному дослідженні ці йони утворюються в результаті не прямої, а дисоціативної йонізації молекул селену з великим числом атомів. Вище біляпорогової області енергії електронів знайдено п'ять зламів за енергій $10,5 \pm 0,1$ eV, $10,94 \pm 0,1$ eV, $12,24 \pm 0,1$ eV, $12,95 \pm 0,1$ eV і $14,1 \pm 0,1$ eV. Для зламів 10,5 eV і 10,95 eV спостерігаємо зростання нахилу кривої, що свідчить про ввімкнення нових каналів йонізації, в результаті яких більшає кількість утворених іонів. Очевидно, відбувається ди-

Таблиця 5. Енергії появи (в еВ) йонів селену Se_n^+ ($n = 1-8$) і Se^{2+} та їх порівняння з результатами інших робіт

| Іон | Наші результати | | Електронами | | | Фотонами |
|-----------|-----------------|----------------|----------------|------|-----------------|-----------------|
| | УММС | УГЕС | [38] | [20] | [36] | [37] |
| Se^+ | $9,8 \pm 0,2$ | $9,75 \pm 0,1$ | – | – | – | $9,75 \pm 0,05$ |
| Se_2^+ | $9,0 \pm 0,2$ | $8,87 \pm 0,1$ | $9,2 \pm 0,2$ | 9,4 | – | $8,84 \pm 0,05$ |
| Se_3^+ | $10,4 \pm 0,2$ | $9,3 \pm 0,1$ | $10,4 \pm 0,2$ | 10,2 | – | $9,58 \pm 0,05$ |
| Se_4^+ | $10,3 \pm 0,2$ | $9,3 \pm 0,1$ | $10,1 \pm 0,2$ | 10,8 | – | $9,14 \pm 0,05$ |
| Se_5^+ | – | $9,1 \pm 0,1$ | $8,6 \pm 0,2$ | 9,6 | $9,2 \pm 0,2$ | $7,93 \pm 0,05$ |
| Se_6^+ | – | $8,5 \pm 0,1$ | $8,9 \pm 0,2$ | 9,7 | $9,08 \pm 0,05$ | $8,24 \pm 0,05$ |
| Se_7^+ | – | $8,8 \pm 0,1$ | $8,4 \pm 0,2$ | 8,9 | $8,87 \pm 0,05$ | $7,94 \pm 0,05$ |
| Se_8^+ | – | $8,05 \pm 0,1$ | $8,6 \pm 0,2$ | 9,0 | $8,97 \pm 0,05$ | $8,11 \pm 0,05$ |
| Se^{2+} | $21,2 \pm 0,2$ | – | – | – | – | – |

соціативна йонізація молекул селену Se_n ($n = 3-8$) з утворенням йонів Se^+ і Se_2^+ . У випадку решти зламів спостерігається спадання нахилу кривої, тобто зменшується кількість утворених йонів. Припускаємо, що це є результатом фрагментації йонів Se_2^+ , Se_4^+ , Se_3^+ і Se_6^+ , які дають найбільший внесок у повний переріз йонізації.

Зломи при енергіях $12,1 \pm 0,2$ і $14,1 \pm 0,2$ еВ є доказом того, що відкриваються нові канали формування йона Se^+ . У роботі [37] на основі теоретичних розрахунків запропоновано реакції фотодисоціації молекул селену Se_n ($n = 3-7$), в результаті яких утворюються йони Se^+ . Енергія виявленого зламу за $12,1$ еВ збігається з енергією фотодисоціації молекули Se_5 , що становить $12,18$ еВ за реакцією (4)



Енергетичне положення другого зламу ($14,1$ еВ) добре узгоджується з енергіями фотодисоціації молекул Se_5 та Se_6 , які становлять $14,28$ і $13,85$ еВ [37], і відповідає реакціям



Аналогічна реакція можлива у випадку молекули Se_8



Враховуючи, що молекули Se_5 і Se_6 є домінівними в парах селену за низьких температур [38], можна припустити, що в нашому експерименті відбуваються аналогічні процеси дисоціативної йонізації за участі електронів. Цікавим результатом є те, що енергія першого зламу ($9,8$ еВ) збігається з енергією появи Se^+ (див. рис. 6, б). На підставі цього можна припустити, що йон Se^+ утворюється в результаті фрагментації йона Se_2^+ . Це також підтверджується спаданням нахилу кривої, що вказує на фрагментацію цього йона за такої енергії. Щодо стосується зламів за енергій $11,8$ і $15,4$ еВ, то вони найімовірніше формуються завдяки фрагментації родоначальних йонів Se_2^+ , оскільки спостерігається зменшення відносної інтенсивності утворення цього йона.

3.3.3. Телур

Ми виміряли також енергетичні залежності повного ефективного перерізу утворення йонів телуру, які відповідають найінтенсивнішим лініям мас-спектру. Характерним для всіх кривих є те, що від порогу процесу ефективні перерізи йонізації різко зростають до $20-30$ еВ, а в області більш високих енергій величина перерізу практично не змінюється, що є притаманним для ефективних перерізів йонізації атомів електронним ударом у газовій фазі [50].

Енергетична залежність утворення атомарних йонів телуру (рис. 8) в діапазоні енергій $9-18$ еВ показує різке зростання перерізу з декількома осо-

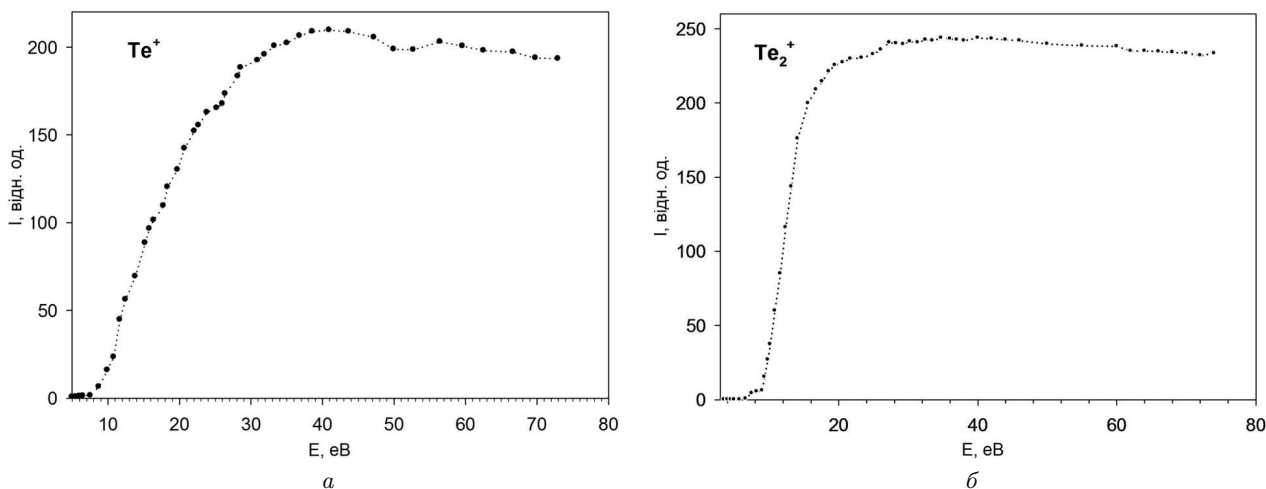
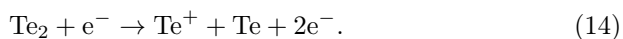
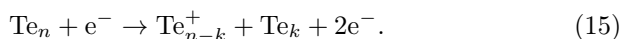


Рис. 8. Енергетичні залежності відносних перерізів утворення йонів телуру

близькостями біля порогу, далі пологому ділянку аж до $E = 70$ eV. Якщо на пороговій ділянці кривої провести лінійну екстраполяцію, то можна отримати дві точки перетину кривої з віссю енергій: 8,8 eV та 10,9 eV, які по суті відображають енергію йонізації E_{IP} атома телуру і енергію появи E_{AP} йона Te^+ . З іншого боку, різниця між енергіями дорівнює 2,1 eV, що відповідає енергії дисоціації молекули Te_2 . Тому можна вважати, що процес йонізації відбувається переважно за схемою



Що стосується молекулярних йонів телуру, то вони утворюються за схемою



Відповідно до рівнянь (14), (15), початкові ділянки кривих енергетичних залежностей суттєво різняться за шкалою енергій. Також відрізняється загальний вигляд кривих в дослідженій області енергій: функція йонізації Te_2^+ від порогу до 14 eV зростає швидко, далі переріз практично не змінюється з енергією аж до 70 eV. Що стосується функції йонізації під час утворення двократного йона Te^{2+} , то вона, навпаки, зростає дуже повільно від порогу до 50 eV. Відношення абсолютних величин ефективних перерізів утворення йонів Te_2^+ та Te^{2+} складає $Te_2^+/Te^{2+} = 10$, за даними [50] за енергій електронів $E = 70$ eV. Зауважимо, такого самого порядку і відношення інтенсивності відповідних піків йонів Te_2^+ до Te^{2+} у мас-спектрі (рис. 3, с).

У табл. 6 представлено наші дані щодо енергії появи йонів телуру Te^+ , Te_2^+ , Te_3^+ та Te^{2+} , визначені методом найменших квадратів [29] за пороговими ділянками їхнього відносного перерізу йонізації (див. рис. 8). Їх ми порівнюємо з даними інших робіт. Слід наголосити, що представлені дані за енергіями появи та потенціалу йонізації належать до минулого сторіччя, окрім даних з роботи [20].

Порівнюючи наші дані з результатами інших авторів, наголосимо на доброму збігу значень енергій появи і йонізації утворення молекулярних та атомарних йонів телуру з базою даних NIST [18]. Що стосується інших робіт, то вони суттєво відрізняються, особливо для Te^{2+} . Можливо, що в нашій роботі і в [46] на визначення енергії утворення двократного йона атома телуру впливав процес дисоціативної йонізації якоїсь молекули телуру, що призводить до завищених значень енергії йонізації. Таким чином, аналізуючи результати, представлені в табл. 6, можна зробити висновок, що найповнішу інформацію про йони телуру подано саме в нашій роботі.

3.4. Енергетичні залежності утворення двозарядних йонів

Ми вперше в парах халькогенів виявили появу двозарядних йонів S_2^{2+} , S^{2+} , Se^{2+} і Te^{2+} та виміряли енергетичні залежності їх утворення електронним ударом в інтервалі енергій 10–70 eV. На рис. 9 показано порогові ділянки цих залежностей, за якими методом найменших квадратів [29] визначено

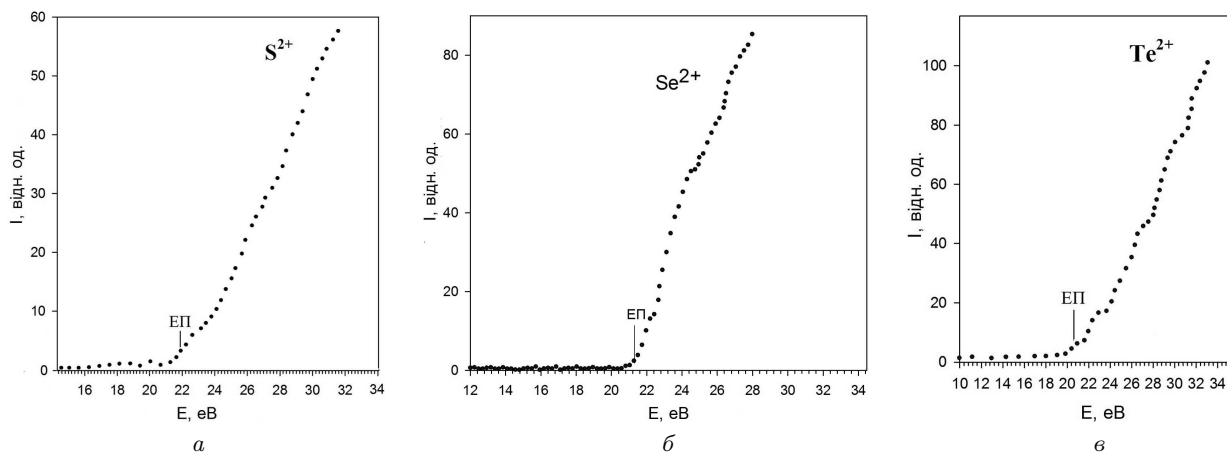


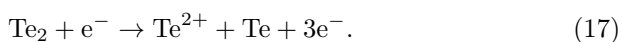
Рис. 9. Енергетичні залежності утворення двозарядних йонів сірки, селену і телуру (ЕП – енергії появи)

Таблиця 6. Порівняння енергій появи і йонізації деяких атомарних та молекулярних йонів телуру

| Іон | Енергія появи (E_{AP}), eV | | | | | Енергія йонізації (E_{IP}), eV | | | | | |
|------------------------------|--------------------------------|------|-------|------------|-----------|------------------------------------|-----------|-----------|------|-------|--------------|
| | Наші дані | [46] | [20] | [18] | [51] | Наші дані | [52] | [18] | [46] | [56] | [38] |
| Te ⁺ | 10,9 ± 0,25 | – | 12,20 | 10,8 ± 0,5 | 8,8 ± 0,2 | 8,8 ± 0,25 | 9,5 ± 1,0 | 8,9 | 8,96 | 9,009 | – |
| Te ₂ ⁺ | 9,2 ± 0,25 | 8,26 | 9,00 | – | 9,0 ± 0,2 | 8,3 ± 0,25 | 8,4 ± 0,6 | 8,3 ± 0,2 | – | – | 11,71 ± 0,01 |
| Te ₃ ⁺ | – | – | – | – | – | 8,1 ± 0,25 | 8,2 ± 0,6 | 9,3 | – | – | – |
| Te ²⁺ | – | – | – | – | – | 20,6 ± 0,25 | – | – | 27,3 | 18,6 | – |

енергії появи йонів S²⁺, Se²⁺ і Te²⁺, що були представлені в таблицях 4–6.

На прикладі двозарядного йона Te²⁺ наведемо найбільш ймовірні схеми утворення двозарядних йонів. Їх виникнення може відбуватися за такими процесами прямої та дисоціативної двоелектронної йонізації



Роль реакції (17) може бути найбільша, оскільки, як показано вище, двоатомні молекули мають максимальний вміст в газовій фазі за наших експериментальних умов (див. рис. 3).

Загальною характерною особливістю кривих, представлених на рис. 9, є поволі стрімке зростання ефективного перерізу для сірки і селену від порогу до 28 eV і повільніше – для телуру. Разом з тим на енергетичних залежностях спостерігається декілька особливостей у вигляді зла-

мів, які найбільш чітко проявляються у випадку селену і телуру. Можливим поясненням появи цих особливостей поблизу енергій 22, 25 і 27 eV є включення нових процесів прямої і дисоціативної йонізації, в результаті яких збільшується кількість утворених йонів, а також внаслідок збудження певних енергетичних рівнів йонів. Наприклад, для двозарядного йона селену злами можна з певністю ідентифікувати завдяки врахуванню збудження атомарних і йонних енергетичних рівнів, які розташовані в цій області енергій [44].

Таким чином, аналізуючи результати з дослідження енергетичних залежностей та наведених в таблицях 4–6 даних з енергій йонізації і появи позитивних йонів халькогенів при їхній взаємодії з електронами бачимо, що найбільш повну інформацію про процеси утворення атомарних і молекулярних йонів представлено в наших дослідженнях. Особливу увагу слід звернути на виявлені нами в парах халькогенів двозарядні йони S²⁺, Se²⁺

і Te^{2+} , для яких вперше електронним ударом виміряно енергетичні залежності їхнього утворення і визначено потенціали йонізації.

3.5. Енергетичні залежності утворення негативних йонів

Відомо [54], що утворення негативних йонів відбувається шляхом захоплення електрона атомом або молекулою. Характерною рисою цього процесу, який відбувається в області низьких енергій бомбувальних електронів (0–10 eV), є захоплення електрона в потенційну яму певного стану атома або молекули. При цьому основними механізмами утворення негативного йону є:

- радіаційне захоплення вільного електрона нейтральним атомом



- захоплення електрона із збудженням молекулярного йона



- дисоціативне захоплення вільного електрона

$$AB + e^- \rightarrow A + B^- \quad \text{або} \quad AB + e^- \rightarrow A^- + B, \quad (20)$$

- біполярна йонізація

$$AB + e^- \rightarrow A^- + B^+ + e^-. \quad (21)$$

Утворення негативного йона є резонансним процесом, що відбувається в результаті утворення квазістаціонарного стану з часом життя більшим, ніж час, за який бомбувальний електрон пройде відстань порядку атомних чи молекулярних розмірів. Розділяють два типи резонансів: резонанси, що лежать нижче родоначального стану атома або молекули (резонанси Фешбаха) [55]; резонанси, що розташовані вище родоначального стану атома або молекули (резонанси форми) [56]. Для резонансів першого типу розпад у родоначальний стан є енергетично забороненим, а розпад у інші стани пов'язаний зі зміною конфігурації атома чи молекули. Резонанси Фешбаха мають відносно великий час життя, $\sim 10^{-10}$ с, внаслідок достатньо сильної взаємодії між бомбувальним електроном і збудженим станом атома чи молекули.

Резонанси форми лежать вище родоначального стану атома чи молекули, тому для захоплення

електрона потенціал його взаємодії з атомом чи молекулою повинен мати певну форму. У цьому випадку бомбувальний електрон захоплюється потенційною ямою, обмеженою бар'єром, який формується відцентровим відштовхувальним потенціалом. Резонанси форми характеризуються коротким часом життя, 10^{-15} с, за рахунок слабкої взаємодії між електроном і атомом чи молекулою.

Треба зауважити, що існує мало робіт з вивчення утворення негативних йонів атомів та молекул сірки і селену шляхом захоплення електронів. Так, в [57] експериментально показано, що під час взаємодії електронів з парами сірки в діапазоні енергії 0–11 eV та за температури 388 K з найбільшою імовірністю утворюються йони S_2^- , S_3^- , S_4^- і S_5^- . Щодо селену не знайдено жодної роботи із вивчення утворення негативних йонів в його парах електронним ударом, однак є мас-спектри, отримані для негативних йонів молекул селену, утворених фотонами та лазерною абляцією (laser ablation) [58, 59].

В нашій роботі дослідження цих процесів утворення негативних йонів виконано на установці (рис. 2) з використанням гіпоциклоїдального електронного спектрометра, який здатний формувати струмінь електронів з високою моноенергетичністю, що є важливою вимогою для прецизійного вивчення процесів формування негативних йонів. Суттєвою перевагою цього спектрометра є те, що він дає змогу вимірювати як позитивні, так і негативні йони в одному експерименті за однакових експериментальних умов. У випадку реєстрування позитивних йонів на детектор йонів подається від'ємний потенціал (див. рис. 2), а для негативних йонів – позитивний. Для перешкоди попадання розсіяних електронів та запобігання проникнення потенціалу в область взаємодії електронів з атомами (молекулами) перед детектором йонів розташована сітка, на яку подається невеликий позитивний потенціал.

3.5.1. Сірка

На рис. 10, а представлено енергетичну залежність повного перерізу утворення негативних йонів в парах сірки в діапазоні енергії електронів від 0 до 10 eV і за температури випаровування сірки 400 K. Крок сканування енергії електронів становив 0,05 eV, струм електронного струменя – 200 nA, а моноенергетичність електронів склада-

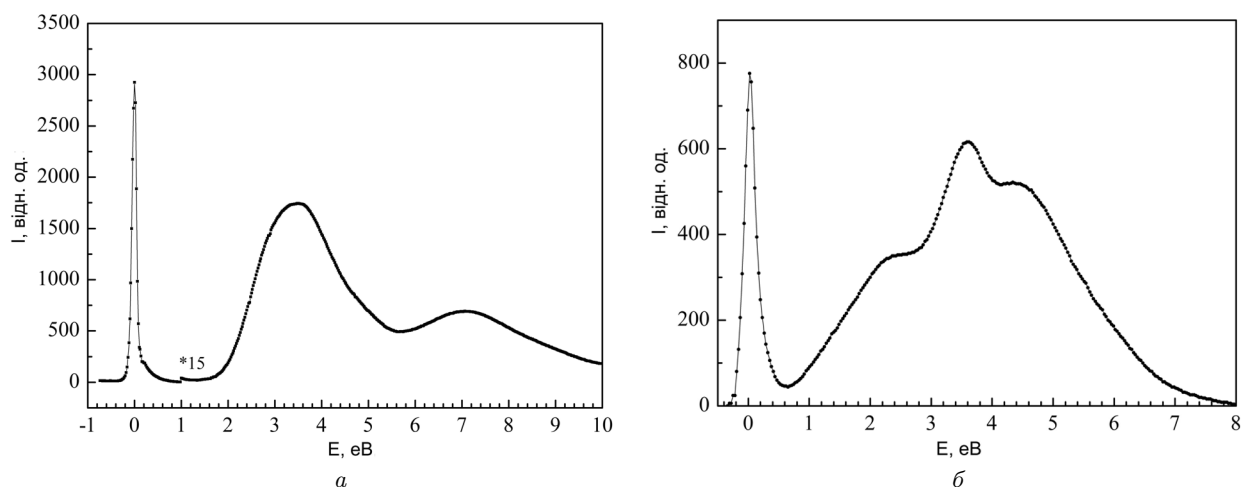


Рис. 10. Енергетичні залежності утворення негативних йонів сірки (а) та селену (б)

ла 0,15–0,2 еВ. Як видно з рис. 10, а, на енергетичній залежності спостерігаються три максимуми за енергій 0,1, ~3,5 і 7,1 еВ. Перший гострий максимум (резонанс) в області майже нульових енергій має інтенсивність на два порядки більшу за інші, а його енергетична ширина становить ~0,15 еВ і практично співпадає з монокінетичністю електронів. Форма та ширина першого максимуму є доказом резонансного захоплення повільних електронів атомами та молекулами сірки S_n ($n = 1-8$), серед яких молекула S_2 має найбільшу концентрацію в парах сірки за умови заданої температури. Підтвердженням цього є результати роботи [57], в якій вивчено утворення негативного йона атома сірки в процесі дисоціативного захоплення електрона молекулою S_2 і показано, що негативні йони атома сірки ефективно утворюються у перебігу дисоціації молекули S_2 за енергій 2,4 еВ і 4,55 еВ внаслідок захоплення електронів.

Аби виявити причини виникнення резонансів на енергетичних залежностях утворення негативних йонів сірки, досліджено кутовий розподіл від'ємних йонів S^- . З'ясувалось, що йони, які з'являються за енергій 2,4 еВ, утворюються в результаті резонансу форми стану $^4\Sigma_u^-$ молекули S_2^- , а йони за енергій 4,55 еВ – резонансу Фешбаха стану $^2\Pi_u$.

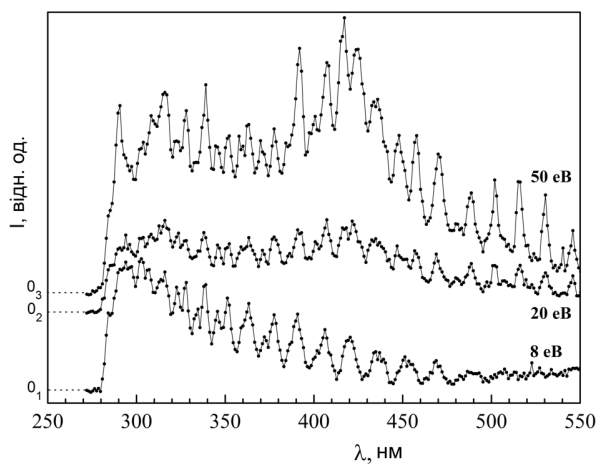
Треба сказати, що наведені в роботі [57] енергетичні залежності утворення йонів S^- і S_3^- за формою та енергетичними положеннями особливостей співпадають з нашими результатами (див. рис. 10, а). З іншого боку, виявилось, що найбільший внесок у повний переріз дають йони молекул,

оскільки складають S_2^- – 13,2%, S_3^- – 49,8%, S_4^- – 24,3% і S_5^- – 7,8%, а сумарний внесок всіх інших йонів – ~5%.

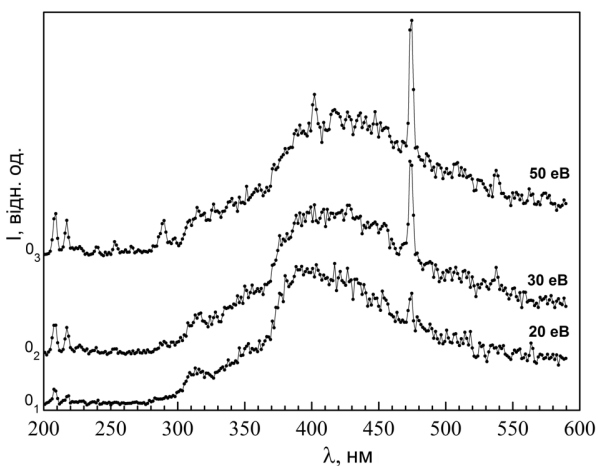
3.5.1. Селен

На рис. 10, б представлено енергетичну залежність утворення негативних йонів в парах селену в діапазоні енергій електронів від 0 до 8 еВ і за температури випаровування селену 430 К. Крок сканування енергій електронів становив 0,05 еВ. Моноенергетичність електронів складала 0,15–0,2 еВ, коли величина струму електронів – 200 нА. Як видно, на відміну від сірки, на одержаній кривій проявляються чотири особливості у формі максимумів за енергій 0 еВ, 2,1 еВ, 3,5 еВ і 4,3 еВ. Перший максимум, як і у випадку сірки, можна пов'язати з утворенням йонів внаслідок резонансного захоплення електронів низької енергії. На відміну від сірки наступні максимуми мають такий самий порядок інтенсивності, як перший максимум. Це свідчить про велику ймовірність утворення негативних йонів за відносно високих енергій. Роботи, в яких вивчалось утворення негативних йонів селену в його парах електронним ударом, відсутні. Правда, в [40, 59] досліджено мас-спектри негативних йонів парів селену з використанням лазера – методом лазерної абляції. У цих мас-спектрах спостерігаються негативні йони атома і молекул селену Se_n^- ($n = 2-8$).

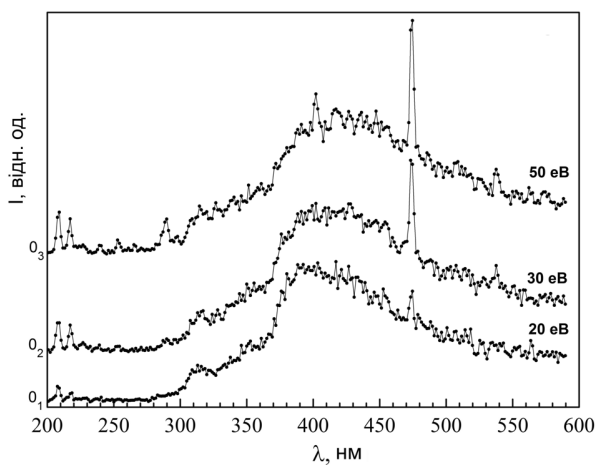
Таким чином, можна припустити, що, як і у випадку сірки, в основному йони Se_n^- ($n = 2-8$) молекул селену утворюються за енергій 0 еВ, 3,5 еВ і



a



б



в

Рис. 11. Спектри випромінювання сірки (а), селену (б) та телуру (в) за різних енергій електронів

4,3 eV. А за енергії 2,1 eV найбільш ймовірно утворюються негативні йони атома селену в результаті дисоціативного захоплення електронів молекулами Se_2 .

3.6. Процеси збудження, оптичні функції збудження

Відомо, що процеси збудження атомів і молекул є найефективнішими в області малих енергій бомбувальних електронів. У процесі взаємодії можуть збуджуватися і молекулярні стани досліджуваної речовини, і нейтральні атоми в результаті прямого або дисоціативного збудження та утворення збуджених йонів. Як ми показали, в парах халькогенів у досить широкому температурному діапазоні в достатньо великій кількості присутні як атоми відповідних елементів, так і дво- та багатоатомні молекули, тому було цікаво вивчити спектри їх випромінювання і простежити динаміку утворення складників таких молекул.

3.6.1. Спектри випромінювання

Найефективнішим способом вивчення цих процесів є спектроскопічний метод, за допомоги якого, завдяки високій енергетичній роздільній здатності, з'явилась можливість виявляти як збуджені стани молекул, так і збуджені стани атомів і йонів, що утворюються в результаті дисоціації дво- і багатоатомних молекул [60].

Ми дослідили спектри випромінювання парів сірки, селену і телуру в діапазоні 200–600 нм в процесі їхнього збудження електронами фіксованої енергії (8, 20, 30, 50 eV). Умови експериментів практично співпадали з умовами, за яких вивчалися мас-спектри, температура випаровування парів підтримувалась сталою (з точністю ± 3 К) біля 330 К, 450 К і 570 К для сірки, селену та телуру відповідно. Струм збуджувальних електронів складав 15–30 мкА, водночас монокінетичність була не менша як $\Delta E_{1/2} = 0,3$ eV, а роздільна здатність спектрометра складала $\Delta \lambda = \pm 2$ нм.

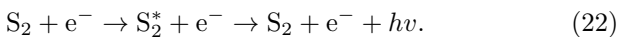
На рис. 11 наведено наші оптичні спектри випромінювання сірки, селену та телуру електронним ударом. Як бачимо, вони досить складні – за низьких енергій електронів переважно спостерігаємо широкі смуги, що з більшанням енергії збуджувальних електронів ускладнюються, та на них з'являється ряд дискретних ліній. Розглянемо детальніше ці спектри. Наприклад, за енергії еле-

ктронів 8 еВ в спектрі сірки немає жодної лінії, яку можна було б віднести до збудження енергетичних рівнів атома сірки, тому можна констатувати, що цей спектр пов'язаний зі збудженням молекул сірки.

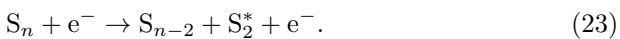
Як показано в попередньому розділі, мас-спектр сірки за умови заданих температур в основному складається з молекул S_2 , тому можна припустити з великою ймовірністю, що даний спектр зумовлений збудженням двоатомних молекул сірки. Крім того, ймовірність збудження молекул S_2 значно вища за ймовірність збуджень інших складників пари ($S_{3...8}$). Зазначимо також, що отриманий нами спектр має структуру і форму, дуже схожу на спектр S_2 , отриманий в роботі [64]. Виявлені авторами цієї роботи молекулярні смуги були ідентифіковані як збудження електронно-коливних рівнів стану $V^3 \sum_n^-$ молекул S_2 з дальшим переходом до коливних рівнів стану $X^3 \sum_\Sigma^-$. Довжини хвиль виявлених нами ліній співпадають з даними [52]. Тому можна вважати, що спектр сірки за $E = 8$ еВ переважно пов'язаний із збудженням $V^3 \sum_n^-$ - стану молекули S_2 .

Далі бачимо, що спектри випромінювання сірки за енергій 20 еВ і 50 еВ (рис. 11, а) суттєво ускладнюються: на них з'являються чіткіші лінії і більшає коливна структура. Проведений аналіз цих ліній показав, що більшість ліній однозначно можна ототожнити зі збудженням ліній йона сірки S^{+*} . Тому ми можемо констатувати, що в процесі взаємодії електронів з парами сірки мають місце такі елементарні процеси:

- Утворення збуджених молекул S_2^* з дальшими випромінювальними переходами в основні стани:



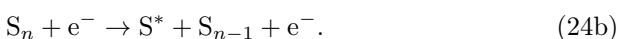
- Утворення збуджених молекулярних йонів S_2^+ в результаті розпаду багатоатомних складових:



Дисоціативне збудження атомів сірки:



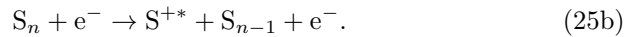
або



Дисоціативне збудження йонів сірки:



або



Виходячи з аналізу запропонованих елементарних процесів (22)–(25), ми з отриманих оптичних спектрів (рис. 11) ідентифікували 26 ліній йона сірки, що їх наведено в табл. 7. Варто зауважити, що наведені дані показують практичну відсутність ліній атома сірки. Скоріше за все, це пов'язано з

Таблиця 7. Спектроскопічна ідентифікація ліній йона сірки, що спостерігаються в спектрі випромінювання її парів за енергії електронів 50 еВ

| Наші дані λ , нм | Дані [48] λ , нм | Енергія верхнього рівня [28], еВ | Переходи |
|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 290,4 | 288,6 | 19,36 | $3s^2 3p^2(^1D)4s-3s^2 3p^2(^1S)4p$ |
| 315,6 | 314,7 | 21,3 | $3s^2 3p^2(^1D)3d-3s^2 3p^2(^1D_2)4f$ |
| 322,4 | 321,4 | 20,05 | $3s^2 3p^2(^3P)4p-3s^2 3p^2(^1D)5s$ |
| 327,4 | 328,6 | 19,99 | $3s^2 3p^2(^3P)3d-3s^2 3p^2(^3P_2)4f$ |
| 339,2 | 339,7 | 19,87 | $3s^2 3p^2(^3P)3d-3s^2 3p^2(^3P_1)4f$ |
| 345,8 | 346,6 | 19,78 | $3s^2 3p^2(^3P)4p-3s^2 3p^2(^3P)4d$ |
| 351,7 | 352,7 | 21,37 | $3s^2 3p^2(^1D)3d-3s^2 3p^2(^1D_2)4f$ |
| 359,3 | 358,4 | 19,99 | $3s^2 3p^2(^3P)3d-3s^2 3p^2(^3P_2)4f$ |
| 362,7 | 362,6 | 20 | $3s^2 3p^2(^3P)3d-3s^2 3p^2(^3P_2)4f$ |
| 370 | 370,8 | 19,54 | $3s^2 3p^2(^3P)3d-3s^2 3p^2(^3P)5p$ |
| 377,8 | 378,1 | 19,87 | $3s^2 3p^2(^3P)3d-3s^2 3p^2(^3P_1)4f$ |
| 392 | 393,4 | 19,42 | $3s^2 3p^2(^3P)4p-3s^2 3p^2(^3P)4d$ |
| 400,5 | 400,5 | 18,99 | $3s^2 3p^2(^3P)4p-3s^2 3p^2(^3P)4d$ |
| 407,2 | 406,6 | 16,2 | $3s^2 3p^2(^3P)3d-3s^2 3p^2(^3P)4p$ |
| 416,4 | 415,3 | 18,88 | $3s^2 3p^2(^3P)4p-3s^2 3p^2(^3P)4d$ |
| 424,8 | 425,1 | 20,36 | $3s^2 3p^2(^1D)4p-3s^2 3p^2(^1D)4d$ |
| 434,9 | 434,4 | 18,72 | $3s^2 3p^2(^3P)4p-3s^2 3p^2(^3P)5s$ |
| 448,3 | 446,5 | 18,72 | $3s^2 3p^2(^1D)3d-3s^2 3p^2(^3P_2)4f$ |
| 457,6 | 456,3 | 19,89 | $3s^2 3p^2(^1D)3d-3s^2 3p^2(^3P_1)4f$ |
| 470,2 | 470,2 | 18,83 | $3s^2 3p^2(^3P)4p-3s^2 3p^2(^3P)5s$ |
| 481 | 480,5 | 16,2 | $3s^2 3p^2(^3P)4s-3s^2 3p^2(^3P)4p$ |
| 488,6 | 488,5 | 16,54 | $3s^2 3p^2(^3P)4p-3s^2 3p^2(^3P)5s$ |
| 502,1 | 502,8 | 15,56 | $3s^2 3p^2(^3P)3d-3s^2 3p^2(^3P)4p$ |
| 515,5 | 514,4 | 15,56 | $3s^2 3p^2(^3P)3d-3s^2 3p^2(^3P)4p$ |
| 540,7 | 540,2 | 18,83 | $3s^2 3p^2(^3P)4p-3s^2 3p^2(^3P)5s$ |
| 545,7 | 545,5 | 15,94 | $3s^2 3p^2(^3P)4s-3s^2 3p^2(^3P)4p$ |

Таблиця 8. Спектроскопічна ідентифікація ліній йона селену, що спостерігаються в спектрі випромінювання його парів за енергії електронів 50 еВ

| Наші дані λ, нм | Дані [52] λ, нм | Енергія верхнього рівня [54], еВ | Переходи |
|--------------------|--------------------|-------------------------------------|---|
| 288,9 | 288,8 | 15 | ? |
| 297,9 | 296,3 | 14,8 | $4P_{11/2} - 4S_{11/2}$ |
| 314,4 | 314,1 | 14,6 | $4s4p^4 4P_{11/2} - 4s^2 4p^2 ({}^3P) 5p^2 S_{1/2}$ |
| 360,6 | 361,1 | 15,9 | ? |
| 402 | 401,9 | 17,5 | $4s^2 4p^2 ({}^3P) 5p^4 D_{21/2} - 6s^2 P_{11/2}$ |
| 416,5 | 416,6 | 14,2 | ? |
| 455,7 | 455,3 | 17,8 | ? |
| 562 | 562,3 | 14 | $4s^2 4p^2 ({}^3P) 5s^4 P_{1/2} - 4s^2 4p^2 ({}^3P) 5p^4 P_{1/2}$ |
| 574 | 574,7 | 14,4 | $4s^2 4p^2 ({}^3P) 5s^4 P_{21/2} - 4D_{21/2}$ |

Таблиця 9. Спектроскопічна ідентифікація ліній атома телуру, що спостерігаються в спектрі випромінювання за енергії електронів 50 еВ

| λ, нм | Енергія верхнього рівня, еВ | Переходи |
|-------|--------------------------------|---|
| 214,2 | 5,72 | $5s^2 5p^4 3p_2 - 5s^2 5p^3 6s^3 S_1^0$ |
| 225,9 | 5,49 | $5s^2 5p^4 3p_2 - 5s^2 5p^3 6s^5 S_1$ |
| 238,6 | 5,78 | $5s^2 5p^4 3p_1 - 5s^2 5p^3 S_1^0$ |
| 253,0 | 5,49 | $5s^2 5p^4 3p_1 - 5s^2 5p^3 6s^5 S_2$ |
| 289,5 | 15,22 | – |
| 305,3 | 12,08 | – |
| 335,2 | 15,20 | – |

тим, що найінтенсивніші атомарні лінії сірки розташовані у ВУФ спектральній області, тобто нижче 200 нм.

На відміну від сірки, на спектрах селену (рис. 11, б) спостерігається суцільна смуга в області 300–550 нм, яку можна розділити на дві смуги з максимумами в 310–320 нм і 400–420 нм. Як показано вище, за умовами наших досліджень ($T = 440 \pm 5$ K), в парах селену в найбільшій кількості наявні молекули Se_2 . Тому також можна вважати, що суцільні молекулярні смуги в основному утворюються в результаті збудження електронно-коливних станів молекули Se_2 . Найімовірніше збуджуються електронно-коливні рівні $V^3\Sigma_4^-$ – стану Se_2 , які, подібно до сірки, збуджуються дуже ефективно серед усіх низькорозташованих станів.

Несхожість спектрів селену і сірки, де чітко розділяються коливні стани, пов'язана з накладанням смуг від збудження різних станів молекули Se_2 , а також збудженням молекул Se_n з числом атомів селену $n > 2$ та значно меншою відстанню між коливними рівнями. Недостатня роздільна здатність нашого спектрального приладу також може бути причиною відмінності спектрів. У спектрі селену присутні атомарні та йонні лінії, з яких ми ідентифікували 4 лінії атома Se і декілька йонних ліній (див. табл. 8).

Що стосується спектра телуру, то, як бачимо з рис. 11, в, картина подібна до спектрів S і Se, але в цьому випадку за $E = 15$ еВ в УФ області чітко виділяються атомарні лінії телуру, а за $E = 50$ еВ з'являються лінії йона Te^{+*} (також див. табл. 9).

Таким чином можна констатувати, що під час проходження електронів через пари сірки, селену і телуру відбуваються процеси збуджування молекул, дисоціативне збуджування і йонізація молекул і атомів. Тут варто зауважити, що ймовірність утворення збуджених атомних станів значно нижча за ймовірність утворення йонних атомарних станів. Саме за енергій електронів 30–50 еВ у спектрах виявлено найбільшу кількість йонних ліній сірки, селену та телуру (див. табл. 9).

3.6.1. Оптичні функції збудження (ОФЗ)

Перейдемо до розгляду енергетичних залежностей збудження молекулярних смуг і спектральних ліній. Як бачимо, із представлених на рис. 12 оптичних функцій збудження (ОФЗ) молекуляр-

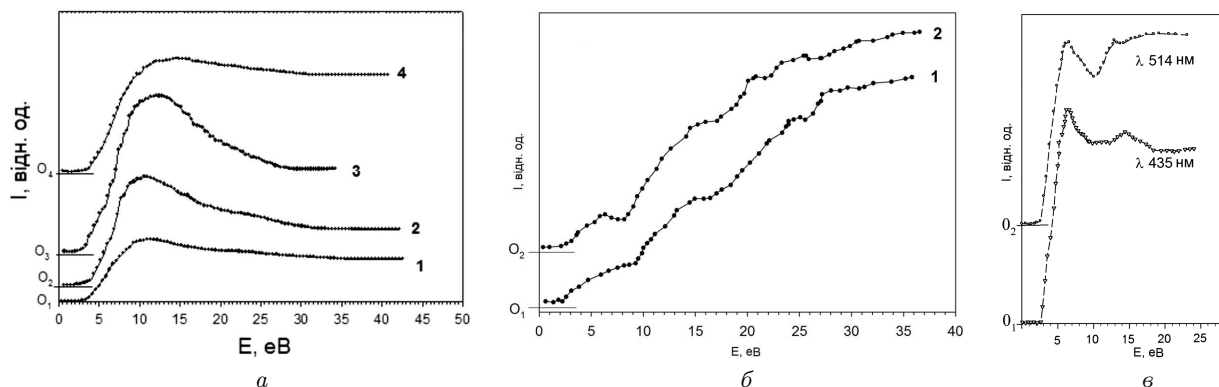


Рис. 12. Оптичні функції збудження молекулярних емісій молекул сірки (а): 1 – 282.9 нм, 2 – 290 нм, 3 – 293 нм, 4 – 336.9 нм; селену (б): 1 – 473.1/473.9/474.2 нм, 2 – 536.5/537.0/536.4 нм та телуру (в): 1 – 435 нм, 2 – 514 нм

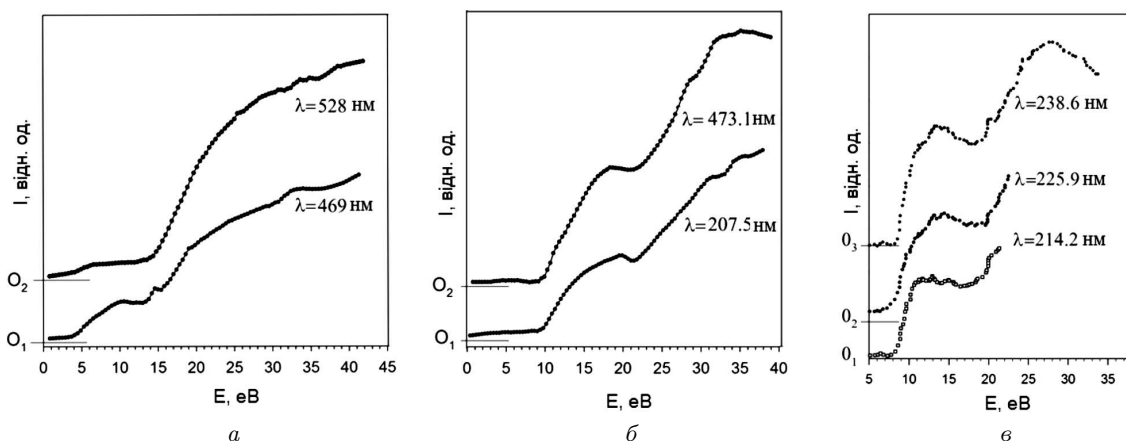


Рис. 13. Оптичні функції збудження спектральних ліній атомів сірки (а), селену (б) та телуру (в)

них емісій сірки, селену і телуру, відповідно, мають чіткий поріг збудження за енергій 2,5–4 еВ, стрімке зростання перерізів збудження до енергій 5–6 еВ, де спостерігаються особливості у вигляді зламів або слабо виражених максимумів і подальше зростання до 7–10 еВ, далі невеликий спад із подальшим незначним зростанням та широким максимумом за 15–20 еВ. Зауважимо, що в межах однієї широкої смуги випромінювання, пороги збудження окремих ліній зміщуються у бік більших енергій під час переходу до короткохвильової області спектру (див рис. 12, а). Це свідчить про те, що тоді відбуваються переходи з більш високого коливного рівня відповідної молекули. З іншого боку, вузькі біляпорогові особливості на ОФЗ (злами, максимуми) на рис. 12, а і рис. 12, б свідчать про те, що збудження вихідних молекулярних рівнів відбувається через резонансне утворення і роз-

пад короткодійних станів негативних молекулярних йонів.

Розглянемо ОФЗ атомарних ліній досліджуванних елементів. На рис. 13 наведено ОФЗ атомарних спектральних ліній: сірки, селену та телуру. Ми визначили енергетичні пороги збудження цих ліній, які дорівнюють: 8,2 еВ, 9,2 еВ і 13,5 еВ відповідно для Te, Se і S. Як видно, ОФЗ цих спектральних ліній мають схожий характер: чіткі пороги збудження, значне зростання перерізу збудження біля порогу з максимумами в околі 13–15 еВ відповідно для селену і телуру.

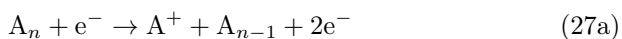
Зазначимо, що знайдені нами пороги збудження атомарних ліній зміщені від спектроскопічних енергій збудження молекулярних ліній на 4,4 еВ для сірки, 4,2 еВ для селену та 2,7 еВ для телуру, відповідно. Таке зміщення є підтвердженням того, що збудження цих атомів електронами відбува-

ється не прямими зіткненнями з досліджуваними елементами, а з відповідними молекулами S_2 , Se_2 та Te_2 . Зміщення порогів збудження цих ліній як раз дорівнює енергії дисоціації молекул, тобто збудження відбувається за схемою



Значимо також, що виміряні нами порогові збудження інших атомарних ліній халькогенів також зміщені на величину енергії дисоціації відповідних молекул.

Із вищенаведених даних виникає суперечність у тому, що в мас-спектрах спостерігаються атомарні йони, і поріг їх появи співпадає із спектроскопічними даними [53], а в оптичних спектрах не спостерігаються спектральні лінії збуджених йонів M^{+*} . Очевидно це пов'язано з тим, що мас-спектроскопічний метод набагато чутливіший, ніж оптичний метод. З іншого боку, можливо енергія зв'язку атомів в молекулах S_n , Se_n і Te_n за умови $n \geq 2$ дуже мала, і зареєструвати зміну порогу реакцій дуже важко, тобто реакція йонізації відбувається за такою схемою:



або



Таким чином, вищевисловлене твердження підтверджує те, що у газовій фазі сірки, селену та телуру в значній кількості містяться двоатомні молекули. Збудження атомів цих елементів відбувається за вищенаведеною схемою (27a), а наявність ряду особливостей у вигляді максимумів та переломів на ОФЗ спектральних ліній атомів сірки, селену та телуру свідчить про наявність додаткових механізмів збудження, якими можуть бути резонансні явища, каскадні переходи з розташованих вище рівнів, а також утворення і розпад високозбуджених молекулярних йонних станів. Низькі порогові збудження молекулярних емісій селену $\lambda = 383$ нм і телуру $\lambda = 430$ нм, що дорівнюють 3,2 і 2,9 еВ, відповідно, свідчать про збудження переходів між нульовим електронно-коливним рівнем основного стану молекул Se_2 , Te_2 і першим збудженим електронно-коливним рівнем основного стану цих молекул.

4. Теоретичні дослідження характеристик структури молекул халькогенів та енергій появи йонних фрагментів

4.1. Загальні положення

Енергія появи (далі E_{AP}) атомарного або молекулярного йона в процесі дисоціативної йонізації молекули дорівнює енергії, яка необхідна для його виходу з нейтральної молекули (див. [67–75]). Мінімальною буде та енергія E_{AP} , за якої кінцеві продукти – атоми, молекулярні фрагменти, а також їхні йони – перебувають в основному стані і мають нульові кінетичні енергії. Реакція дисоціативної йонізації відбувається на порозі двох складних процесів – автойонізації та дисоціації. Одночасний ефективний перебіг цих процесів можливий за умови сильної взаємодії електронного та атомного, в основному коливного, типів руху в збудженій молекулі. Така взаємодія є особливо важливою у тих випадках, коли в результаті реакції відривається велике число атомарних продуктів.

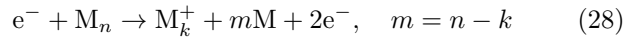
Перебіг хімічних реакцій характеризується таким важливим енергетичним поняттям як внутрішня енергія, тобто повна енергія міжчастинкової взаємодії у тих квантових системах, які беруть участь в реакціях, процесах. В атомах та молекулах в різних квантових станах основу внутрішньої енергії складає взаємодія між електронами та між атомами, з яких складаються такі системи. Також у молекулах наявні складні типи руху атомів і молекули в цілому – коливний та обертальний – призводять до певного внеску в їхню повну енергію. З поняттям внутрішньої енергії тісно пов'язана така величина як ентальпія. Ентальпія молекулярної системи визначається як сума внутрішньої енергії (повна енергія системи за температури 0 К) та термічної енергії, яка визначається в основному коливною та обертальною енергіями молекули за заданої температури. Різниця ентальпій початкових та кінцевих продуктів хімічних реакцій називається стандартною ентальпією реакції [76]. Ця величина може бути від'ємною або додатною і характеризує всю виділену або поглинену енергію (теплову) у перебігу певної реакції. Поняття “ентальпія” використовується також для характеристики процесів дисоціативної йонізації молекул електронним ударом.

При вимірюванні E_{AP} бажано визначати стан всіх продуктів реакції. Реєстрація лише власне йона молекулярного фрагмента уможливило знайти енергію появи, яка, в цілому, може визначатися станами кінцевих продуктів, утворених у найбільш ймовірних процесах. Зазначимо, що кінцеві атомарні і молекулярні продукти у процесі дисоціативної йонізації можуть перебувати в збуджених станах, утворювати зв'язані стани з частинками, наприклад, стани негативних йонів. Утворення негативних йонів є суто пороговим процесом і може бути ефективним, коли атоми або молекули мають велику величину енергії спорідненості до електрона. Електронне збудження продуктів реакції призводить до збільшення E_{AP} , а зв'язування (асоціація) атомів і молекул та захоплення електрона в кінцевих станах – до зменшення її величини.

Цікавим процесом у перебігу дисоціативної йонізації є утворення двозарядних атомарних та молекулярних йонів. Якщо атомарні йони будь-якого ступеня кратності є стабільними, то двозарядні та багатозарядні молекулярні йони можуть бути нестабільними, нестійкими. Такі молекулярні йони зазнають кулонівського розвалу завдяки так званому “кулонівському вибуху”. Спостереження двозарядних йонних фрагментів дає певний виклик експериментальним методикам та теоретичним розрахункам. Урахування кінцевих станів продуктів процесу дисоціативної йонізації та їхніх кінетичних енергій є важливою загальною задачею теоретичного і експериментального визначення енергій появи. Наприклад, в задачі непружного зіткнення швидких йонів з молекулами, яке призводить до утворення багатозарядних молекулярних йонів з їхнім дальшим кулонівським розвалом, а також в процесах взаємодії йонів H^+ , He^+ , N^+ (з енергіями 1 і 2 MeV) з молекулами води, етану C_2H_6 [77–79]. Знаходження сумарної виділеної кінетичної енергії фрагментів у цій задачі є важливою складовою мікроскопічного аналізу динаміки проходження різноманітних реакцій процесу дисоціативної йонізації.

Зупинимося на аналізові перебігу процесів дисоціативної йонізації електронним ударом з такими гомоатомними молекулярними мішенями як сірка (S_n , $n = 2-8$), селен (Se_n , $n = 2-8$), телур (Te_n , $n = 2-8$). Застосовуючи теоретичні *ab initio* методи дослідження структури молекул, розраховуватимемо енергії появи йонних фрагментів.

Енергію появи E_{AP} йонного фрагмента M_k^+ з гомоатомної молекули M_n , що містить n атомів, в реакції



можна представити та розрахувати за формулами [72, 73, 75]

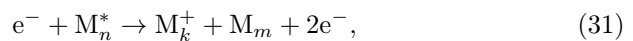
$$E_{AP} \left[\frac{M_k^+ - mM}{M_n} \right] = E_t(M_k^+) + mE_t(M) - E_t(M_n) \quad (29)$$

або

$$E_{AP} \left[\frac{M_k^+ - mM}{M_n} \right] = D \left[\frac{M_k - mM}{M_n} \right] + I(M_k). \quad (30)$$

Тут величини E_t , D та I – повні енергії основних станів відповідної молекули та атома, енергії дисоціації та йонізації молекули, відповідно, а n і k – кількість атомів в молекулі. Звідси видно, що у випадку йонізації самої молекули M_n ($k = n$), коли атоми не відриваються $m = 0$, енергія, яку отримала молекула, є мінімальною. Поява, наприклад, однократного атомарного йона M^+ ($k = 1$) може супроводжуватися або відривом $(n - 1)$ атомів M , або утворенням з цих атомів різних молекулярних фрагментів. Перший випадок вимагає найбільшої енергії від налітного електрона, а другий – меншої. При цьому утворенню молекули M_{n-1} відповідатиме найменша енергія появи йона M^+ .

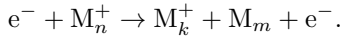
Наявність молекул в газовій фазі за даної температури означає, що вони можуть перебувати в різних збуджених (*) станах (електронне E_{el} , колибне E_{vib} , обертове E_{rot} збудження – $E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$) та навіть в йонізованому (+) стані. До того ж, як зазначено вище, кінцеві продукти – атоми, молекулярні фрагменти та їхні йони мають перебувати в основних станах. Енергія появи E_{AP} фрагмента M_k^+ у випадку реакції



$$E_{AP} \left[\frac{M_k^+ - M_m}{M_n^*} \right] = D \left[\frac{M_k - M_m}{M_n} \right] + I(M_k) - E(M_n^*) = D \left[\frac{M_k^+ - M_m}{M_n^+} \right] + I(M_n^*). \quad (32)$$

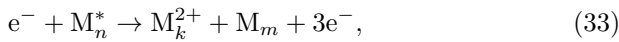
Тут $E(M_n^*)$ – енергія збудження початкової молекули M_n , а $I(M_n^*) = I(M_n) - E(M_n^*)$ – енергія йонізації збудженої молекули M_n^* . Таким чином,

реакції (31) відповідає набір значень енергій появи фрагмента M_k^+ , які пов'язані з певними збудженнями початкової молекули. Якщо енергія збудження $E(M_n^*)$ дорівнює енергії йонізації $I(M_n)$ молекули M_n , $E(M_n^*) = I(M_n)$, тоді енергія появи фрагмента M_k^+ відповідає енергії дисоціації $D[(M_k^+ - M_m)/M_n^+]$ молекулярного йона M_n^+ за такою реакцією

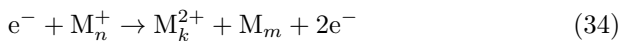


Процесу прямої йонізації відповідає реакція $e^- + M_n^* \rightarrow M_n^+ + 2e^-$ з енергією появи $E_{AP}(M_n^+/M_n^*) = I(M_n^*) = I(M_n) - E(M_n^*)$. Тобто, набір значень енергій появи $E_{AP}[(M_k^+ - M_m)/M_n^*]$ починається з мінімального значення $D[(M_k^+ - M_m)/M_n^+]$ (коли $E(M_n^*) = I(M_n)$) та досягає максимального $D[(M_k^+ - M_m)/M_n^+] + I(M_n) = D[(M_k - M_m)/M_n] + I(M_k)$ (коли $E(M_n^*) = 0$). Зауважимо, що кожному значенню енергії появи $E_{AP}[(M_k^+ - M_m)/M_n^*]$ йонного фрагмента M_k^+ також відповідає, як зазначено вище, свій набір енергій, пов'язаний з утворенням різних нейтральних атомарних або молекулярних фрагментів з атомів молекули M_m . Утворення цих фрагментів характеризується певними величинами енергій дисоціації – найменшої у випадку присутності молекули M_m та найбільшої у випадку дисоціації її на m атомів M .

Утворення двократного йонного фрагмента M_k^{2+} може відбутися у випадку таких реакцій: дисоціативної двократної йонізації збудженої молекули M_n^*



реакції дисоціативної йонізації молекулярного йона



та реакції прямої йонізації збудженої молекули M_k^*



Відповідні енергії появи йона за різними способами будуть для реакції (33) такими:

$$\begin{aligned} E_{AP} \left[\frac{M_k^{2+} - M_m}{M_n^*} \right] &= D \left[\frac{M_k - M_m}{M_n} \right] + \\ &+ I(M_k) + I(M_k^+) - E(M_n^*) = \\ &= D \left[\frac{M_k^{2+} - M_m}{M_n^{2+}} \right] + I(M_n) + I(M_n^+) - E(M_n^*) = \end{aligned}$$

$$= D \left[\frac{M_k^{2+} - M_m}{M_n^+} \right] + I(M_n) - E(M_n^*), \quad (36)$$

для реакції (34)

$$\begin{aligned} E_{AP} \left[\frac{M_k^{2+} - M_m}{M_n^+} \right] &= D \left[\frac{M_k^+ - M_m}{M_n^+} \right] + I(M_k^+) = \\ &= D \left[\frac{M_k^{2+} - M_m}{M_n^{2+}} \right] + I(M_n^+) = D \left[\frac{M_k^{2+} - M_m}{M_n^+} \right] \end{aligned} \quad (37)$$

та для реакції (35) $E_{AP}(M_k^{2+}/M_k^*) = I(M_k) + I(M_k^+) - E(M_k^*)$. Реакції (34) відповідатиме набір значень енергій появи фрагмента M_k^{2+} , що пов'язані з певними збудженнями початкової молекули. Якщо $E(M_n^*) = I(M_n)$, тоді енергію появи фрагмента M_k^{2+} знаходимо з (37).

Тобто, як і у випадку появи однократного йона M_k^+ , набір значень енергій появи $E_{AP}[(M_k^{2+} - M_m)/M_n^*]$ двократного йона M_k^{2+} починається з мінімального значення $D[(M_k^{2+} - M_m)/M_n^+]$ (коли $E(M_n^*) = I(M_n)$) та досягає максимального $D[(M_k^{2+} - M_m)/M_n^+] + I(M_n) = D[(M_k - M_m)/M_n] + I(M_k) + I(M_k^+)$ (коли $E(M_n^*) = 0$). Важливо зауважити, що кожному значенню енергії появи $E_{AP}[(M_k^{2+} - M_m)/M_n^*]$ йонного фрагмента M_k^{2+} відповідає, як зазначено вище, свій набір енергій, пов'язаний з утворенням різних нейтральних атомарних або молекулярних фрагментів типу M_m .

Окрім цього, важливим є кулонівський розвал багатозарядних та навіть двозарядних молекулярних йонів. Такий розвал може відбуватися за різними реакціями (каналами). Деякі з цих процесів потребують енергії для розриву відповідного зв'язку та появи фрагментів. Деякі з цих процесів проходять з виділенням енергії, яка йде на кінетичну енергію розльоту фрагментів. Так, якщо двозарядний молекулярний йон M^{2+} може розпастися за такими каналами утворення пар фрагментів M_1 та M_2 у різних зарядових станах



то їм відповідають наступні баланси енергій

$$\begin{aligned} E[(M_1^+ - M_2^+)/M^{2+}] &= E_t[M^{2+}] - (E_t[M_1^+] + E_t[M_2^+]), \\ E[(M_1^{2+} - M_2)/M^{2+}] &= E_t[M^{2+}] - (E_t[M_1^{2+}] + E_t[M_2]), \\ E[(M_1 - M_2^{2+})/M^{2+}] &= E_t[M^{2+}] - (E_t[M_1] + E_t[M_2^{2+}]). \end{aligned}$$

Зауважимо, що власне кулонівському розвалу відповідає тільки перша реакція у (38). У двох наступних реакціях (38) один з фрагментів – нейтральний, який може бути збудженим в електронні, коливні чи обертові стани.

Використовуючи енергії дисоціації та відповідні потенціали йонізації отримуємо з наведених балансів енергій такі вирази

$$\begin{aligned} E[(M_1^+ - M_2^+)/M^{2+}] &= D[(M_1 - M_2)/M] + \\ &+ I(M_1) + I(M_2) - I(M) - I(M^+), \\ E[(M_1^{2+} - M_2)/M^{2+}] &= D[(M_1 - M_2)/M] + \\ &+ I(M_1) + I(M_1^+) - I(M) - I(M^+), \\ E[(M_1 - M_2^{2+})/M^{2+}] &= D[(M_1 - M_2)/M] + \\ &+ I(M_2) + I(M_2^+) - I(M) - I(M^+). \end{aligned} \quad (39)$$

Якщо у відповідному каналі енергія $E < 0$ – модул повної енергії йона M^{2+} більше за суму модулів повних енергій фрагментів – тоді йон M^{2+} є стабільним відносно розпаду у даному каналі, і ця енергія стає енергією зв'язку E_b йона M^{2+} . Якщо $E > 0$, тоді йон M^{2+} – нестабільний і може розпастися у даному каналі, а фрагменти розлітаються із сумарною кінетичною енергією, що дорівнює $|E|$.

Для визначення повних енергій основних станів молекул, атомів та йонів ми застосували програмний комплекс GAMESS-US [80], на базі ТФГ [81]. Для всіх розрахунків ми використовували суперкомп'ютери з високим рівнем паралелізації (ІЕФ НАНУ, Ужгород та HPC Debrecen, Дебрецен, Угорщина). Розрахунки були проведені двома типами гібридних ОК-функціоналів в наближенні узагальненого градієнта – ВЗLYP і ВЗPW91. Обидва функціонали містять обмінну взаємодію типу ХФ (20%) та типу Слейтера (80%), а кореляційна взаємодія в ВЗLYP описується функціоналом Lee–Yang–Parr (LYP), а в ВЗPW91 – функціоналом Perdew–Wang [82]. У якості базисних функцій у всіх розрахунках ми застосували стандартний набір aug-cc-PVTZ [80].

Повна енергія всіх досліджуваних молекул та йонних фрагментів була визначена у двох станах з найнижчою мультиплетністю, з яких вибрано стан з меншою енергією. Структура молекули M_n була оптимізована за методом квадратичного наближення [83] без урахування впливу молекулярної симетрії. Після отримання рівноважної, опти-

мізованої геометрії молекули M_n ми продовжували розрахунки для визначення енергетичних характеристик йонних фрагментів M_k^+ за адіабатичними переходами. Для обчислення цих характеристик рівноважну геометрію молекулярних та йонних фрагментів визначали за вищеописаним процесом оптимізації. Коливна енергія молекул в розрахунках не була врахована. Важливо зауважити, що розрахунок повних енергій негативних молекулярних йонів, як і у випадку атомарних йонів, потребує належного врахування міжелектронної кореляційної взаємодії. Величина енергії зв'язку електрона в таких системах дуже чутлива до наближень, що їх використовують для врахування цієї взаємодії.

Атоми сірки, селену та телуру можуть утворювати різні структури – від лінійної до кільцевої [84–87]. У випадку молекул, які складаються з кількості n атомів, більшої або рівної 4, ми аналізували тільки такі, які характеризуються кільцевою структурою, тому що вони є стабільнішими (див. [84, 86, 87]).

Наведемо тут роботи [88–90], в яких розраховували енергії появи йонних фрагментів з кластерів сірки і вперше моделювали процес дисоціативної йонізації з цих кластерів методом Монте-Карло. Так, у [88, 89] представлено і проаналізовано розраховані енергії появи фрагментів S_k^+ з кластерів S_n ($k = 1-6$, $k \leq n \leq 8$). У [90] розраховано ймовірності утворення йонних фрагментів з кластера S_6 і порівняно їх з наявними експериментальними даними.

Зауважимо, що з прикладної точки зору важливим є процес потенційного розсіювання електрона на молекулах. Наприклад, у роботах [91–95] (див. посилання там) диференціальні та різні типи інтегральних перерізів цього процесу вивчають в моделі незалежних атомів. У [91] розглянуто пружне розсіювання електрона на атомі та гомоатомних кластерах S_n ($n = 2-4$) сірки. Аналогічно можна розрахувати та дослідити розсіювання електрона на кластерах селену та телуру.

4.2. Характеристики структури молекул халькогенів

4.2.1. Молекули сірки S_n ($n = 2-8$)

Важливість досліджень молекул сірки S_n ($n = 2-8$) та успіхи з вивчення їхньої структури і

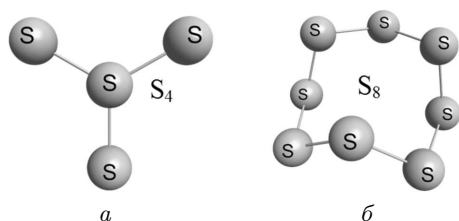


Рис. 14. Рівноважна геометрична структура основних станів молекул S_4 (а) та S_8 (б)

різних процесів взаємодії з електроном розглянуто в [86, 96–100]. Так, у роботах [86, 96] мас-спектрометричними методами експериментально досліджено йонні продукти процесів дисоціативної йонізації, а в [98, 99] – процеси дисоціативного збудження молекул сірки, що утворюються в результаті зіткнень з електронами за низьких енергій. Вивчено кластери сірки у газовій фазі, що мають від двох до восьми атомів. У цих роботах показано, що ефективність дисоціативної йонізації різних молекул сірки S_n електронним ударом стає значною, починаючи з енергій $\sim 9,5$ eV, і це спричиняє появу йонних фрагментів S_k^+ ($k = 1, 2, 3, \dots, n$). У роботі [97] з подробицями експериментально викладено механізми утворення йонних фрагментів та спектри ежектованих електронів у процесах взаємодії фотонів з молекулами сірки. Автори праці [97] провели ретельний теоретичний аналіз структури та стабільності зв'язків цілого ряду кластерів сірки S_n ($n = 2-18$) на базі теорії функціонала густини.

Енергетичні характеристики появи йонних фрагментів ми розраховували як різниці повних енергій релаксованих станів вихідної молекули та кінцевих молекулярних і атомарних фрагментів [88, 90]. Для визначення повних енергій вихідних молекул сірки та їхніх нейтральних і йонних фрагментів ми застосували програмний комплекс GAMESS-US [80] на базі ТФГ та ХФ. У випадку ТФГ використано функціонал V3PW91. Для врахування ефектів електронної кореляції, повні енергії за методом ХФ, що їх ми отримали, були уточнені за теорією збурень Меллера-Плессета (МП) та МП2 [101, 102]. У якості базисних функцій у всіх розрахунках застосовано стандартний набір aug-cc-PVDZ [80].

Для початкової геометричної структури молекул сірки застосовано дані робіт [84, 100]. Повні електронні енергії всіх молекулярних систем були

розраховані після геометричної оптимізації (адіабатичне наближення). Приклад рівноважної структури молекул S_4 та S_8 представлено на рис. 14, а та б, відповідно. Молекули сірки, які містять 5 або більше атомів, в основному стані мають кільцеподібну структуру (див. рис. 14, б).

Міжатомні відстані для всіх молекул сірки ми розраховували у двох наближеннях ТФГ/V3PW91 та ХФ/МП2 (наведено в табл. 10). Відповідні теоретичні значення r_{nm} в цій таблиці, як і в наступних подібних, взято з бази даних NIST для найточнішого доступного методу [103]. З табл. 10 бачимо, що розраховані нами міжатомні відстані дещо менші за інші теоретичні дані, але більш наближені до експериментальних значень. Величини міжатомних відстаней у кластерах сірки немоноотонно збільшуються зі збільшенням в них кількості атомів.

Позитивні молекулярні йони (катиони) сірки (а також селену та телуру), як правило, характеризуються несиметричною структурою. Це означає, що міжатомні відстані у таких йонах непропорційно змінюються у порівнянні з нейтральними системами. Наприклад, міжатомні відстані між сусідніми атомами сірки в молекулі S_8 є сталими і складають $\sim 2,0497$ Å за результатами розрахунку ТФГ/V3PW91. Розраховані за аналогічною методикою рівноважні міжатомні відстані між сусідніми атомами в молекулярному йоні S_8^+ уже різняться: вони змінюються в межах від 2,0578 до 2,0774 Å. Наші розрахунки показали, що рівноважні міжатомні відстані у всіх катіонах молекул сірки, селену та телуру ненабагато більші за відповідні міжатомні відстані в нейтральних молекулах. Таке збільшення, як правило, не є суттєвим, і складає від 0,01 до 0,04 Å.

Експериментальні та розраховані нами у двох наближеннях V3PW91 і ХФ/МП2 адіабатичні значення потенціала йонізації I , енергії спорідненості E_a до електрона та енергії дисоціації (енергії зв'язку) для деяких молекул сірки наведено в табл. 11. Енергетичні характеристики були знайдені адіабатично як різницю повних енергій між релаксованими станами відповідних нейтральних та йонізованих систем. Наші експериментальні дані виділено жирним шрифтом.

Для двоатомної молекули S_2 розраховане значення енергії дисоціації D добре співпадає з даними роботи [106] та довідника [107]. У цілому

Таблиця 10. Розраховані міжатомні відстані для молекул S_n ($n = 2-8$). Порівняння з експериментальними та теоретичними даними. У третьому стовпчику наведено значення, розраховані за методами ТФГ/ВЗРW91 (1-е число) та ХФ/МП2 (2-е число), відповідно

| Молекула | Міжатомні відстані | Розраховані дані r_{nm} (Å) | Літературні дані r_{nm} (Å) | |
|----------|--|--|---|--|
| | | | Експеримент | Теорія |
| S_8 | $r_{S_m-S_n}$ $m = 1-7$, $n = (m + 1) - 8$ | 2,0497; 2,0662 | 2,059 [104], 2,055 [100] | 2,108 [100], 2,0835 [103] |
| S_7 | $r_{S_1-S_2}$, $r_{S_1-S_7}$, $r_{S_2-S_3}$, $r_{S_6-S_7}$, $r_{S_3-S_4}$, $r_{S_5-S_6}$, $r_{S_4-S_5}$ | 2,0565; 2,0641 2,1161; 2,1164 1,9934; 1,9980 2,2084; 2,2256 | 2,048, 2,090, 1,998, 2,175 [100] | 2,099 2,165 2,031 2,262 [100] |
| S_6 | $r_{S_m-S_n}$ $m = 1-5$, $n = (m + 1) - 6$ | 2,0751; 2,0818 | 2,068 [100] | 2,120 [100] |
| S_5 | $r_{S_1-S_2}$, $r_{S_1-S_5}$, $r_{S_2-S_3}$, $r_{S_4-S_5}$, $r_{S_3-S_4}$ | 1,9212; 2,0532 1,9210; 1,9577 1,9019; 2,2549 | – | 2,133 2,072 2,248 [100] |
| S_4 | $r_{S_1-S_2}$, $r_{S_3-S_4}$, $r_{S_2-S_3}$, $r_{S_1-S_4}$ | 1,9106; 1,9205 1,9106; 1,9205 | – | 2,168; 1,926 2,168; 2,604 [100] |
| S_3 | $r_{S_1-S_n}$ ($n = 2-3$) | 1,9209; 1,9432 | 1,90±0,05 [100] | 1,960 [100], 1,9769 [103] |
| S_2 | r_{S-S} | 1,9018; 1,9209 | 1,8892 [105] | 1,934 [100], 1,903 [103] |

бачимо задовільну узгодженість між зазначеними величинами.

Розраховані значення енергії спорідненості E_a електрона до молекул сірки для випадку S_2 і S_3 майже співпадають з експериментальними, тоді як для S_4 дещо (на 0,2–0,6 еВ) перевищують їх. Цікавою є молекула S_5 , для якої розраховані енергії E_a , близькі до нуля або від'ємні. Це вказує на складність структури відповідної нейтральної молекули та негативного йона (тут у кластерах сірки відбувається перехід до кільцеподібної структури). Починаючи з S_6 , значення E_a систематично менші за експериментальні. Більше того, з більшанням числа атомів у молекулі відмінність між розрахованими та вимірними значеннями енергій E_a зростає. Теоретичні та експериментальні значення енергій йонізації добре співпадають, найбільша відмінність між ними складає 0,5–1,5 еВ. Певною причиною таких відхилень може бути неврахування коливної енергії основного стану молекул. Таким чином, результати проведених обчислень можуть бути застосовані до аналізу енергій появи йонних фрагментів сірки.

4.2.2. Молекули селену Se_n ($n = 2-8$)

Існує ряд робіт, в яких експериментально [37, 115–120] та теоретично [85, 121–124] досліджуються різні характеристики кластерів селену.

Треба зауважити, що у більшості проведених експериментів [37, 116–118] застосовано фотони в якості частинок, які зіштовхувалися з парою кластерів селену в газовій фазі. Наприклад, у працях [37, 116] дуже успішно застосовано метод PEPI-CO (PhotoElectron-PhotoIon Coincidence), за допомогою якого виміряно енергії появи окремих йонних фрагментів селену, а також розподіл фотоелектронів. Варто сказати, що в роботі [37] дуже ретельно теоретично проаналізовано можливі канали фрагментації кластерів селену та енергій появи різних фрагментів. У роботах [117, 118] експериментально досліджено фотодисоціацію молекул селену та, застосовуючи часопрелітний спектрометр, виміряно потенціали (енергії) появи катіонів у різних фотореакціях. Молекули селену досліджено також в процесах взаємодії з низькоенергетичними електронами [115, 119, 120], в яких виміряно їхні потенціали йонізації та енергії появи деяких йонних

Таблиця 11. Розраховані адіабатичні і експериментальні енергетичні характеристики E_a , I , D для деяких молекул сірки

| Енергії | Розраховані дані, eV | | Експериментальні дані, eV |
|------------------|----------------------|--------|--|
| | B3PW91 | HF/MP2 | |
| S | | | |
| E_a | 2,157 | 1,80 | 2,077 [108,109] |
| $I(S)$ | 10,48 | 9,78 | 10,36012 [108,109]; $10,4 \pm 0,3$ [35]; $10,3$ [110]; $10,3 \pm 0,2$ (УММС); $10,36 \pm 0,1$ (УГЕС) |
| $I(S^+)$ | 23,426 | 23,209 | 23,338 [108,109] |
| $I(S^{2+})$ | 34,95 | – | 34,83 [109] |
| S ₂ | | | |
| E_a | 1,66 | 1,45 | $1,565 \pm 0,050$ [111]; $1,670 \pm 0,015$ [112]; $1,66$ [107] |
| $I(S_2)$ | 9,65 | 9,17 | $9,356 \pm 0,002$ [113]; $9,6 \pm 0,2$ [98,113]; $9,4$ [107]; $9,6$ [47]; $9,9$ [6]; $9,36$ [48]; $9,6 \pm 0,2$ (УММС) |
| $I(S_2^+)$ | 17,31 | – | – |
| $I(S_2^{2+})$ | 29,22 | – | – |
| $D(2S/S_2)$ | 4,50 | 4,03 | $4,45$ [106]; $4,4$ [107] |
| S ₃ | | | |
| E_a | 2,57 | 2,22 | $2,31 \pm 0,10$ [111]; $2,00 \pm 0,15$; $2,09 \pm 0,03$ [112] |
| $I(S_3)$ | 9,89 | 9,83 | $9,68 \pm 0,03$; $9,9 \pm 0,4$ [114]; $10,2 \pm 0,2$ [98]; $10,2$ [47]; $10,5$ [6]; $9,68$ [48]; $10,2 \pm 0,2$ (УММС) |
| $I(S_3^+)$ | 25,26 | – | – |
| $D(3S/S_3)$ | 6,97 | 6,44 | – |
| $D(S+S_2/S_3)$ | 2,47 | 2,41 | – |
| S ₄ | | | |
| E_a | 2,84 | 2,40 | $2,220 \pm 0,030$ [111] |
| $I(S_4)$ | 9,49 | 10,71 | $10,1 \pm 0,2$ [98]; $10,4 \pm 0,5$ [114]; $10,1$ [47]; $10,4$ [6]; $10,1 \pm 0,2$ (УММС) |
| $I(S_4^+)$ | 22,78 | – | – |
| $D(4S/S_4)$ | 8,69 | 7,94 | – |
| $D(2S_2/S_4)$ | –0,32 | –0,11 | – |
| $D(2S+S_2/S_4)$ | 4,19 | 3,92 | – |
| $D(S+S_3/S_4)$ | 1,72 | 1,51 | – |
| S ₅ | | | |
| E_a | –0,28 | 0,60 | $2,80 \pm 0,05$ [111] |
| $I(S_5)$ | 7,81 | 8,62 | $8,60 \pm 0,05$ [114]; $8,8 \pm 0,2$ [98]; $8,8$ [47]; $9,6$ [6]; $8,6$ [48]; $8,7 \pm 0,2$ (УММС) |
| $I(S_5^+)$ | 21,85 | – | – |
| $D(5S/S_5)$ | 11,42 | 10,43 | – |
| $D(S_2+S_3/S_5)$ | –0,06 | –0,03 | – |
| $D(S+S_4/S_5)$ | 2,73 | 2,49 | – |
| $D(3S+S_2/S_5)$ | 6,91 | 6,41 | – |
| $D(2S+S_3/S_5)$ | 4,45 | 4,00 | – |
| $D(S+2S_2/S_5)$ | 2,41 | 2,38 | – |

| Енергії | Розраховані дані, eВ | | Експериментальні дані, eВ |
|-------------------|----------------------|--------|---|
| | B3PW91 | HF/MP2 | |
| S ₆ | | | |
| E_a | 1,73 | 1,48 | 3,210 ± 0,070 [111] |
| $I(S_6)$ | 8,72 | 8,39 | 9,356 ± 0,002; 9,6 ± 0,2 [113]; 8,5 ± 0,3; 9,7 ± 0,3 [114]; 9,2 ± 0,2 [98]; 9,7 [47]; 9,0 [6]; 9,0 [48]; 9,5 ± 0,2 (УММС) |
| $I(S_6^+)$ | 22,98 | – | – |
| $D(6S/S_6)$ | 15,90 | 14,41 | – |
| $D(4S+S_2/S_6)$ | 11,39 | 10,39 | – |
| $D(3S+S_3/S_6)$ | 8,92 | 7,98 | – |
| $D(2S+S_4/S_6)$ | 7,20 | 6,47 | – |
| $D(S+S_5/S_6)$ | 4,48 | 3,98 | – |
| $D(S_2+S_4/S_6)$ | 2,70 | 2,44 | – |
| $D(3S_2/S_6)$ | 2,38 | 2,34 | – |
| $D(2S_3/S_6)$ | 1,95 | 1,54 | – |
| S ₇ | | | |
| E_a | 1,90 | 1,67 | 3,160 ± 0,050 [111] |
| $I(S_7)$ | 8,53 | 8,47 | 8,67 ± 0,03; 9,3 ± 0,3 [114]; 9,0 ± 0,2 [98] |
| $I(S_7^+)$ | 22,84 | – | – |
| $D(7S/S_7)$ | 18,64 | 16,93 | – |
| $D(5S+S_2/S_7)$ | 14,14 | 12,91 | – |
| $D(4S+S_3/S_7)$ | 11,67 | 10,50 | – |
| $D(3S+S_4/S_7)$ | 9,95 | 8,99 | – |
| $D(2S+S_5/S_7)$ | 7,22 | 6,50 | – |
| $D(S+S_6/S_7)$ | 2,74 | 2,52 | – |
| $D(S+2S_3/S_7)$ | 4,69 | 4,06 | – |
| $D(S_2+S_5/S_7)$ | 2,72 | 2,47 | – |
| $D(2S_2+S_3/S_7)$ | 2,66 | 2,44 | – |
| $D(3S_2+S/S_7)$ | 5,13 | 4,85 | – |
| $D(S_3+S_4/S_7)$ | 2,97 | 2,55 | – |
| $D(2S_3+S/S_7)$ | 4,69 | 4,06 | – |
| S ₈ | | | |
| E_a | 2,09 | 1,50 | 3,590 ± 0,050 [111] |
| $I(S_8)$ | 8,06 | 7,52 | 9,3 ± 0,2 [98,113]; 7,3 ± 0,3, 9,04 ± 0,03, 9,6 ± 0,2 [114] |
| $I(S_8^+)$ | 21,65 | – | – |
| $D(8S/S_8)$ | 21,18 | 19,30 | – |
| $D(6S+S_2/S_8)$ | 16,67 | 15,27 | – |
| $D(5S+S_3/S_8)$ | 14,20 | 12,86 | – |
| $D(4S+S_4/S_8)$ | 12,49 | 11,35 | – |
| $D(3S+S_5/S_8)$ | 9,76 | 8,86 | – |
| $D(2S+S_6/S_8)$ | 5,28 | 4,88 | – |
| $D(S+S_7/S_8)$ | 2,54 | 2,36 | – |
| $D(S_2+S_6/S_8)$ | 0,78 | 0,86 | – |
| $D(2S_2+S_4/S_8)$ | 3,48 | 3,30 | – |
| $D(4S_2/S_8)$ | 3,16 | 3,19 | – |
| $D(S_3+S_5/S_8)$ | 2,79 | 2,43 | – |
| $D(2S_3+S_2/S_8)$ | 2,73 | 2,40 | – |
| $D(2S_4/S_8)$ | 3,79 | 3,41 | – |

Таблиця 12. Розраховані міжатомні відстані молекул Se_n ($n = 2-8$). Порівняння з експериментальними та теоретичними даними. У третьому стовпчику наведено значення, розраховані за методами ТФГ/ВЗЛҮР

| Молекула | Міжатомні відстані | Розраховані дані r_{nm} (Å) | Літературні дані | |
|-----------------|--|--|--------------------|--|
| | | | Експеримент | Теорія |
| Se ₈ | $r_{Se_m-Se_n}$ $m = 1-7,$ $n = (m + 1)-8$ | 2,3705 | 2,336 ± 0,006 [85] | 2,31 [85] |
| Se ₇ | $r_{Se1-Se2}, r_{Se1-Se7},$ $r_{Se2-Se3}, r_{Se6-Se7},$ $r_{Se3-Se4}, r_{Se5-Se6},$ $r_{Se4-Se5}$ | 2,3546, 2,4522 2,3343, 2,2768 2,4814, 2,5689 2,2684 | | 2,28-2,39 [85] |
| Se ₆ | $r_{Se_m-Se_n}$ $m = 1-5,$ $n = (m + 1)-6$ | 2,3794 | 2,31 [85] | 2,322 [85] |
| Se ₅ | $r_{Se1-Se2}, r_{Se1-Se5},$ $r_{Se2-Se3}, r_{Se4-Se5},$ $r_{Se3-Se4}$ | 2,391 2,338 2,496 | | 2,336, 2,393, 2,505 [121]; 2,319, 2,322, 2,392 [85] |
| Se ₄ | $r_{Se1-Se2}, r_{Se3-Se4},$ $r_{Se2-Se3}, r_{Se1-Se4}$ | 2,8349 2,1923 | | 2,435, 2,228 [121]; 2,505, 2,192 [85] |
| Se ₃ | r_{Se1-Se_n} ($n = 2-3$) | 2,3952 | | 2,43; 2,377 [121]; 2,402 [85] |
| Se ₂ | r_{Se-Se} | 2,1991 | 2,166 [121] | 2,200; 2,191 [121]; 2,14 [85] |

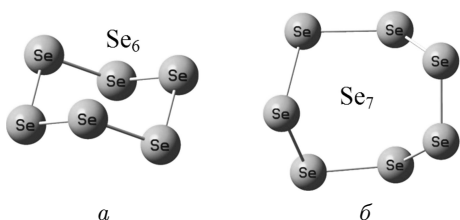


Рис. 15. Рівноважна геометрична структура основних станів молекул Se₆ (а) та Se₇ (б)

фрагментів. Автори теоретичних робіт [85, 121-124] розраховували рівноважну структуру та деякі енергетичні характеристики (енергії зв'язку, спорідненості до електрона, потенціали йонізації) нейтральних молекул селену. У роботі [85] розраховано також коливні енергії кластерів Se_n ($n = 2-8$) за різними теоретичними методами (ХФ, МП2, ТФГ/ВЗЛҮР).

Повні енергії всіх нейтральних та йонізованих кластерів селену нами розраховано за допомогою програмного комплексу GAMESS-US [80],

на базі ТФГ/ВЗЛҮР, з базисним набором aug-cc-PVDZ. Для початкової геометричної структури молекули Se_n ($n = 2-8$) застосовано дані з робіт [85, 121, 122, 124].

На рис. 15 наведено рівноважну геометричну структуру основних станів молекул селену – Se₆ (а) та Se₇ (б). Бачимо, що рівноважні структури кластерів селену є дуже подібними, а в більшості випадків навіть ідентичними до структури молекули сірки, тільки міжатомні відстані збільшуються. Таке збільшення пояснюється розміром атомних складових молекул – атоми селену в порівнянні із сіркою містять додаткові 3d-, 4s- та 4p-підоболонки електронів, які досить суттєво збільшують їхній ковалентний радіус. Молекули селену, які містять більше 4-х атомів, в основному стані мають кільцеподібну структуру, як і у випадку кластерів сірки. Міжатомні відстані для деяких молекул селену, розраховані у наближенні ТФГ/ВЗЛҮР, наведено у табл. 12. Відповідні теоретичні значення r_{nm} в табл. 12 взято з бази даних

NIST [103] для найточнішого доступного методу. З цієї таблиці бачимо, що розраховані нами міжатомні відстані для молекул від Se_8 до Se_4 дещо більші, а для молекул Se_3 , Se_2 дещо менші, ніж інші теоретичні дані. Вони більше наближені до експериментальних значень, ніж у випадку кластерів сірки. Величини міжатомних відстаней у кластерах селену зі збільшенням в них кількості атомів також, як і у випадку кластерів сірки, немонотонно більшають. Рівноважні міжатомні відстані в йонізованих кластерах селену також дещо більші за ті, що в нейтральних молекулах.

В табл. 13 наведено експериментальні та розраховані нами у наближенні ТФГ/ВЗЛҮР адиабатичні значення потенціала йонізації I , енергії спорідненості E_a до електрона та енергії дисоціації (енергії зв'язку) для деяких молекул селену. Всі енергетичні характеристики, розраховані нами, знайдено адиабатично як різницю повних енергій між релаксованими станами відповідних нейтральних та йонізованих систем. Для двоатомної молекули Se_2 розраховане значення енергії дисоціації дещо перевищує (на $\sim 0,4$ eV) значення з довідника [107]. У цілому бачимо задовільну узгодженість між наведеними величинами.

Розраховані значення енергії спорідненості E_a електрона до молекул селену для випадку Se_2 і Se_4 майже співпадають з експериментальними, тоді як для Se_3 дещо (на $0,7\text{--}1,2$ eV) перевищують їх. Для молекул Se_5 , Se_6 та Se_7 розраховані енергії E_a перевищують експериментальні на $0,9$, $0,55$ та $0,9$ eV, відповідно. Для молекули Se_8 нам не вдалося розрахувати енергію спорідненості E_a , а її експериментальне значення дорівнює $\sim 1,7$ eV [122]. Певною причиною таких відхилень також може бути неврахування коливної енергії основного стану молекул. Результати проведених обчислень ми застосовуємо до аналізу енергій появи йонних фрагментів селену.

4.2.3. Молекули телуру Te_n ($n = 2\text{--}8$)

Дослідження складних процесів дисоціації та йонізації кластерів телуру різного розміру проведено як експериментально [46, 116, 120, 126, 127], так і теоретично [87, 123, 128, 129]. Експериментальні [116, 120] та теоретична [123] праці ми розглядали вище. Більшість вимірів проведено за допомогою фотонних струменів [46, 116, 126, 127], в яких ви-

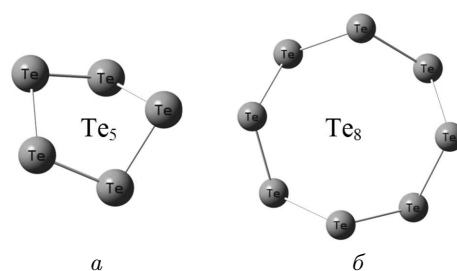


Рис. 16. Рівноважна геометрична структура основних станів молекул Te_5 (а) та Te_8 (б)

міряно спектри фотоелектронів, з форми яких визначено порогові енергії появи тих чи інших йонних фрагментів (енергії появи та потенціали йонізації). Єдиним експериментом, де досліджували збудження та йонізацію кластерів Te_n ($n = 2\text{--}8$) у процесах зіткнень з повільними електронами, є робота [120]. У теоретичних працях [87, 123, 128, 129] в основному розглянуто стабільність і рівноважні структури нейтральних кластерів телуру. Автори робіт [128, 129] також розраховували коливні частоти та середні енергії зв'язку для різних конфігурацій телуру. Робота [129] є достатньо складною, в ній, застосовуючи різні наближення ТФГ, знайдено енергії спорідненості до електрона, енергії йонізації та канали дисоціації за найменшими енергіями. У праці [123] визначено також вертикальні потенціали йонізації для ряду кластерів Te_n ($n = 1\text{--}6$).

Розрахунки повних енергій кластерів телуру Te_n ($n = 1\text{--}8$) в різних станах (нейтральному, негативному та позитивному) ми провели за аналогічною методикою, описаною вище для кластерів селену. Єдиною відмінністю є те, що в розрахунках ТФГ/ВЗЛҮР ми застосовували базисний набір з ефективним потенціалом ядра – CEP-112G-ЕСР (див. [80]). Дані початкових структурних параметрів молекул телуру взято з робіт [123, 128, 129].

На рис. 16 наведено рівноважну геометричну структуру основних станів молекул телуру – Te_5 (а) та Te_8 (б). Бачимо, що вісім атомів телуру утворюють правильний восьмикутник.

Міжатомні відстані для всіх молекул телуру, розраховані у наближенні ТФГ/ВЗЛҮР, наведено у табл. 14. В таблиці відповідні теоретичні значення r_{nm} взято з бази даних NIST для найточнішого доступного методу [103]. З цієї таблиці бачимо, що розраховані нами міжатомні відстані дещо

Таблиця 13. Розраховані адіабатичні і експериментальні енергетичні характеристики E_a , I , D для деяких молекул селену

| Енергії | Розраховані дані, eВ | | Експериментальні дані, eВ |
|--|----------------------|--|--|
| | ТФГ/ВЗЛҮР | | |
| Se | | | |
| E_a | 2,21 | | 2,021 [109] |
| $I(\text{Se})$ | 9,84 | | 9,752 [109]; $9,75 \pm 0,05$ [37]; $9,8 \pm 0,2$ (УММС); $9,75 \pm 0,1$ (УГЕС) |
| $I(\text{Se}^+)$ | 21,32 | | 21,16 [109] |
| $I(\text{Se}^{2+})$ | 31,62 | | – |
| Se ₂ | | | |
| E_a | 1,95 | | $1,94 \pm 0,07$ [125] |
| $I(\text{Se}_2)$ | 9,15 | | 8,88 [107]; 8,3 [115], 8,7 [116] $9,2 \pm 0,2$ [38]; 9,4 [20]; $8,84 \pm 0,05$ [37]; $9,0 \pm 0,2$ (УММС); $8,87 \pm 0,1$ (УГЕС) |
| $I(\text{Se}_2^+)$ | 16,02 | | – |
| $I(\text{Se}_2^{2+})$ | 26,14 | | – |
| $D(2\text{Se}/\text{Se}_2)$ | 3,57 | | $3,164$ [107]; $3,265 \pm 0,087$, $3,16 \pm 0,0001$ [121] |
| Se ₃ | | | |
| E_a | 1,49 | | $> 2,2$ [125], $\sim 2,75$ [122] |
| $I(\text{Se}_3)$ | 8,44 | | 9,2 [115] $10,4 \pm 0,2$ [38]; 10,2 [20]; $9,58 \pm 0,05$ [37]; $10,4 \pm 0,2$ (УММС); $9,3 \pm 0,1$ (УГЕС) |
| $I(\text{Se}_3^+)$ | 22,73 | | |
| $D(3\text{Se}/\text{Se}_3)$ | 5,32 | | 1,2, 5,01, 5,28 [122] |
| $D(\text{Se}+\text{Se}_2/\text{Se}_3)$ | 1,75 | | 1,76, 2,29 [121] |
| Se ₄ | | | |
| E_a | 2,75 | | $\sim 2,65$ [122] |
| $I(\text{Se}_4)$ | 8,09 | | 9,1 [115] $10,1 \pm 0,2$ [38]; 10,8 [20]; $9,14 \pm 0,05$ [37]; $10,3 \pm 0,2$ (УММС); $9,3 \pm 0,1$ (УГЕС) |
| $I(\text{Se}_4^+)$ | 21,67 | | |
| $D(4\text{Se}/\text{Se}_4)$ | 7,63 | | 1,68, 6,84, 7,24 [122] |
| $D(2\text{Se}_2/\text{Se}_4)$ | 0,49 | | – |
| $D(2\text{Se} + \text{Se}_2/\text{Se}_4)$ | 4,06 | | – |
| $D(\text{Se} + \text{Se}_3/\text{Se}_4)$ | 2,32 | | 2,28, 2,30 [121] |
| Se ₅ | | | |
| E_a | 2,25 | | $\sim 1,35$ [122] |
| $I(\text{Se}_5)$ | 7,86 | | 8,3 [115], 7,6 [116] $8,6 \pm 0,2$ [38]; 9,6 [20]; $9,2 \pm 0,2$ [36]; $7,93 \pm 0,05$ [37]; $9,1 \pm 0,1$ (УГЕС) |
| $I(\text{Se}_5^+)$ | 20,96 | | |
| $D(5\text{Se}/\text{Se}_5)$ | 10,41 | | 3,25, 9,6, 10,25 [122] |
| $D(\text{Se}_2 + \text{Se}_3/\text{Se}_5)$ | 1,51 | | – |
| $D(3\text{Se} + \text{Se}_2/\text{Se}_5)$ | 6,83 | | – |
| $D(2\text{Se} + \text{Se}_3/\text{Se}_5)$ | 5,09 | | – |
| $D(\text{Se} + 2\text{Se}_2/\text{Se}_5)$ | 3,26 | | – |
| $D(\text{Se} + \text{Se}_4/\text{Se}_5)$ | 2,77 | | 2,68, 2,86 [121] |

| Енергії | Розраховані дані, eВ | | Експериментальні дані, eВ |
|---|----------------------|--|--|
| | ТФГ/ВЗЛҮР | | |
| Se ₆ | | | |
| E_a | 1,96 | | ~ 1, 41 [122] |
| $I(\text{Se}_6)$ | 8,12 | | 8,4 [115], 7,9 [116]; 8,9 ± 0,2 [38]; 9,7 [20]; 9,08 ± 0,05 [36]; 8,24 ± 0,05 [37]; 8,5 ± 0,1 (УГЕС) |
| $I(\text{Se}_6^+)$ | 20,64 | | – |
| $D(6\text{Se}/\text{Se}_6)$ | 12,96 | | 4,98, 13,02, 13,68 [122] |
| $D(2\text{Se}_3/\text{Se}_6)$ | 2,32 | | – |
| $D(3\text{Se}_2/\text{Se}_6)$ | 2,24 | | – |
| $D(4\text{Se} + \text{Se}_2/\text{Se}_6)$ | 9,39 | | – |
| $D(3\text{Se} + \text{Se}_3/\text{Se}_6)$ | 7,64 | | – |
| $D(2\text{Se} + \text{Se}_4/\text{Se}_6)$ | 5,33 | | – |
| $D(\text{Se}_2 + \text{Se}_4/\text{Se}_6)$ | 1,75 | | – |
| $D(\text{Se} + \text{Se}_5/\text{Se}_6)$ | 2,56 | | – |
| Se ₇ | | | |
| E_a | 2,23 | | ~ 1, 35 [122] |
| $I(\text{Se}_7)$ | 7,93 | | 8,2 [115], 7,6 [116]; 8,4 ± 0,2 [38]; 8,9 [20]; 8,87 ± 0,05 [36]; 7,94 ± 0,05 [37]; 8,8 ± 0,1 (УГЕС) |
| $I(\text{Se}_7^+)$ | 20,10 | | – |
| $D(7\text{Se}/\text{Se}_7)$ | 15,00 | | 5,81, 15,19, 15,96 [122] |
| $D(5\text{Se} + \text{Se}_2/\text{Se}_7)$ | 11,43 | | – |
| $D(4\text{Se} + \text{Se}_3/\text{Se}_7)$ | 9,69 | | – |
| $D(3\text{Se} + \text{Se}_4/\text{Se}_7)$ | 7,37 | | – |
| $D(2\text{Se} + \text{Se}_5/\text{Se}_7)$ | 4,60 | | – |
| $D(\text{Se}_3 + \text{Se}_4/\text{Se}_7)$ | 2,05 | | – |
| $D(\text{Se}_2 + \text{Se}_5/\text{Se}_7)$ | 1,03 | | – |
| $D(\text{Se} + \text{Se}_6/\text{Se}_7)$ | 2,04 | | – |
| $D(\text{Se} + 2\text{Se}_3/\text{Se}_7)$ | 4,37 | | – |
| $D(\text{Se}_2 + \text{Se}_5/\text{Se}_7)$ | 1,03 | | – |
| $D(2\text{Se}_2 + \text{Se}_3/\text{Se}_7)$ | 2,54 | | – |
| $D(3\text{Se}_2 + \text{Se}/\text{Se}_7)$ | 4,29 | | – |
| $D(\text{Se}_3 + \text{Se}_4/\text{Se}_7)$ | 2,05 | | – |
| Se ₈ | | | |
| E_a | – | | ~ 1, 7 [122] |
| $I(\text{Se}_8)$ | 7,93 | | 8,4 [115], 7,8 [116]; 8,6 ± 0,2 [38]; 9,0 [20]; 8,97 ± 0,05 [36]; 8,11 ± 0,05 [37]; 8,05 ± 0,1 (УГЕС) |
| $I(\text{Se}_8^+)$ | 19,59 | | – |
| $D(8\text{Se}/\text{Se}_8)$ | 17,68 | | 6,64, 17,36, 18,24 [122] |
| $D(6\text{Se} + \text{Se}_2/\text{Se}_8)$ | 14,10 | | – |
| $D(5\text{Se} + \text{Se}_3/\text{Se}_8)$ | 12,36 | | – |
| $D(4\text{Se} + \text{Se}_4/\text{Se}_8)$ | 10,04 | | – |
| $D(3\text{Se} + \text{Se}_5/\text{Se}_8)$ | 7,27 | | – |
| $D(2\text{Se} + \text{Se}_6/\text{Se}_8)$ | 4,71 | | – |
| $D(\text{Se} + \text{Se}_7/\text{Se}_8)$ | 2,67 | | – |
| $D(\text{Se}_2 + \text{Se}_6/\text{Se}_8)$ | 1,14 | | – |
| $D(2\text{Se}_2 + \text{Se}_4/\text{Se}_8)$ | 2,89 | | – |
| $D(4\text{Se}_2/\text{Se}_8)$ | 3,38 | | – |
| $D(\text{Se}_3 + \text{Se}_5/\text{Se}_8)$ | 1,95 | | – |
| $D(2\text{Se}_3 + \text{Se}_2/\text{Se}_8)$ | 3,46 | | – |
| $D(2\text{Se}_4/\text{Se}_8)$ | 2,41 | | – |

Таблиця 14. Розраховані міжатомні відстані для молекул Te_n ($n = 2-8$). Порівняння з експериментальними та теоретичними даними. У третьому стовпчику наведені значення, розраховані за методами ТФГ/ВЗРW91

| Молекула | Міжатомні відстані | Розраховані дані r_{nm} , Å | Літературні дані r_{nm} , Å | |
|-----------------|--|---|-------------------------------|------------------------------------|
| | | | Експеримент | Теорія |
| Te ₈ | $r_{Te_m-Te_n}$ $m = 1-7$, $n = (m + 1)-8$ | 2,8718 | | 2,834; 2,74 [128] |
| Te ₇ | $r_{Te1-Te2}$, $r_{Te1-Te7}$, r_{Te2-S3} , r_{Te6-S7} , $r_{Te3-Te4}$, $r_{Te5-Te6}$, r_{S4-S5} | 2,8617, 2,9343, 2,8386, 2,7936, 2,9666, 3,0351, 2,7851 | | |
| Te ₆ | $r_{Te_m-Te_n}$ $m = 1-5$, $n = (m + 1)-6$ | 2,8881 | | 2,74643 [123] |
| Te ₅ | $r_{Te1-Te2}$, $r_{Te1-Te5}$, $r_{Te2-Te3}$, $r_{Te4-Te5}$, $r_{Te3-Te4}$ | 2,9900, 2,8535, 2,8966 | | 2,7729, 2,6988, 2,7147 [123] |
| Te ₄ | $r_{Te1-Te2}$, $r_{Te3-Te4}$, $r_{Te2-Te3}$, $r_{Te1-Te4}$ | 2,9553, 2,9551 | | 3,0322 [123] |
| Te ₃ | r_{Te1-Te_n} ($n = 2-3$) | 2,9195 | | 2,72 [123] |
| Te ₂ | r_{Te-Te} | 2,6959 | 2,556 [105] | 2,55; 2,5083; 2,577 [123] |

більші за інші теоретичні дані. Величини міжатомних відстаней у кластерах телуру повільно монотонно більшають з кількістю атомів у ньому. Як це вже було зазначено стосовно випадку молекулахалькогенах сірки та селену, рівноважні міжатомні відстані в йонізованих кластерах телуру несиметрично зростають (на $\sim 0,01-0,15$ Å в порівнянні з відповідними нейтральними кластерами).

Аналізуючи наведені у таблицях 10, 12, 14 величини розрахованих міжатомних відстаней у кластерах S_n , Se_n , Te_n ($n = 2-8$) можна підсумувати наступне. Відстані у кластерах з однаковою кількістю атомів монотонно, на десятки долі ангстрема, зростають. Під час переходу від селену до телуру величина зростання відстаней більша, ніж під час переходу від сірки до селену. Більше того, максимальна міжатомна відстань у будь-якого кластера сірки майже завжди менша від мінімальної відстані у кластерах селену. Аналогічно, максимальна відстань у кластерах селену завжди менша від мінімальної у кластерах важкого елемента телуру.

В табл. 15 наведено експериментальні та розраховані нами у наближенні ТФГ/ВЗLYP (CEP-112G – ECP) адіабатичні значення потенціалу йонізації I , енергії спорідненості E_a до електрона та енергії дисоціації (енергії зв'язку) для деяких молекул телуру. Як вказано вище, всі енергетичні характеристики, розраховані нами, знаходили адіабатично як різницю повних енергій між релаксованими станами відповідних нейтральних та йонізованих систем. Для двоатомної молекули Te_2 розраховане значення енергії дисоціації дещо менше (на 0,3 eV) від значення з довідника [107]. У цілому бачимо задовільну узгодженість між наведеними величинами (див. табл. 15).

Розраховані значення енергії спорідненості E_a електрона до атома та молекул телуру Te_2 і Te_3 дещо менші – на 0,13, $\sim 0,3-0,5$, $\sim 0,7-0,9$ eV – за експериментальні значення. Для молекул від Te_4 до Te_8 ці енергії вже дещо (до 0,4 eV) перевищують експериментальні значення. Всі наведені результати застосовуємо до аналізу енергій появи йонних фрагментів телуру.

Таблиця 15. Розраховані адіабатичні і експериментальні енергетичні характеристики E_a , I , D для деяких молекул телуру

| Енергії | Розраховані дані, eV | | Експериментальні дані, eV |
|--|------------------------------|--|--|
| | ТФГ/ВЗЛР (СЕР-112G – ЕСР) | | |
| Te | | | |
| E_a | 1,84 | | 1,971 [109] |
| $I(\text{Te})$ | 8,71 | | $9,5 \pm 1,0$ [52]; 8,9 [18]; 8,96 [46]; 9,009 [53]; 7,28 [109]; 8,8 \pm 0,25 |
| $I(\text{Te}^+)$ | 18,87 | | 18,6 [109] |
| $I(\text{Te}^{2+})$ | 27,79 | | – |
| Te ₂ | | | |
| E_a | 2,09 | | $\sim 2,35$; $\sim 2,56$ [129] |
| $I(\text{Te}_2)$ | 8,57 | | 8,29 [107]; $\sim 7,9$ [126]; 7,87 [123], $\sim 7,95$ [129]; 8,4 \pm 0,6 [52]; 8,3 [18]; 11,71 \pm 0,01 [53]; 8,3 \pm 0,25 |
| $I(\text{Te}_2^+)$ | 14,61 | | – |
| $I(\text{Te}_2^{2+})$ | 21,99 | | – |
| $D(2\text{Te}/\text{Te}_2)$ | 2,20 | | 2,5 [107]; 2,24 [123], 2,69 [105] |
| Te ₃ | | | |
| E_a | 2,05 | | $\sim 2,73$; $\sim 2,92$ [129] |
| $I(\text{Te}_3)$ | 7,90 | | $\sim 7,32$ [126]; 7,43; 8,01 [123], $\sim 7,7$ [129]; 8,2 \pm 0,6 [52]; 9,3 [18]; 8,1 \pm 0,25 |
| $I(\text{Te}_3^+)$ | 20,86 | | – |
| $D(3\text{Te}/\text{Te}_3)$ | 3,13 | | 3,57 [123] |
| $D(\text{Te} + \text{Te}_2/\text{Te}_3)$ | 0,93 | | $\sim 2,4$; $\sim 2,9$ [129] |
| Te ₄ | | | |
| E_a | 2,87 | | $\sim 2,4$; $\sim 2,9$ [129] |
| $I(\text{Te}_4)$ | 7,12 | | $\sim 7,33$ [126]; 6,52 [123], $\sim 7,45$ [129] |
| $I(\text{Te}_4^+)$ | 19,33 | | – |
| $D(4\text{Te}/\text{Te}_4)$ | 4,30 | | 4,76 [123] |
| $D(\text{Te}_2 + \text{Te}_2/\text{Te}_4)$ | –0,11 | | – |
| $D(2\text{Te} + \text{Te}_2/\text{Te}_4)$ | 2,10 | | – |
| $D(\text{Te} + \text{Te}_3/\text{Te}_4)$ | 1,17 | | $\sim 1,5$; $\sim 1,9$ [129] |
| Te ₅ | | | |
| E_a | 2,52 | | $\sim 2,27$; $\sim 2,27$ [129] |
| $I(\text{Te}_5)$ | 7,48 | | $\sim 7,25$ [126]; 6,60 [123], $\sim 7,45$ [129] |
| $I(\text{Te}_5^+)$ | 19,43 | | – |
| $D(5\text{Te}/\text{Te}_5)$ | 6,56 | | 6,01 [123] |
| $D(\text{Te}_2 + \text{Te}_3/\text{Te}_5)$ | 1,23 | | – |
| $D(3\text{Te} + \text{Te}_2/\text{Te}_5)$ | 4,36 | | – |
| $D(2\text{Te} + \text{Te}_3/\text{Te}_5)$ | 3,43 | | – |
| $D(\text{Te} + \text{Te}_4/\text{Te}_5)$ | 2,26 | | – |
| $D(\text{Te} + 2\text{Te}_2/\text{Te}_5)$ | 2,16 | | – |

| Енергії | Розраховані дані, eV | | Експериментальні дані, eV |
|---|------------------------------|--|-------------------------------------|
| | ТФГ/ВЗЛР (СЕР-112G – ECP) | | |
| Te ₆ | | | |
| E_a | 2,62 | | ~2,28; ~2,30 [129] |
| $I(\text{Te}_6)$ | 7,62 | | ~7,33 [126]; 6,29 [123], ~7,5 [129] |
| $I(\text{Te}_6^+)$ | 19,19 | | – |
| $D(6\text{Te}/\text{Te}_6)$ | 8,26 | | 6,61 [123] |
| $D(2\text{Te}_3/\text{Te}_6)$ | 1,99 | | – |
| $D(3\text{Te}_2/\text{Te}_6)$ | 1,64 | | – |
| $D(\text{Te}_2 + \text{Te}_4/\text{Te}_6)$ | 1,75 | | – |
| $D(4\text{Te} + \text{Te}_2/\text{Te}_6)$ | 6,05 | | – |
| $D(3\text{Te} + \text{Te}_3/\text{Te}_6)$ | 5,12 | | – |
| $D(2\text{Te} + \text{Te}_4/\text{Te}_6)$ | 3,95 | | – |
| $D(\text{Te} + \text{Te}_5/\text{Te}_6)$ | 1,69 | | ~1,6; ~2,2 [129] |
| Te ₇ | | | |
| E_a | 2,67 | | ~2,35; ~2,40 [129] |
| $I(\text{Te}_7)$ | 7,58 | | ~7,27 [126], ~7,35 [129] |
| $I(\text{Te}_7^+)$ | 18,81 | | – |
| $D(7\text{Te}/\text{Te}_7)$ | 9,58 | | – |
| $D(5\text{Te} + \text{Te}_2/\text{Te}_7)$ | 7,38 | | – |
| $D(4\text{Te} + \text{Te}_3/\text{Te}_7)$ | 6,45 | | – |
| $D(3\text{Te} + \text{Te}_4/\text{Te}_7)$ | 5,28 | | – |
| $D(2\text{Te} + \text{Te}_5/\text{Te}_7)$ | 3,02 | | – |
| $D(\text{Te} + \text{Te}_6/\text{Te}_7)$ | 1,33 | | ~1,4; ~1,9 [129] |
| $D(\text{Te} + 2\text{Te}_3/\text{Te}_7)$ | 3,31 | | – |
| $D(\text{Te}_2 + \text{Te}_5/\text{Te}_7)$ | 0,81 | | – |
| $D(2\text{Te}_2 + \text{Te}_3/\text{Te}_7)$ | 2,04 | | – |
| $D(3\text{Te}_2 + \text{Te}/\text{Te}_7)$ | 2,97 | | – |
| $D(\text{Te}_3 + \text{Te}_4/\text{Te}_7)$ | 2,15 | | – |
| $D(2\text{Te}_3 + \text{Te}/\text{Te}_7)$ | 3,31 | | – |
| Te ₈ | | | |
| E_a | 2,78 | | ~2,38; ~2,52 [129] |
| $I(\text{Te}_8)$ | 7,67 | | ~7,3 ± 0,2 [126], ~7,55 [129] |
| $I(\text{Te}_8^+)$ | 18,63 | | – |
| $D(8\text{Te}/\text{Te}_8)$ | 11,36 | | – |
| $D(6\text{Te} + \text{Te}_2/\text{Te}_8)$ | 9,16 | | – |
| $D(5\text{Te} + \text{Te}_3/\text{Te}_8)$ | 8,23 | | – |
| $D(4\text{Te} + \text{Te}_4/\text{Te}_8)$ | 7,06 | | – |
| $D(3\text{Te} + \text{Te}_5/\text{Te}_8)$ | 4,80 | | – |
| $D(2\text{Te} + \text{Te}_6/\text{Te}_8)$ | 3,11 | | – |
| $D(\text{Te} + \text{Te}_7/\text{Te}_8)$ | 1,78 | | ~1,4; ~1,8 [129] |
| $D(4\text{Te}_2/\text{Te}_8)$ | 2,55 | | – |
| $D(3\text{Te}_2 + \text{Te}_2/\text{Te}_8)$ | 2,54 | | – |
| $D(2\text{Te}_2 + \text{Te}_4/\text{Te}_8)$ | 2,65 | | – |
| $D(\text{Te}_2 + \text{Te}_6/\text{Te}_8)$ | 0,90 | | – |
| $D(\text{Te}_3 + \text{Te}_5/\text{Te}_8)$ | 1,67 | | – |
| $D(2\text{Te}_4/\text{Te}_8)$ | 2,76 | | – |

4.3. Утворення йонних фрагментів молекул халькогенів

Виміряні нами та взяті з літератури інші експериментальні та теоретичні дані з енергій появи йонних фрагментів та енергій йонізації атомів та молекул, що наведені у таблицях 4–6, ми використовуємо для порівняння з нашими розрахунками у таблицях 16–18. Таке порівняння може сприяти хорошому якісному та кількісному аналізу всіх результатів, аби встановити, яка саме компонента газової суміші призводить внаслідок процесу дисоціативної йонізації до появи того чи іншого йонного фрагменту.

4.3.1. Йонні фрагменти молекул сірки

Однозарядні йони молекул сірки. Як вже зазначено вище, енергії появи йонних фрагментів можна експериментально визначити, вимірюючи парціальні перерізи їхнього виходу. Для молекул сірки такі процеси детально вивчено у роботах [86, 96–99].

У табл. 16 наведено розраховані у двох наближеннях адиабатичні значення енергій появи для йонів сірки S_k^+ з молекул S_m ($m = 8, 6, 2$) [88], які ми порівнюємо з наявними експериментальними даними. Наші результати виділено жирним шрифтом. У цій таблиці в якості енергії появи $E_{AP}(S_m^+/S_m)$ родоначальної молекули використано її енергію йонізації $I(S_m)$. Бачимо, що в цілому спостерігається задовільна узгодженість між теоретичними та експериментальними енергіями появи йонних фрагментів сірки. Наведені експериментальні дані з енергій появи для певних йонних фрагментів можуть досить сильно (на декілька електронвольтів) різнитися між собою. Це свідчить про невизначеність каналів протікання процесу дисоціативної йонізації в різних методиках вимірювань енергій появи.

Найкраще співпадіння розрахованих даних з експериментальними даними спостерігаємо у випадку дисоціативної йонізації молекули S_8 . Це видно для всіх реакцій утворення йонних фрагментів S_k^+ . Розраховані теоретично величини енергій появи йонів S^+ та S_2^+ на $\sim 0,5$ – $1,0$ еВ перевищують експериментальні величини. Для всіх інших каналів відмінність між величинами розрахованих та виміряних енергій появи незначна, вони добре співпадають. Але слід зазначити, що наведені ек-

периментальні дані з енергій появи для певних йонних фрагментів можуть досить сильно різнитися між собою. Так, у випадку появи йонів S_3^+ та S_4^+ така різниця сягає майже до 2,5 еВ, для появи йона S_5^+ – до 1,5 еВ.

Для дисоціативної йонізації молекули S_6 є певна відмінність між теоретичним та експериментальним трактуванням. Розбіжність результатів у двох методах розрахунку повних енергій тут теж достатньо велика. Зазначимо, що експериментальні дані з енергій появи йонів S_2^+ різняться між собою на 3,2 еВ, а у випадку S_4^+ – на 1,7 еВ. Тут розраховані величини E_{AP} для йонів S_4^+ та S_3^+ приблизно на 0,5–1,0 еВ перевищують експериментальні величини, а для йона S_2^+ така різниця мінімальна. Можливо, що таке незначне відхилення між розрахованими та виміряними значеннями E_{AP} можна пояснити впливом коливних енергій молекул. Значення цих енергій не розраховували, до того ж їх розрахунок є складним у випадку всіх фрагментів. Для каналів S^+/S_2 та S_2^+/S_2 дисоціативної йонізації експериментальні та теоретичні значення E_{AP} добре узгоджуються.

Для дисоціативної йонізації молекули S_2 є непогана узгодженість між експериментальними та теоретичними даними. Але й у даному випадку експериментальні дані з енергій появи для певних йонних фрагментів майже на 1,5 еВ різняться між собою.

У випадку утворення йона S_2^+ в процесах $S_6 \rightarrow S_2^+ + S_3 + S + e^-$ та $S_6 \rightarrow S_2^+ + S_2 + 2S + e^-$ можна встановити енергію зв'язку атома сірки в молекулі $S_3 - E_b(S - S_2/S_3)$. Для методу ВЗРВ91 вона дорівнює 2,47 еВ, а для ХФ/МП2 – 2,41 еВ. Завдяки цим даним бачимо, що енергія появи йона S_2^+ в процесі $S_6 \rightarrow S_2^+ + 2S_2 + e^-$ менша від енергії появи в процесі $S_6 \rightarrow S_2^+ + S_4 + e^-$. Тобто для утворення чотириатомної молекули S_4 з двох молекул S_2 треба витратити енергію 0,31 та 0,11 еВ, відповідно до методів ВЗРВ91 та ХФ/МП2. Аналогічні величини впливають з розгляду процесів $S_8 \rightarrow S_4^+ + 2S_2 + e^-$ та $S_8 \rightarrow S_4^+ + S_4 + e^-$. У випадку реакцій $S_8 \rightarrow S_3^+ + S_3 + S_2 + e^-$ та $S_8 \rightarrow S_3^+ + S_5 + e^-$ енергії появи майже не відрізняються, хоча утворення молекули S_5 потребує певних, але дуже малих витрат енергії. Можливо це свідчить про те, що в розрахунках не враховано складний коливальний міжатомний механізм в багатоатомних молекулах [90], або це вказує на

Таблиця 16. Енергії появи йонних фрагментів S_k^+ з молекул S_8 , S_6 та S_2

| Іони | Канал дисоціативної йонізації $e^- + S_n (n = 8, 6, 2) \rightarrow$ | Розрахована енергія появи, eВ | | Експериментальна енергія появи, eВ |
|------------------------------|--|-------------------------------|--------|---|
| | | B3PW91 | HF/MP2 | |
| $E_{AP}(S_k^+/S_8), k = 1-8$ | | | | |
| S_8^+ | $S_8^+ + 2e^-$ | 8,06 | 7,52 | $9,3 \pm 0,2$ [98, 113]; $7,3 \pm 0,3$, $9,04 \pm 0,03$, $9,6 \pm 0,2$ [114] |
| S_6^+ | $S_6^+ + S_2 + 2e^-$ | 9,50 | 9,25 | 9,7 [47]; 9,0 [6]; 9,0 [48]; |
| | $S_6^+ + 2S + 2e^-$ | 14,01 | 13,28 | $10,1 \pm 0,3$ [114]; $9,7 \pm 0,3$ [98]; $9,5 \pm 0,2$ (УММС); $9,5 \pm 0,3$ [96] |
| S_5^+ | $S_5^+ + S_3 + 2e^-$ | 10,60 | 11,04 | 8,8 [47]; 9,6 [6]; 8,6 [48]; 10,2 [114]; $8,8 \pm 0,2$ [98]; $8,7 \pm 0,2$ (УММС); $8,7 \pm 0,2$ [96] |
| S_4^+ | $S_4^+ + 2S_2 + 2e^-$ | 12,97 | 14,01 | 10,1 [47]; 10,4 [6]; |
| | $S_4^+ + S_4 + 2e^-$ | 13,28 | 14,12 | $12,5 \pm 0,3$ [114]; $10,2 \pm 0,2$ [98]; $10,3 \pm 0,2$ [96]; $10,1 \pm 0,2$ (УММС) |
| S_3^+ | $S_3^+ + S_3 + S_2 + 2e^-$ | 12,62 | 12,23 | 10,2 [47]; 10,5 [6]; 9,68 [48]; |
| | $S_3^+ + S_5 + 2e^-$ | 12,68 | 12,25 | $12,6 \pm 0,5$ [114]; $10,2 \pm 0,2$ (УММС) $10,2 \pm 0,2$ [96, 98] |
| S_2^+ | $S_2^+ + S_6 + 2e^-$ | 10,43 | 10,02 | 9,6 [47]; 9,9 [6]; 9,36 [48]; $9,6 \pm 0,2$ [98]; $9,6 \pm 0,2$ (УММС); $9,55 \pm 0,2$ [96] |
| S^+ | $S^+ + S_4 + S_3 + 2e^-$ | 11,07 | 10,84 | $10,4 \pm 0,3$ [47]; $10,40 \pm 0,1$ [98]; $30 \pm 0,2$ (УММС); $10,36 \pm 0,1$ (УГЕС); $10,30 \pm 0,2$ [96] |
| $E_{AP}(S_k^+/S_6), k = 1-6$ | | | | |
| S_6^+ | $S_6^+ + 2e^-$ | 8,72 | 8,39 | 9,7 [47]; 9,0 [6]; 9,0 [48]; $9,356 \pm 0,002$; $9,6 \pm 0,2$ [113]; $8,5 \pm 0,3$; $9,7 \pm 0,3$ [114]; $9,2 \pm 0,2$ [98]; $9,5 \pm 0,2$ (УММС) |
| S_4^+ | $S_4^+ + S_2 + 2e^-$ | 12,19 | 13,15 | 10,1 [47]; 10,4 [6]; |
| | $S_4^+ + 2S + 2e^-$ | 16,69 | 17,18 | $11,94 \pm 0,05$ [114]; $10,3 \pm 0,2$ [96]; $10,2 \pm 0,2$ [98] |
| S_3^+ | $S_3^+ + S_2 + S + 2e^-$ | 14,31 | 13,78 | 10,2 [47]; 10,5 [6]; 9,68 [48]; |
| | $S_3^+ + 3S + 2e^-$ | 18,81 | 17,81 | $13,3 \pm 0,5$ [114] |
| S_2^+ | $S_2^+ + 2S_2 + 2e^-$ | 12,04 | 11,50 | 9,6 [47]; 9,9 [6]; 9,36 [48]; |
| | $S_2^+ + S_4 + 2e^-$ | 12,35 | 11,61 | $12,8 \pm 1,0$ [114]; $9,55 \pm 0,2$ [96]; |
| | $S_2^+ + S_3 + S + 2e^-$ | 14,07 | 13,12 | $9,6 \pm 0,2$ [98]; |
| S^+ | $S_2^+ + S_2 + 2S + 2e^-$ | 16,54 | 15,53 | $12,8 \pm 1,0$ [114] |
| | $S^+ + 2S_2 + S + 2e^-$ | 17,37 | 16,14 | $10,4 \pm 0,3$ [47]; $10,40 \pm 0,1$ [98]; |
| | $S^+ + S_3 + S_2 + 2e^-$ | 14,90 | 13,73 | $10,30 \pm 0,2$ (УММС); |
| | $S^+ + S_4 + S + 2e^-$ | 17,69 | 16,25 | $10,36 \pm 0,1$ (УГЕС); |
| | $S^+ + S_5 + 2e^-$ | 14,96 | 13,75 | $10,30 \pm 0,2$ [96] |

| Іони | Канал дисоціативної йонізації $e^- + S_n (n = 8, 6, 2) \rightarrow$ | Розрахована енергія появи, eV | | Експериментальна енергія появи, eV |
|------------------------------|--|-------------------------------|--------|--|
| | | V3PW91 | HF/MP2 | |
| $E_{AP}(S_k^+/S_2), k = 1-2$ | | | | |
| S_2^+ | $S_2^+ + 2e^-$ | 9,65 | 9,17 | 9,6 [47]; 9,9 [6]; 9,36 [48]; 9,356 ± 0,002 [113]; 9,6 ± 0,2 [98, 113]; 9,4 [107]; 9,6 ± 0,2 (УММС) |
| S^+ | $S^+ + S + 2e^-$ | 14,99 | 13,80 | 10,4 ± 0,3 [47]; 14,732 ± 0,005 [113]; 13,5 ± 0,5 [106]; 14,74 ± 0,01 [114]; 10,30 ± 0,2 (УММС); 10,36 ± 0,1 (УГЕС); 10,30 ± 0,2 [96] |

певну нестійкість молекули S_5 щодо розпаду на S_3 та S_2 .

Всі вищенаведені в табл. 4 дані з енергії появи йонів сірки S_n^+ ($n = 1-6$) відповідають певним реакціям з табл. 16. Таким чином, з певними припущеннями можна ідентифікувати, з якої саме молекули в газовій суміші відбулося утворення за процесом дисоціативної йонізації певного йонного фрагмента.

Аналізуючи дані, наведені в табл. 16, можна підсумувати, що утворення йонів S_n^+ ($n = 1-6$) відбувається в процесі прямої, а не дисоціативної йонізації з родоначального атома та молекул, тому що потенціали йонізації цих систем майже дорівнюють енергіям появи їхніх йонів (див. таблиці 4 та 11). Невелику різницю, в більший чи менший бік, між цими величинами можна пояснити невеликими теоретичних наближень в розрахунках, наприклад, неврахуванням коливних енергій в молекулах.

Зазначимо, що наявність збуджених (електронних чи коливних) станів початкових молекул призведе до зменшення величини енергії появи йонних фрагментів на величину енергії збудження стану. Так само, утворення негативного йона з нейтрального фрагмента в процесі дисоціативної йонізації молекули призведе до зменшення величини енергії появи цього фрагмента на величину енергії його спорідненості до електрона.

На рисунках 17, 18, 19 наведено розраховані за методом ТФГ/V3PW91 максимальні та мінімальні

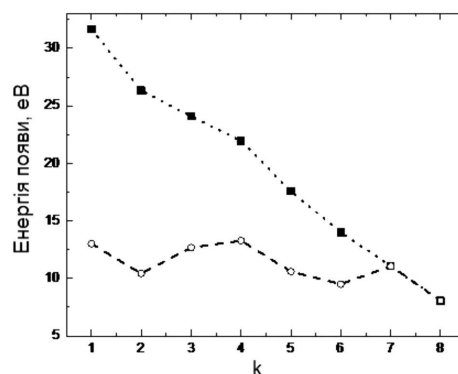


Рис. 17. Розраховані максимальна (■) $E_{AP}[S_k^+ - (8 - k)S/S_8]$ та мінімальна (○) $E_{AP}(S_k^+ - S_{8-k}/S_8)$ енергії появи йонного фрагмента S_k^+ ($k \leq 8$). За $k = 8$ використано енергію йонізації молекули S_8

значення енергії появи певних йонних фрагментів сірки: $E_{AP}(S_k^+/S_8)$, $k \leq 8$; $E_{AP}(S^+/S_n)$, $1 \leq n \leq 8$ та $E_{AP}(S_2^+/S_n)$, $2 \leq n \leq 8$. Максимальна величина енергії появи відповідає повному розділенню залишкової нейтральної молекули на атомарні фрагменти. Мінімальна величина відповідає випадкам, коли залишкова нейтральна частина є одною молекулою, тобто всі її атоми зв'язані. Меншою за вказане мінімальне значення може бути тільки величина утворення від'ємного молекулярного йона із залишкової молекули.

З наведених на рисунках 17, 18, 19 залежностей видно, що зміна мінімальної енергії появи чутливіша до величини енергетичних характеристик утворюваних фрагментів, аніж зміна макси-

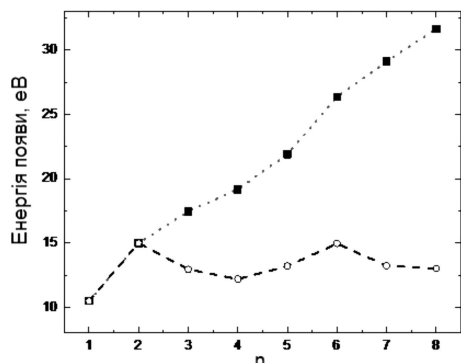


Рис. 18. Розраховані максимальна (■) $E_{AP}[S^+ - (n - 1)S/S_n]$ та мінімальна (○) $E_{AP}(S^+ - S_{n-1}/S_n)$ енергії появи йонного фрагмента S^+ ($1 \leq n \leq 8$). За $n = 1$ використано енергію іонізації молекули S

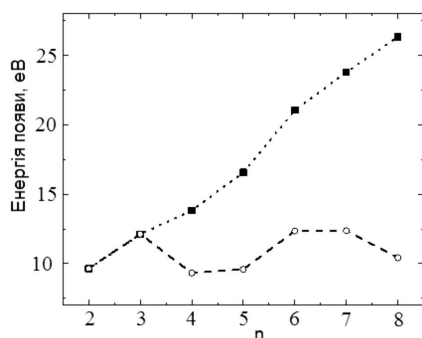


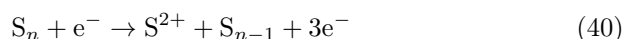
Рис. 19. Розраховані максимальна (■) $E_{AP}[S_2^+ - (n - 2)S/S_n]$ та мінімальна (○) $E_{AP}(S_2^+ - S_{n-2}/S_n)$ енергії появи йонного фрагмента S_2^+ ($2 \leq n \leq 8$). За $n = 2$ використано енергію іонізації молекули S_2

мальної енергії. Максимальні величини цих мінімальних енергій появи за даними розрахунку ТФГ/ВЗРВ91 такі: $E_{AP}(S_k^+ - S_{8-k}/S_8) = 13,28$ еВ за умови $k = 4$; $E_{AP}(S^+ - S_{n-1}/S_n) = 14,96$ еВ за $n = 6$; $E_{AP}(S_2^+ - S_{n-2}/S_n) = 12,37$ еВ за $n = 7$. Відповідно, мінімальні величини мінімальних енергій появи такі: $E_{AP}(S_k^+ - S_{8-k}/S_8) = 9,5$ еВ за умови $k = 6$; $E_{AP}(S^+ - S_{n-1}/S_n) = 12,2$ еВ за $n = 4$; $E_{AP}(S_2^+ - S_{n-2}/S_n) = 9,34$ еВ за $n = 4$.

Двозарядні йони молекул сірки. Розраховані максимальні та мінімальні енергії появи $1+$ йонних фрагментів S_k^+ , $k = 1-8$ (див. рисунки 17-19) можна використати для знаходження аналогічних енергій появи двозарядних йонних фрагментів S_k^{2+} . Для цього, згідно з формулами (36), (37), треба до відповідних енергій додати потенціали йонізації йонів S_k^+ .

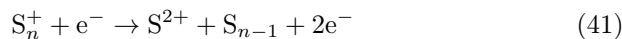
Нагадаємо, що в табл. 4 наведено виміряні нами за двома методиками (УММС і УГЕС) енергії появи двократних S_2^{2+} та трикратних S_2^{3+} молекулярних йонів сірки (у еВ): $21,9 \pm 0,2$; $17,37 \pm 0,1$; $29,40 \pm 0,1$. Їхні величини добре співпадають з величинами, наведеними у роботі [65], що може свідчити про спостереження цих йонів у однакових реакціях.

Розглянемо можливі реакції утворення двозарядних йонів. Утворення йона S^{2+} з молекули S_n за процесом



характеризується енергією появи, яку можна розрахувати за виразом $E_{AP}[S^{2+} - S_{n-1}/S_n] = I(S) + I(S^+) + D(S - S_{n-1}/S_n)$. Так, у разі утворення йона S^{2+} за процесом $S_2 + e^- \rightarrow S^{2+} + S + 3e^-$, вона може мати величину 38,098 еВ (де використано $I(S) \cong 10,60$ еВ, $I(S^+) = 23,338$ еВ, $D(S - S/S_2) = 4,4$ еВ за даними довідників [107] та [109]). Розрахована нами величина $-E_{AP}[S^{2+} - S/S_2] = 38,406$ еВ (ВЗРВ91) та 37,019 еВ (HF/MP2) (за даними табл. 11).

Для утворення йона S^{2+} з молекулярного йона S_n^+ за процесом



її енергія появи є $E_{AP}[S^{2+} - S_{n-1}/S_n^+] = I(S^+) + D(S^+ - S_{n-1}/S_n^+)$, тобто вона буде менша, ніж енергія появи йона у попередньому процесі або на величину потенціалу йонізації $I(S_n)$ молекули S_n , або на величину потенціалу йонізації атома S разом з енергією дисоціації $D(S^+ - S_{n-1}/S_n^+)$ молекулярного йона. Так, у випадку двоатомних ($n = 2$) молекул, енергія появи $E_{AP}[S^{2+} - S/S_2^+]$ буде дорівнювати 28,698 еВ (тут використано енергію дисоціації $D(S^+ - S/S_2^+) = D(S - S_2^+) - I(S_2) + I(S) = 5,36$ еВ йона [107]). Розрахована нами величина $-E_{AP}[S^{2+} - S/S_2^+] = 28,756$ еВ (27,849 еВ) (за $I(S^+) = 23,426$ еВ або 23,209 еВ з табл. 11). Якщо у цьому процесі атом сірки захоплює електрон, то енергія $E_{AP}[S^{2+} - S^-/S_2^+]$ буде меншою за $E_{AP}[S^{2+} - S/S_2^+]$ на величину $E_a(S)$, яка становить 2,0077 еВ [109] та 2,157 еВ (1,80 еВ) у наших розрахунках. Тобто, ця енергія появи йонів S^{2+} та S^- у процесі дисоціативної йонізації S^{2+} буде становити 26,6903 еВ [109], та 26,629 еВ або 26,049 еВ (за методами ТФГ/ВЗРВ91 та ХФ/МП2, відповідно).

Насамкінець, якщо утворення йона S^{2+} відбувається у процесі прямої йонізації атомарного йона S^+



то воно характеризується енергією появи $E_{AP}[S^{2+}/S^+] = I(S^+) = 23,338$ еВ [109]. Розрахована нами величина $I(S^+)$ складає 23,426 еВ (або 23,209 еВ). Бачимо, що навіть наведені енергії появи йона S^{2+} у цьому процесі перевищують, на $\sim 1,31\text{--}1,53$ еВ, експериментальне значення $21,9 \pm 0,2$ еВ.

Якщо йони S^{2+} можуть бути утвореними внаслідок дисоціативної йонізації збуджених станів початкових систем, то енергія їхньої появи буде зменшена на енергію збудження стану. Так, наприклад, утворення йонних фрагментів є можливим зі збуджених станів родоначальних молекул. Перший електронно-збуджений стан $B^3\Sigma_u^-$ молекули S_2^* має енергію 3,91 еВ [107]. На величину цієї енергії збудження початкової молекули буде зменшена енергія появи йонного фрагмента. Аналогічно, можливим є утворення йонів зі збудженого стану молекулярного йона S_2^{+*} або атомарного йона S^{+*} [109]. В останньому випадку енергії збудження від 1,8 до 3 еВ відповідають метастабільним термам конфігурації $3p^3$ з часами життя від 50–80 хв (2D терми) до 5–3,5 сек (2P терми). Конфігураціям від $3s3p^4$ до $3p^23d$ з термами дозволених переходів відповідають енергії від 9,8 до 13 еВ, але з часами життя порядку декількох наносекунд.

У випадку утворення двократних чи трикратних молекулярних йонів енергії появи мають бути менші. За даними, розрахованими нами, утворення молекулярного двократного йона S_2^{2+} в процесі прямої йонізації – $S_2^+ + e^- \rightarrow S_2^{2+} + 2e^-$ – однократного йона S_2^+ характеризується величиною $I(S_2^+) = 17,31$ еВ. Це менше за $I(S^+)$ і дуже близьке до експериментальних значень. Аналогічне утворення трикратного йона S_2^{3+} в процесі прямої йонізації – $S_2^{2+} + e^- \rightarrow S_2^{3+} + 2e^-$ – двократного йона S_2^{2+} характеризується величиною $I(S_2^{2+}) = 29,22$ еВ. Ця величина теж дуже близька до експериментального значення. Прямій йонізації нейтральної молекули S_2 відповідають розраховані нами сумарні енергії – двократній $I(S_2) + I(S_2^+) = 26,96$ еВ та трикратній $I(S_2) + I(S_2^+) + I(S_2^{2+}) = 56,18$ еВ. Таким чином, з наших розрахунків можна зробити висновок, що утворення йонів S_2^{2+}

та S_2^{3+} відбувається в процесі прямої йонізації йонів S_2^+ та S_2^{2+} , відповідно. Це може бути наслідком ефективного перебігу процесу однократної йонізації двоатомної S_2 молекули сірки та подальших процесів йонізації її однократного та двократного йонів, які перебувають або утворилися в газовій суміші.

Баланс енергій E в реакціях утворення пар фрагментів з йонів A_n^{2+} за такими трьома каналами $A_n^{2+} \rightarrow A^+ + A_{n-1}^+$, $A_n^{2+} \rightarrow A^{2+} + A_{n-1}$, $A_n^{2+} \rightarrow A + A_{n-1}^{2+}$ можна знайти з відповідних виразів

$$\begin{aligned} E(A^+ - A_{n-1}^+/A_n^{2+}) &= I(A_n) + I(A_n^+) - I(A) - \\ &- I(A_{n-1} - E(A - A_{n-1}/A_n)), \\ E(A^{2+} - A_{n-1}/A_n^{2+}) &= I(A_n) + I(A_n^+) - I(A) - \\ &- I(A^+) - D(A - A_{n-1}/A_n), \\ E(A - A_{n-1}^{2+}/A_n^{2+}) &= I(A_n) + I(A_n^+) - I(A_{n-1}) - \\ &- I(A_{n-1}^+) - E(A - A_{n-1}/A_n). \end{aligned} \quad (43)$$

Кулонівському розвалу відповідає тільки перша реакція, тому що у двох наступних один із фрагментів нейтральний. Ці нейтральні фрагменти можуть бути збуджені у стани: атомні в електронні, а молекулярні в електронні, коливні або обертові.

Як вже було вказано вище, за умови $E < 0$, коли повна енергія початкового йона A_n^{2+} за модулем більша за суму модулів повних енергій кінцевих компонентів, то молекулярний йон A_n^{2+} стабільний. Щоб його розвалити, йому треба надати енергію E . Якщо $E > 0$, то йон нестабільний, нестійкий та розпадається на вказані фрагменти – він розпадається з виділенням енергії. У випадку сірки та $n = 2$ розрахований у наближенні ВЗРВ91 баланс енергій у вищевказаних реакціях з йонами S_2^{2+} становить (в еВ): у канал $2S^+/S_2^{2+} - 1,5$; у канал $S^{2+} - S/S_2^{2+} - -11,446$. Ясна річ, що дво зарядний йон A_n^{2+} може також розпадатися на інші фрагменти, зберігаючи загальний заряд. Звідси випливає, що йон S_2^{2+} є нестабільним до розпаду на два йони S^+ , які розлітаються із сумарною кінетичною енергією 1,5 еВ.

На рис. 20 показано поведінку розрахованого у наближенні ВЗРВ91 балансу енергій в реакціях утворення пар фрагментів з йонів S_n^{2+} за кількістю атомів n за трьома каналами. З рисунку бачимо, що йони S_n^{2+} є нестабільними до розпаду на два йони S^+ і S_{n-1}^+ для всіх $n = 2\text{--}8$. Для $n = 3$ виді-

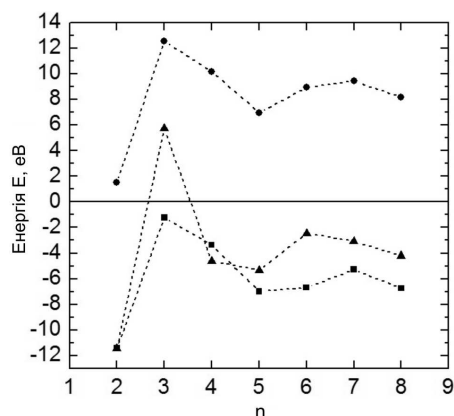


Рис. 20. Розрахований баланс енергій в реакціях утворення пар фрагментів з йонів S_n^{2+} ($n = 2-8$) за каналами: ● – $(S^+ - S_{n-1}^+ / S_n^{2+})$, ■ – $(S^{2+} - S_{n-1} / S_n^{2+})$, ▲ – $(S - S_{n-1}^{2+} / S_n^{2+})$

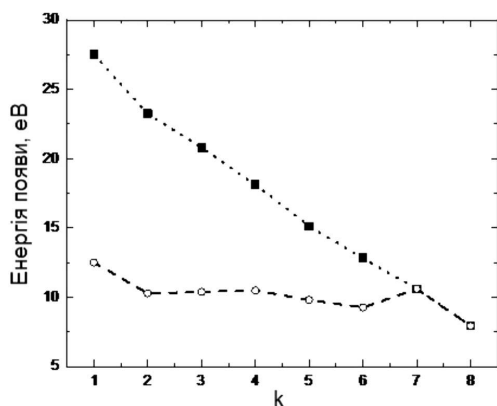


Рис. 21. Розраховані максимальна (■) $E_{AP}[Se_k^+ - (8 - k)Se/Se_8]$ та мінімальна (○) $E_{AP}(Se_k^+ - Se_{8-k}/Se_8)$ енергії появи йонного фрагмента Se_k^+ ($k \leq 8$). За $k = 8$ використано енергію іонізації молекули Se_8

ляється максимальна (12,55 eV) енергія як кінетична енергія йонів S^+ та S_2^+ , а мінімальною (1,5 eV) енергія є з $n = 2$ для появи двох йонів S^+ . Зауважимо, що й у випадках розпадів йонів S_n^{2+} на двозарядні йонні і нейтральні фрагменти – S^{2+} і S_2 та S і S_2^{2+} – розрахований баланс енергій досягає максимуму для $n = 3$. До того ж у другому випадку поява йонів S і S_2^{2+} , це – дійсно розпад із сумарною виділеною енергією 5,72 eV. При інших n для вказаних випадків розпадів не відбудеться – йони S_n^{2+} стабільні.

4.3.2. Йонні фрагменти молекул селену

Однозарядні йони молекул селену. У табл. 17 наведено розраховані нами енергії появи йонних фра-

гментів Se_k^+ з молекул Se_8 , Se_6 та Se_2 і порівняно їх з експериментальними даними. Зазначимо тут, що наші результати (див. табл. 5) виділено жирним шрифтом. Аналізуючи представлені дані можна стверджувати, що у більшості випадків утворення йонів Se_n^+ ($n=1-8$) відбувається в процесі прямої, а не дисоціативної, іонізації з родоначальних атома та молекул, тому що потенціали іонізації цих систем майже дорівнюють енергіям появи їхніх йонів (див. дані у таблицях 13 та 5). Тобто у цьому випадку енергії появи йона визначаються потенціалами іонізації родоначальних систем. Невелику різницю, у більший чи менший бік, між цими величинами можна пояснити недоліками теоретичних наближень в розрахунках: неврахуванням коливних енергій в початкових та кінцевих молекулах.

Урахування енергії дисоціації, якщо відбувається процес дисоціативної іонізації, приведе до її додавання до відповідних потенціалів іонізації $I(Se_n)$ молекул. Це тим самим достатньо суттєво збільшить величину енергії появи в наших розрахунках від 3,57 eV (для Se_2) до 1,75 eV (Se_3) (див. табл. 13). Наявність збуджених (електронних чи коливних) станів початкових молекул призведе до зменшення величини енергії появи йонних фрагментів на енергію збудження стану. Так само, утворення негативного йона з нейтрального фрагмента в процесі дисоціативної іонізації молекули призведе до зменшення величини енергії появи цього фрагмента на величину енергії його спорідненості до електрона.

На рисунках 21–23 наведено розраховані максимальні та мінімальні значення енергії появи певних йонних фрагментів селену $E_{AP}(Se_k^+ / Se_8)$, $k \leq 8$; $E_{AP}(Se^+ / Se_n)$, $1 \leq n \leq 8$ та $E_{AP}(Se_2^+ / Se_n)$, $2 \leq n \leq 8$. З рисунків 21–23 бачимо, що величина мінімальної енергії появи чутливіша до зміни енергетичних характеристик утворюваних фрагментів, ніж максимальної енергії, але меншою мірою ніж у випадку кластерів сірки. Максимальні величини цих мінімальних енергій появи такі: $E_{AP}(Se_k^+ - Se_{8-k} / Se_8) = 12,51$ eV за умови $k = 1$; $E_{AP}(Se^+ - Se_{n-1} / Se_n) = 13,41$ eV з $n = 2$; $E_{AP}(Se_2^+ - Se_{n-1} / Se_n) = 10,89$ eV з $n = 3$. Відповідно, мінімальні величини мінімальних енергій появи такі: $E_{AP}(Se_k^+ - Se_{8-k} / Se_8) = 9,81$ eV за умови $k = 6$; $E_{AP}(Se^+ - Se_{n-1} / Se_n) = 9,84$ eV з $n = 1$; $E_{AP}(Se_2^+ - Se_{n-2} / Se_n) = 9,63$ eV з $n = 4$. Порівню-

Таблиця 17. Енергії появи йонних фрагментів Se_k^+ з молекул Se_8 , Se_6 та Se_2

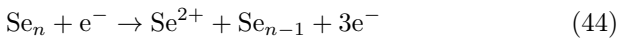
| Іони | Канал дисоціативної йонізації $e^- + \text{Se}_n (n = 8, 6, 2) \rightarrow$ | Розрахована енергія появи, eВ | Експериментальна енергія появи, eВ | |
|--|--|--|--|--|
| | | DFT-B3LYP | | |
| $E_{AP}(\text{Se}_k^+/\text{Se}_8), k = 1-8$ | | | | |
| Se_8^+ | $\text{Se}_8^+ + 2e^-$ | 7,93 | 8,4 [115], 7,8 [116]; 8,6 ± 0,2 [38]; 9,0 [20]; 8,97 ± 0,05 [36]; 8,11 ± 0,05 [37]; 8,05 ± 0,1 (УГЕС) | |
| Se_7^+ | $\text{Se}_7^+ + \text{Se} + 2e^-$ | 10,60 | 7,94 ± 0,05 [37]; 8,87 ± 0,05 [36]; 8,4 ± 0,2 [38]; 8,9 [20]; 8,8 ± 0,1 (УГЕС) | |
| Se_6^+ | $\text{Se}_6^+ + \text{Se}_2 + 2e^-$ | 9,26 | 8,24 ± 0,05 [37]; | |
| | $\text{Se}_6^+ + 2\text{Se} + 2e^-$ | 12,83 | 9,08 ± 0,05 [36]; 8,9 ± 0,2 [38]; 9,7 [20]; 8,5 ± 0,1 (УГЕС) | |
| Se_5^+ | $\text{Se}_5^+ + \text{Se}_3 + 2e^-$ | 9,81 | 7,93 ± 0,05 [37]; 9,2 ± 0,2 [36]; | |
| | $\text{Se}_5^+ + \text{Se}_2 + \text{Se} + 2e^-$ | 11,56 | 8,6 ± 0,2 [38]; 9,6 [20]; | |
| | $\text{Se}_5^+ + 3\text{Se} + 2e^-$ | 15,13 | 9,1 ± 0,1 (УГЕС) | |
| Se_4^+ | $\text{Se}_4^+ + 2\text{Se}_2 + 2e^-$ | 10,98 | | |
| | $\text{Se}_4^+ + \text{Se}_4 + 2e^-$ | 10,49 | 9,14 ± 0,05 [37]; | |
| | $\text{Se}_4^+ + \text{Se}_3 + \text{Se} + 2e^-$ | 12,81 | 10,1 ± 0,2 [38]; 10,8 [20]; | |
| | $\text{Se}_4^+ + \text{Se}_2 + 2\text{Se} + 2e^-$ | 14,55 | 10,3 ± 0,2 (УММС); | |
| | $\text{Se}_4^+ + 4\text{Se} + 2e^-$ | 18,13 | 9,3 ± 0,1 (УГЕС) | |
| Se_3^+ | $\text{Se}_3^+ + \text{Se}_3 + \text{Se}_2 + 2e^-$ | 11,90 | | |
| | $\text{Se}_3^+ + \text{Se}_5 + 2e^-$ | 10,39 | | |
| | $\text{Se}_3^+ + 2\text{Se}_2 + \text{Se} + 2e^-$ | 13,65 | 9,58 ± 0,05 [37]; | |
| | $\text{Se}_3^+ + \text{Se}_4 + \text{Se} + 2e^-$ | 13,16 | 10,4 ± 0,2 [38]; 10,2 [20]; | |
| | $\text{Se}_3^+ + \text{Se}_3 + 2\text{Se} + 2e^-$ | 15,48 | 10,4 ± 0,2 (УММС); | |
| | $\text{Se}_3^+ + \text{Se}_2 + 3\text{Se} + 2e^-$ | 17,22 | 9,3 ± 0,1 (УГЕС) | |
| | $\text{Se}_3^+ + 5\text{Se} + 2e^-$ | 20,79 | | |
| Se_2^+ | $\text{Se}_2^+ + \text{Se}_6 + 2e^-$ | 10,29 | | |
| | $\text{Se}_2^+ + 2\text{Se}_3 + 2e^-$ | 12,61 | | |
| | $\text{Se}_2^+ + 3\text{Se}_2 + 2e^-$ | 12,53 | | |
| | $\text{Se}_2^+ + \text{Se}_4 + \text{Se}_2 + 2e^-$ | 12,04 | | |
| | $\text{Se}_3^+ + \text{Se}_3 + \text{Se}_2 + \text{Se} + 2e^-$ | 14,36 | | |
| | $\text{Se}_2^+ + \text{Se}_5 + \text{Se} + 2e^-$ | 12,84 | 8,84 ± 0,05 [37] | |
| | $\text{Se}_2^+ + 2\text{Se}_2 + 2\text{Se} + 2e^-$ | 16,10 | 9,2 ± 0,2 [38]; 9,4 [20]; | |
| | $\text{Se}_2^+ + \text{Se}_4 + 2\text{Se} + 2e^-$ | 15,61 | 9,0 ± 0,2 (УММС); | |
| | $\text{Se}_2^+ + \text{Se}_3 + 3\text{Se} + 2e^-$ | 17,93 | 8,87 ± 0,1 (УГЕС) | |
| | $\text{Se}_2^+ + \text{Se}_2 + 4\text{Se} + 2e^-$ | 19,67 | | |
| | $\text{Se}_2^+ + 6\text{Se} + 2e^-$ | 23,25 | | |
| | Se^+ | $\text{Se}^+ + \text{Se}_4 + \text{Se}_3 + 2e^-$ | 14,56 | |

| Іони | Канал дисоціативної йонізації $e^- + Se_n (n = 8, 6, 2) \rightarrow$ | Розрахована енергія появи, eВ | Експериментальна енергія появи, eВ |
|----------|--|---|---|
| | | DFT-B3LYP | |
| | $Se^+ + Se_7 + 2e^-$ $Se^+ + Se_3 + 2Se_2 + 2e^-$ $Se^+ + Se_5 + Se_2 + 2e^-$ $Se^+ + Se_6 + Se + 2e^-$ $Se^+ + 2Se_3 + Se + 2e^-$ $Se^+ + 3Se_2 + Se + 2e^-$ $Se^+ + Se_4 + Se_2 + Se + 2e^-$ $Se^+ + Se_5 + 2Se + 2e^-$ $Se^+ + 2Se_2 + 3Se + 2e^-$ $Se^+ + Se_4 + 3Se + 2e^-$ $Se^+ + Se_3 + 4Se + 2e^-$ $Se^+ + Se_2 + 5Se + 2e^-$ $Se^+ + 7Se + 2e^-$ | 12,51 15,05 13,53 14,55 16,87 16,79 16,30 17,11 20,37 19,88 22,19 23,94 27,51 | 9,75 ± 0,05 [37]; 9,8 ± 0,2 (УММС); 9,75 ± 0,1 (УГЕС) |
| | $E_{AP}(Se_k^+/Se_6), k = 1-6$ | | |
| Se_6^+ | $Se_6^+ + 2e^-$ | 8,12 | 8,4 [115], 7,9 [116]; 8,9 ± 0,2 [38]; 9,7 [20]; 9,08 ± 0,05 [36]; 8,24 ± 0,05 [37]; 8,5 ± 0,1 (УГЕС) |
| Se_4^+ | $Se_4^+ + Se_2 + 2e^-$ | 9,84 | 9,14 ± 0,05 [37]; |
| | $Se_4^+ + 2Se + 2e^-$ | 13,41 | 10,1 ± 0,2 [38]; 10,8 [20]; 10,3 ± 0,2 (УММС); 9,3 ± 0,1 (УГЕС) |
| Se_3^+ | $Se_3^+ + Se_2 + Se + 2e^-$ | 12,51 | 9,58 ± 0,05 [37]; |
| | $Se_3^+ + 3Se + 2e^-$ | 16,08 | 10,4 ± 0,2 [38]; 10,2 [20]; 10,4 ± 0,2 (УММС); 9,3 ± 0,1 (УГЕС) |
| Se_2^+ | $Se_2^+ + 2Se_2 + 2e^-$ | 11,39 | 8,84 ± 0,05 [37] |
| | $Se_2^+ + Se_4 + 2e^-$ | 10,90 | 9,2 ± 0,2 [38]; 9,4 [20]; |
| | $Se_2^+ + Se_3 + Se + 2e^-$ | 13,21 | 9,0 ± 0,2 (УММС); |
| | $Se_2^+ + Se_2 + 2Se + 2e^-$ | 14,96 | 8,87 ± 0,1 (УГЕС) |
| Se^+ | $Se^+ + Se_5 + 2e^-$ | 12,39 | |
| | $Se^+ + Se_3 + Se_2 + 2e^-$ | 13,91 | |
| | $Se^+ + 2Se_2 + Se + 2e^-$ | 15,65 | |
| | $Se^+ + Se_4 + Se + 2e^-$ | 15,16 | 9,75 ± 0,05 [37]; |
| | $Se^+ + Se_3 + 2Se + 2e^-$ | 17,48 | 9,8 ± 0,2 (УММС); |
| | $Se^+ + Se_2 + 3Se + 2e^-$ | 19,23 | 9,75 ± 0,1 (УГЕС) |
| | $Se^+ + 5Se + 2e^-$ | 22,80 | |
| | | | |
| | $E_{AP}(Se_k^+/Se_2), k = 1-2$ | | |
| Se_2^+ | $Se_2^+ + 2e^-$ | 9,15 | 8,88 [107]; 8,3 [115]; 8,7 [116]; 9,2 ± 0,2 [38]; 9,4 [20]; |

| Іони | Канал дисоціативної йонізації $e^- + Se_n (n = 8, 6, 2) \rightarrow$ | Розрахована енергія появи, eВ | Експериментальна енергія появи, eВ |
|-----------------|---|-------------------------------|--|
| | | DFT-B3LYP | |
| Se ⁺ | Se ⁺ + Se + 2e ⁻ | 13,41 | 8,84 ± 0,05 [37]; 9,0 ± 0,2 (УММС) ; 8,87 ± 0,1 (УГЕС) 12,0 ± 0,5 [130]; 12,6 ± 0,5 [131]; 9,75 ± 0,05 [37]; 9,8 ± 0,2 (УММС) ; 9,75 ± 0,1 (УГЕС) |

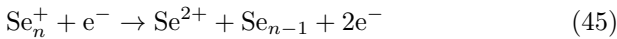
ючи ці енергії появи бачимо, що вони дещо менші за величину, ніж у випадку кластерів сірки.

Двозарядні йони молекул селену. Експериментально виміряне нами значення енергії появи йона Se²⁺ складає 21,2 ± 0,2 eВ (див. табл. 5). Розглянемо можливі реакції утворення двозарядних йонів. Так, утворення йона Se²⁺ з молекули Se_n за процесом



характеризується енергією появи, яку можна розрахувати за виразом $E_{AP}[Se^{2+} - Se_{n-1}/Se_n] = I(Se) + I(Se^+) + D(Se - Se_{n-1}/Se_n)$. У разі утворення йона Se²⁺ за процесом $Se_2 + e^- \rightarrow Se^{2+} + Se + 3e^-$, вона може мати величину $E_{AP}[Se^{2+} - Se/Se_2] = 34,076$ eВ (де використано $I(Se) = 9,752$ eВ, $I(Se^+) = 21,16$ eВ, $D(2Se/Se_2) = 3,164$ eВ, за даними довідників [107] та [109]). Розрахована нами величина складає $E_{AP}[Se^{2+} - Se/Se_2] = 34,73$ eВ (за даними табл. 13).

При утворенні йона Se²⁺ з молекулярного йона Se_n⁺ за процесом



його енергія появи така: $E_{AP}[Se^{2+} - Se_{n-1}/Se_n^+] = I(Se^+) + D(Se^+ - Se_{n-1}/Se_n^+)$, тобто вона буде менша за енергію появи, ніж у попередньому процесі, на величину потенціалу йонізації молекули Se₂. Для випадку двоатомних молекул, n = 2, вона буде $E_{AP}[Se^{2+} - Se/Se_2^+] = 25,26$ eВ (де використано $D(Se^+ - Se/Se_2^+) = 4,1$ eВ [107]). Розрахована нами величина $E_{AP}[Se^{2+} - Se/Se_2^+]$ складає 25,58 eВ.

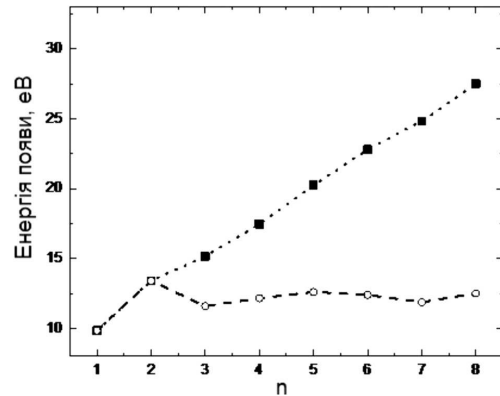


Рис. 22. Розраховані максимальна (■) $E_{AP}[Se^+ - (n - 1)Se/Se_n]$ та мінімальна (○) $E_{AP}(Se^+ - Se_{n-1}/Se_n)$ енергії появи йонного фрагмента Se⁺ (1 ≤ n ≤ 8). Для n = 1 використано енергію йонізації молекули Se

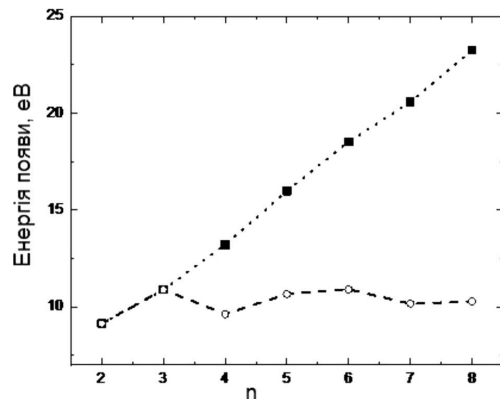


Рис. 23. Розраховані максимальна (■) $E_{AP}[Se_2^+ - (n - 2)Se/Se_n]$ та мінімальна (○) $E_{AP}(Se_2^+ - Se_{n-2}/Se_n)$ енергії появи йонного фрагмента Se₂⁺ (2 ≤ n ≤ 8). Для n = 2 використано енергію йонізації молекули Se₂

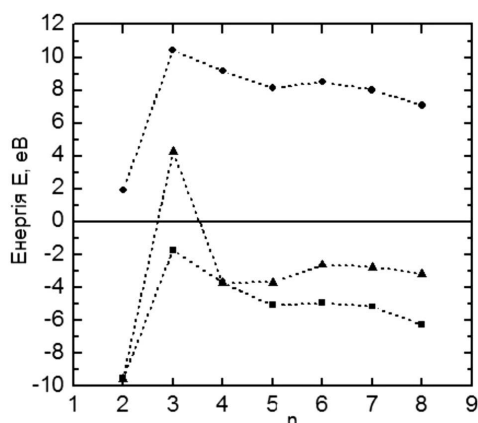


Рис. 24. Розрахований баланс енергій E в реакціях утворення пар фрагментів з йонів Se_n^{2+} ($n = 2-8$) за каналами: ● - $(Se^+ - Se_{n-1}^+)$, ■ - $(Se^{2+} - Se_{n-1})$, ▲ - $(Se - Se_{n-1}^+)$

Насамкінець, утворення йона Se^{2+} у процесі прямої йонізації атомарного йона Se^+



характеризується енергією появи $E_{AP}[Se^{2+}/Se^+] = I(Se^+) = 21.16$ eV [109]. Це значення близьке до виміряного значення $21,2 \pm 0,2$ eV з табл. 5 та до розрахованого нами значення $I(Se^+) = 21,32$ eV. Отже можна зробити висновок, що утворення йона Se^{2+} відбувається в процесі прямої йонізації атомарних йонів Se^+ , які перебувають або утворилися в газовій суміші.

У випадку процесу прямої йонізації молекулярного двоатомного йона $Se_2^+ + e^- \rightarrow Se_2^{2+} + 2e^-$ розрахована величина енергії його появи складає $E_{AP}[Se_2^{2+}/Se_2^+] = I(Se_2^+) = 16,02$ eV. Це на ~ 5 eV менше від наведеної вище величини енергії появи атомарного йона Se^{2+} в процесі прямої йонізації йона Se^+ .

Наведені на рисунках 21-23 розраховані нами дані для максимальної та мінімальної енергії появи йонних фрагментів Se_k^+ , $k = 1-8$ теж можна використати для знаходження аналогічних енергій появи двозарядних йонних фрагментів Se_k^{2+} . Для цього, згідно з наведеними вище формулами, треба до відповідних енергій додати потенціали йонізації йонів Se_k^+ .

Розрахований у наближенні ТФГ/ВЗЛРП баланс енергій у вищевказаних реакціях (43) з йонами Se_2^{2+} становить (в eV): для $2Se^+/Se_2^{2+} - 1,92$; а для $Se^{2+} - Se/Se_2^{2+} - 9,56$. Звідси випливає, що йон Se_2^{2+} є нестабільним до розпаду на два йони Se^+ ,

які розлітаються із сумарною кінетичною енергією 1,92 eV. На рис. 24 показано поведінку розрахованого у вказаному наближенні ТФГ/ВЗЛРП балансу енергій в реакціях утворення пар фрагментів з йонів Se_n^{2+} за кількістю атомів n за трьома каналами. З рисунку бачимо, що йони Se_n^{2+} є нестабільними до розпаду на два йони Se^+ і Se_{n-1}^+ для всіх $n = 2-8$. При цьому для $n = 3$ виділяється максимальна (10,43 eV) енергія у якості кінетичної енергії йонів Se^+ та Se_2^+ , а з $n = 2$ для двох йонів Se^+ енергія буде мінімальною (1,92 eV). Зауважимо, що і для випадків розпадів йонів Se_n^{2+} на двозарядні йонні і нейтральні фрагменти Se^{2+} і Se_2 та Se і Se_2^{2+} розрахований баланс енергій досягає максимуму для $n = 3$. При цьому у другому випадку поява атома Se та йона Se_2^{2+} - це дійсно розпад із сумарною виділеною енергією 4,25 eV. За умови інших n для вказаних випадків розпадів не буде: йони Se_n^{2+} - стабільні.

4.3.3. Йонні фрагменти молекул телуру

Однозарядні йони молекул телуру. У табл. 18 представлено розраховані нами у наближенні ТФГ/ВЗЛРП енергії появи йонних фрагментів молекул телуру. В табл. 6 наведено виміряні нами енергії появи деяких йонів та йонізації атома та ряду молекул телуру, які ми використовуємо у табл. 18.

Ми розраховували енергію йонізації атома Te , яка дорівнює 8,71 eV і є близькою до експериментальних значень, наведених у табл. 15. Якщо ж йон утворюється у процесі дисоціативної йонізації $e^- + Te_2 \rightarrow Te^+ + Te + 2e^-$ (див. табл. 18), то розрахована величина енергії появи $E_{AP}[Te^+ - Te/Te_2]$ є 10,91 eV (див. енергії $I(Te)$ та $D(2Te/Te_2)$ у табл. 15). Близьким до цієї величини є також розраховане значення 10,97 eV, яке отримуємо для процесу $e^- + Te_3 \rightarrow Te^+ + Te_4 + 2e^-$. Як бачимо, ці величини добре співпадають з вищевказаними експериментальними значеннями $10,9 \pm 0,25$ eV. За іншими процесами $e^- + Te_n \rightarrow Te^+ + Te_{n-1} + 2e^-$, де $n = 1$ (йонізація атома), 3, 4, 6, 7, 8, енергії появи будуть дещо менші за величиною внаслідок менших значень енергій дисоціації $D(Te - Te_{n-1}/Te_n)$. За оцінками, наведеними вище (див. розділ 3), кількість молекул Te_2 у газі велика. Тому можна вважати, що саме дисоціативна йонізація молекули Te_2 призводить до утворення йона Te^+ .

Таблиця 18. Енергії появи йонних фрагментів Te_k^+ з молекул Te_8 , Te_6 та Te_2

| Іони | Канал дисоціативної йонізації $e^- + \text{Te}_n (n = 8, 6, 2) \rightarrow$ | Розрахована енергія появи, eВ | Експериментальна енергія появи, eВ |
|--|--|-------------------------------|---|
| | | ТФГ/ВЗЛР | |
| $E_{AP}(\text{Te}_k^+/\text{Te}_8), k = 1-8$ | | | |
| Te_8^+ | $\text{Te}_8^+ + 2e^-$ | 7,67 | $\sim 7,3 \pm 0,2$ [126]; $\sim 7,55$ [129] |
| Te_6^+ | $\text{Te}_6^+ + \text{Te}_2 + 2e^-$ | 8,52 | |
| | $\text{Te}_6^+ + 2\text{Te} + 2e^-$ | 10,73 | |
| Te_5^+ | $\text{Te}_5^+ + \text{Te}_3 + 2e^-$ | 9,15 | |
| Te_4^+ | $\text{Te}_4^+ + 2\text{Te}_2 + 2e^-$ | 9,78 | |
| | $\text{Te}_4^+ + \text{Te}_4 + 2e^-$ | 9,88 | |
| Te_3^+ | $\text{Te}_3^+ + \text{Te}_3 + \text{Te}_2 + 2e^-$ | 10,79 | Енергія йонізації $8,2 \pm 0,6$ [52]; $9,3$ [18]; $8,1 \pm 0,25$ |
| | $\text{Te}_3^+ + \text{Te}_5 + 2e^-$ | 9,57 | |
| Te_2^+ | $\text{Te}_2^+ + \text{Te}_6 + 2e^-$ | 9,48 | Енергія йонізації $8,4 \pm 0,6$ [52]; $8,3 \pm 0,2$ [18]; $11,71 \pm 0,01$ [38]; $8,3 \pm 0,25$ Енергія появи $9,00$ [20]; $8,26$ [46]; $9,0 \pm 0,2$ [51]; $9,2 \pm 0,25$ |
| Te^+ | $\text{Te}^+ + \text{Te}_4 + \text{Te}_3 + 2e^-$ | 12,46 | Енергія йонізації $9,5 \pm 1,0$ [52]; $8,9$ [18]; $8,96$ [46]; $9,009$ [53]; $8,8 \pm 0,25$ Енергія появи $12,20$ [20]; $10,8 \pm 0,5$ [18]; $8,8 \pm 0,2$ [51]; $10,9 \pm 0,25$ |
| $E_{AP}(\text{Te}_k^+/\text{Te}_6), k = 1-6$ | | | |
| Te_6^+ | $\text{Te}_6^+ + 2e^-$ | 7,62 | $\sim 7,33$ [126]; $6,29$ [123]; $\sim 7,5$ [129] |
| Te_4^+ | $\text{Te}_4^+ + \text{Te}_2 + 2e^-$ | 8,87 | |
| | $\text{Te}_4^+ + 2\text{Te} + 2e^-$ | 11,08 | |
| Te_3^+ | $\text{Te}_3^+ + \text{Te}_2 + \text{Te} + 2e^-$ | 10,82 | $8,2 \pm 0,6$ [52]; $9,3$ [18]; $8,1 \pm 0,25$ |
| | $\text{Te}_3^+ + 3\text{Te} + 2e^-$ | 13,02 | |
| Te_2^+ | $\text{Te}_2^+ + 2\text{Te}_2 + 2e^-$ | 10,22 | Енергія йонізації $8,4 \pm 0,6$ [52]; |
| | $\text{Te}_2^+ + \text{Te}_4 + 2e^-$ | 10,32 | $8,3 \pm 0,2$ [18]; |
| | $\text{Te}_2^+ + \text{Te}_3 + \text{Te} + 2e^-$ | 11,49 | $11,71 \pm 0,01$ [38]; $8,3 \pm 0,25$ |
| | $\text{Te}_2^+ + \text{Te}_2 + 2\text{Te} + 2e^-$ | 12,42 | Енергія появи $9,00$ [20]; $8,26$ [46]; $9,0 \pm 0,2$ [51]; $9,2 \pm 0,25$ |

| Іони | Канал дисоціативної йонізації $e^- + Te_n (n = 8, 6, 2) \rightarrow$ | Розрахована енергія появи, eВ | Експериментальна енергія появи, eВ |
|--------------------------------|---|-------------------------------|---|
| | | ТФГ/ВЗЛУР | |
| Te^+ | $Te^+ + Te_5 + 2e^-$ | 10,40 | Енергія йонізації $9,5 \pm 1,0$ [52]; $8,9$ [18]; $8,96$ [46]; $9,009$ [53]; $8,8 \pm 0,25$ Енергія появи $12,20$ [20]; $10,8 \pm 0,5$ [18]; $8,8 \pm 0,2$ [51]; $10,9 \pm 0,25$ |
| | $Te^+ + Te_3 + Te_2 + 2e^-$ | 11,63 | |
| | $Te^+ + 2Te_2 + Te + 2e^-$ | 12,56 | |
| | $Te^+ + Te_4 + Te + 2e^-$ | 12,66 | |
| | $Te^+ + Te_3 + 2Te + 2e^-$ | 13,83 | |
| | $Te^+ + Te_2 + 3Te + 2e^-$ | 14,76 | |
| | $Te^+ + 5Te + 2e^-$ | 16,96 | |
| $E_{AP}(Te_k^+/Te_2), k = 1-2$ | | | |
| Te_2^+ | $Te_2^+ + 2e^-$ | 8,57 | Енергія йонізації $8,4 \pm 0,6$ [52]; $8,3 \pm 0,2$ [18]; $11,71 \pm 0,01$ [38]; $8,3 \pm 0,25$ Енергія появи $9,00$ [20]; $8,26$ [46]; $9,0 \pm 0,2$ [51]; $9,2 \pm 0,25$ $\sim 7,9$ [126], $7,87$ [123], $\sim 7,95$ [129]; $8,29$ [107] |
| Te^+ | $Te^+ + Te + 2e^-$ | 10,91 | Енергія йонізації $9,5 \pm 1,0$ [52]; $8,9$ [18]; $8,96$ [46]; $9,009$ [53]; $8,8 \pm 0,25$ Енергія появи $10,8 \pm 0,5$ [120]; $11,71 \pm 0,01$ [38]; $12,20$ [20]; $10,8 \pm 0,5$ [18]; $8,8 \pm 0,2$ [51]; $10,9 \pm 0,25$ |

Пряма йонізація молекули Te_2 ($n = 2$) потребує енергії $8,57$ eВ, меншої від енергії появи $9,2 \pm 0,25$ eВ та близької до енергії йонізації $8,3 \pm 0,25$ eВ, які ми виміряли. У випадку утворення йона Te_2^+ в процесі дисоціативної йонізації $e^- + Te_3 \rightarrow Te_2^+ + Te + 2e^-$ розрахована нами величина енергії появи $E_{AP}[Te_2^+ - Te/Te_3]$ є $9,50$ eВ (за енергіями $I(Te_2) = 8,57$ eВ та $D(Te_2 - Te/Te_3) = 0,93$ eВ з табл. 15). Це на $0,3$ eВ більше за наведене вище виміряне значення енергії появи. Якщо використати експериментальне значення $I(Te_2) = 8,3 \pm 0,25$ eВ та розраховану нами величину $D(Te_2 - Te/Te_3) = 0,93$ eВ, то отримуємо $E_{AP}(Te_2^+ - Te/Te_3) = 9,23$ eВ. Та-

ким чином, можна вважати, що йон Te_2^+ утворюється в процесі дисоціативної йонізації молекули Te_3 .

У випадку $n = 7,8$ енергії появи йона Te_2^+ будуть теж близькі до експериментального значення внаслідок малих величин $D(Te_2 - Te_5/Te_7)$ та $D(Te_2 - Te_6/Te_8)$. За процесами дисоціативної йонізації $e^- + Te_n \rightarrow Te_2^+ + Te_{n-2} + 2e^-$, з $n = 5,6$, величина енергій появи йона Te_2^+ буде більша внаслідок більших значень $D(Te_2 - Te_{n-2}/Te_n)$. Енергія дисоціації $D(2Te_2/Te_4)$, яку ми отримали, є від'ємною, тобто по такому каналу цей кластер має розпадатися, що призводить до збільшення кількості двоатомних молекул телуру.

Пряма іонізація молекули Te_3 ($n = 3$) потребує енергії 7,90 еВ, що дещо менше від вимірної нами енергії іонізації $8,1 \pm 0,25$ еВ та до $8,2 \pm 0,6$ еВ у [52]. У випадку утворення йона Te_3^+ у процесі дисоціативної іонізації $e^- + \text{Te}_4 \rightarrow \text{Te}_3^+ + \text{Te} + 2e^-$ розрахована нами величина енергії появи $E_{\text{AP}}[\text{Te}_3^+ - \text{Te}/\text{Te}_4]$ є 9,07 еВ (за енергіями $I(\text{Te}_3) = 7,90$ еВ та $D(\text{Te}_3 - \text{Te}/\text{Te}_4) = 1,17$ еВ з табл. 15). Також це близьке до значення 9,3 еВ з роботи [18]. Енергії появи йона Te_3^+ з молекул Te_n для $n = 5-8$ будуть більші, ніж розраховані значення внаслідок більших відповідних величин $D(\text{Te}_3 - \text{Te}_{n-3}/\text{Te}_n)$. Таким чином, можна вважати, що в нашому експерименті йон Te_3^+ утворюється в процесі прямої іонізації молекули Te_3 , а в роботі [18] – у процесі дисоціативної іонізації молекули Te_4 .

На рисунках 25–27 наведено розраховані максимальні та мінімальні значення енергії появи певних йонних фрагментів телуру – $E_{\text{AP}}(\text{Te}_k^+/\text{Te}_8)$, $k \leq 8$; $E_{\text{AP}}(\text{Te}^+/\text{Te}_n)$, $1 \leq n \leq 8$ та $E_{\text{AP}}(\text{Te}_2^+/\text{Te}_n)$, $2 \leq n \leq 8$. З цих рисунків бачимо, що величина мінімальної енергії появи теж, як і у випадках сірки та селену, чутливіша до зміни енергетичних характеристик утворюваних фрагментів, ніж максимальної енергії. Максимальні величини цих мінімальних енергій появи такі: $E_{\text{AP}}(\text{Te}_k^+ - \text{Te}_{8-k}/\text{Te}_8) = 10,49$ еВ за $k = 1$; $E_{\text{AP}}(\text{Te}^+ - \text{Te}_{n-1}/\text{Te}_n) = 10,97$ еВ для $n = 5$; $E_{\text{AP}}(\text{Te}_2^+ - \text{Te}_{n-2}/\text{Te}_n) = 10,32$ еВ для $n = 6$. Відповідно, мінімальні величини мінімальних енергій появи такі: $E_{\text{AP}}(\text{Te}_k^+ - \text{Te}_{8-k}/\text{Te}_8) = 7,67$ еВ за $k = 8$; $E_{\text{AP}}(\text{Te}^+ - \text{Te}_{n-1}/\text{Te}_n) = 8,71$ еВ для $n = 1$; $E_{\text{AP}}(\text{Te}_2^+ - \text{Te}_{n-2}/\text{Te}_n) = 8,46$ еВ для $n = 4$. Порівнюючи ці енергії появи з кластерів сірки та селену бачимо, що в цілому величина енергії появи дещо меншає під час переходу від сірки до телуру. Більше того, розташування мінімумів, за умови відповідних k та n , у кластерах цих елементів майже не змінюються від сірки до телуру, а кількість та розташування деяких максимумів змінюються.

Двозарядні йони молекул телуру. Наведені на рисунках 25–27 дані про розраховані максимальні та мінімальні енергії появи однозарядних йонних фрагментів Te_k^+ , $k = 1-8$, також, як у випадку сірки та селену, можна використати для знаходження аналогічних енергій появи двозарядних йонних фрагментів Te_k^{2+} . Для цього, згідно з вищенаведеними формулами, треба до відповідних енергій додати потенціали іонізації йонів Te_k^+ .

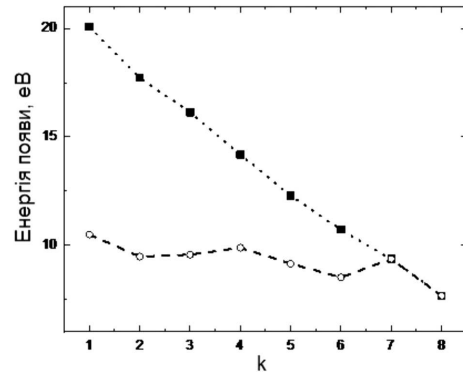


Рис. 25. Розраховані максимальна (■) $E_{\text{AP}}[\text{Te}_k^+ - (8-k)\text{Te}/\text{Te}_8]$ та мінімальна (○) $E_{\text{AP}}(\text{Te}_k^+ - \text{Te}_{8-k}/\text{Te}_8)$ енергії появи йонного фрагмента Te_k^+ ($k \leq 8$). При $k = 8$ використано енергію іонізації молекули Te_8

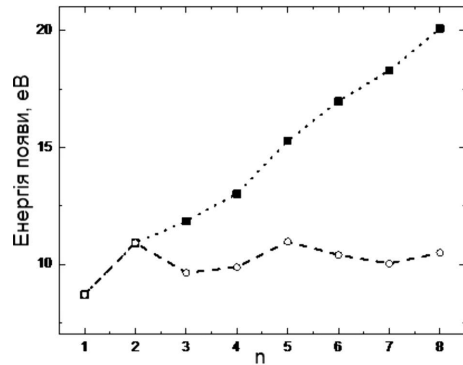


Рис. 26. Розраховані максимальна (■) $E_{\text{AP}}[\text{Te}^+ - (n-1)\text{Te}/\text{Te}_n]$ та мінімальна (○) $E_{\text{AP}}(\text{Te}^+ - \text{Te}_{n-1}/\text{Te}_n)$ енергії появи йонного фрагмента Te^+ ($1 \leq n \leq 8$). При $n = 1$ використано енергію іонізації атома Te

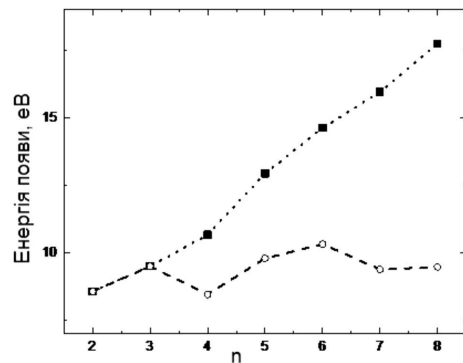


Рис. 27. Розраховані максимальна (■) $E_{\text{AP}}[\text{Te}_2^+ - (n-2)\text{Te}/\text{Te}_n]$ та мінімальна (○) $E_{\text{AP}}(\text{Te}_2^+ - \text{Te}_{n-2}/\text{Te}_n)$ енергії появи йонного фрагмента Te_2^+ ($2 \leq n \leq 8$). При $n = 2$ використано енергію іонізації молекули Te_2

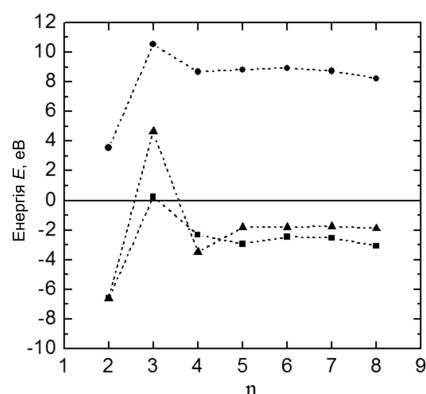


Рис. 28. Розрахований баланс енергій E у реакціях утворення пар фрагментів з йонів Te_n^{2+} ($n = 2-8$) за каналами: ● – $(Te^+ - Te_{n-1}^+)$, ■ – $(Te^{2+} - Te_{n-1})$, ▲ – $(Te - Te_{n-1}^{2+})$

Виміряна нами енергія йонізації, що приводить до появи двозарядного йона Te^{2+} , дорівнює $20,6 \pm 0,25$ (27,3 [46], 18,6 [53]) (див. табл. 6). Розбіжність у наведених даних свідчить про те, що йон Te^{2+} у цих роботах утворюється в різних реакціях. Якщо йон Te^{2+} може утворюватися в процесі дисоціативної йонізації молекули Te_2 , то розрахована енергія його появи дорівнює 29,78 еВ. Якщо ж він утворюється в процесі дисоціативної йонізації молекулярного йона Te_2^+ , то розрахована енергія його появи буде меншою на величину потенціалу йонізації молекули Te_2 та дорівнюватиме 21,21 еВ. Зауважимо, якщо цей процес проходить з утворенням від'ємного йона Te^- , то енергія появи пари $Te^{2+} - Te^-$ буде складати 19,37 еВ, тобто буде менша на величину енергії спорідненості атома телуру до електрона (розрахована величина 1,84 еВ).

Якщо йон Te^{2+} утворюється в процесі прямої йонізації атомарного йона Te^+ , як і у випадку утворення двозарядного йона селену, то його енергія появи буде дорівнювати потенціалу йонізації $I(Te^+) = 18,6$ еВ цього йона [109]. Розраховане нами значення складає $I(Te^+) = 18,87$ еВ (див. табл. 15). Як бачимо, ці значення добре співпадають з даними [53], але менші за експериментальні – на 2 еВ від [109] та на 1,73 еВ від наших, відповідно. Зазначимо також, що вони значно менші за дані з [46]. Пряма йонізація молекулярного йона Te_2^+ потребує меншої за $I(Te^+)$ енергії, і її розрахована величина складає $I(Te_2^+) = 14,61$ еВ.

Таким чином, спостережений нами йон Te^{2+} скоріше за все утворюється в процесі дисоціативної йонізації молекулярного йона Te_2^+ , а йон Te^{2+} , спо-

стережений в роботі [53], – в процесі прямої йонізації атомарного йона Te^+ .

У роботі [46] визначено енергію двократної йонізації 27,3 еВ (табл. 6). Якщо взяти до уваги наші розрахунки цієї енергії $I(Te) + I(Te^+) = 27,58$ еВ, то можна стверджувати, що йон Te^{2+} утворюється в процесі прямої двоелектронної йонізації атома Te .

Зауважимо, що утворення йонів Te^{2+} в процесах $e^- + Te_n \rightarrow Te^{2+} + Te_{n-1} + 3e$ для $n = 3-8$ потребує енергії $27,58$ еВ + $D(Te - Te_{n-1}/Te_n)$, що більше за наше спостережене значення. Утворення в цьому процесі від'ємного йона Te_{n-1}^- дещо зменшить цю енергію на величину енергії $E_a(Te_{n-1})$ спорідненості молекули. Утворювання йонів Te^{2+} в процесах $e + Te_n^+ \rightarrow Te^{2+} + Te_{n-1} + 2e$ ($n = 3-8$) потребує енергії $27,58$ еВ + $D(Te - Te_{n-1}/Te_n) - I(Te_n)$, яка також більша за спостережене нами значення (див. табл. 15). Утворювання від'ємного йона Te_{n-1}^- в цьому процесі дає такі величини розрахованої енергії появи (в еВ): для $n = 3 - 18,52$, $n = 4 - 19,52$, $n = 5 - 19,49$, $n = 6 - 19,13$, $n = 7 - 18,71$, $n = 8 - 19,02$. Бачимо, що для $n = 3,7$, у випадку йонів Te_3^+ і Te_7^+ , енергія є близькою до значення, спостереженого в роботі [53].

Розрахований у наближенні ТФГ/ВЗЛҮР баланс енергій у вищевказаних реакціях з двократними двоатомними йонами Te_2^{2+} становить: в канал $2Te^+/Te_2^{2+} - 3,56$ еВ; канал $(Te^{2+} - Te)/Te_2^{2+} - -6,6$ еВ. Звідси випливає, що йон Te_2^{2+} є нестабільним до розпаду на два йони Te^+ , які розлітаються із сумарною кінетичною енергією 3,56 еВ. На рис. 28 показано поведінку розрахованого в наближенні ТФГ/ВЗЛҮР балансу енергій в реакціях утворення пар фрагментів з йонів Te_n^{2+} за кількістю атомів n за трьома каналами. З рисунку бачимо, що йони Te_n^{2+} , як і у випадку йонів селену, є нестабільними до розпаду на два йони Te^+ та Te_{n-1}^+ для всіх $n = 2-8$. До того ж для $n = 3$ виділяється максимальна (10,55 еВ) енергія – як кінетична енергія йонів Te^+ та Te_2^+ , і мінімальна (3,56 еВ) енергія – за умови $n = 2$ для двох йонів Te^+ .

Як і у випадку сірки та селену, для $n = 3$ розрахований баланс енергій для двоатомних двозарядних йонів досягає максимуму за модулем і у випадках їхніх розпадів на двозарядні йонні і нейтральні фрагменти – Te^{2+} і Te_2 та Te і Te_2^{2+} . До того ж у першому і другому випадках це дійсно

розпад з малою (0,25 eV) та великою (4,65 eV) відділеною енергією, відповідно. Для інших n вказаних випадків розпадів не буде – йони Te_n^{2+} стабільні, але енергія зв'язку дещо менша, ніж у випадку йонів селену.

5. Висновки

Проведені комплексні дослідження елементарних процесів – збудження атомів і молекул, йонізації (утворення позитивних і негативних йонів (0–70 eV) – під час проходження електронів контрольованої енергії з халькогенами (сірка, селен і телур) в газовій фазі дали змогу встановити таке:

- склад пари сірки, селену і телуру містить в основному дво- та багатоатомні молекули M_n ($n = 2-8$), а атомарна складова не перевищує декількох процентів;
- утворювання атомарних йонів відбувається в основному внаслідок дисоціативної йонізації молекул;
- вперше виміряно повні (інтегральні) перерізи йонізації, і ймовірність утворювання негативних йонів лежить в області 0–10 eV, а величина їх утворювання менша на порядок за ймовірність утворювання позитивних йонів;
- визначено енергетичні пороги появи позитивних і негативних йонів;
- показано, що співвідношення інтенсивності ізотопних піків до основного зберігається як для атомних, так і для молекулярних складових;
- вперше в парах халькогенів виявлено двозарядні йони S^{++} , Se^{++} і Te^{++} , для яких виміряно енергетичні залежності їх утворювання електронним ударом;
- в оптичному спектрі досліджуваних елементів в спектральному діапазоні 200–600 нм за низьких енергій електронів 3–15 eV домінують молекулярні смуги, які зв'язані з двоатомними молекулами;
- для селену і телуру однозначно показано, що резонансні атомарні лінії в біляпороговій області збуджуються в результаті дисоціативного збудження двоатомних молекул.

Комбінація мас-спектрометричного і оптичного методів досліджень з використанням монокінетичних електронів контрольованої енергії в дослідженні атомів і складних молекул в газовій фазі уможливило спростити процедуру ідентифікації атомарних і молекулярних станів та отримати

цінну інформацію про перебіг тих чи інших елементарних процесів.

Теоретично досліджено енергетичні характеристики – потенціали йонізації, енергії спорідненості до електрона, енергії дисоціації – кластерів атомів халькогенів. Ці характеристики застосовано до аналізу механізмів фрагментації кластерів у процесах дисоціативної йонізації. Отримані величини були співставлені з експериментальними даними та у більшості випадків показали задовільну узгодженість з ними. Незначні відмінності між експериментальними та розрахованими величинами можна вважати наслідком неврахування коливних ступенів вільності в початкових та кінцевих молекулярних системах. При аналізові величин енергій появи та можливих каналів перебігу процесів фрагментації треба враховувати збудження станів початкових молекул та утворення негативних атомарних і молекулярних йонів (аніонів).

Розраховано енергії появи позитивних йонних фрагментів із вказаних кластерів за різноманітними каналами реакції. У ряді випадків визначено канали утворювання йонних фрагментів у наявних експериментах. Отримані результати розрахунків енергій появи за різними каналами фрагментації процесу дисоціативної йонізації гомоатомних молекулярних мішеней – кластерів сірки S_n , селену Se_n та телуру Te_n ($n = 2-8$) – свідчать про достатню успішність застосованої теоретичної методики.

Однозарядні йони S_n^+ , Se_n^+ кластерів сірки та селену утворюються, як правило, в процесі прямої, а не дисоціативної йонізації родоначальних молекул S_n , Se_n . Йони телуру Te^+ і Te_2^+ утворюються в процесі дисоціативної йонізації молекул Te_2 та Te_3 . Йон Te_3^+ утворюється в процесі прямої йонізації молекули Te_3 . У роботі [66] встановлено, що можливо цей йон утворюється з молекули Te_4 в процесі дисоціативної йонізації.

Проаналізовано процеси утворювання двозарядних йонів. Так, йони S_2^{2+} і S_2^{3+} утворюються в газовій суміші в процесах прямої йонізації йонів S_2^+ і S_2^{2+} . Двозарядний йон Se^{2+} утворюється внаслідок прямої йонізації атомарного йона Se^+ , а двозарядний йон Te^{2+} – в процесі дисоціативної йонізації молекулярного йона Te_2^+ . Розрахунки показали, що двозарядні йони S_n^{2+} , Se_n^{2+} , Te_n^{2+} є енергетично нестабільними відносно розпаду на відповідні однозарядні йони, наприклад, на Te^+ разом

із Te_{n-1}^+ . Що стосується розпаду на пари фрагментів (наприклад, Te^{2+} і Te_{n-1} та Te і Te_{n-1}^{2+}), то в цілому вони є стабільними, стійкими.

Теоретичну методику можна доволі успішно застосовувати для систематичного описування енергетичних характеристик процесу дисоціативної йонізації та бути підставою для аналізування каналів перебігу можливих реакцій, навіть в процесах дисоціативної йонізації з утворенням позитивних багатозарядних йонів.

Роботу було виконано за часткової фінансової підтримки наукових проектів Цільової програми наукових досліджень НАН України “Перспективні дослідження з фізики плазми, керованого термоядерного синтезу та плазмових технологій” на 2017–2019 рр. та Цільової програми наукових досліджень Відділення фізики і астрономії НАН України за напрямом “Виконання на конкурсній основі найважливіших для держави наукових досліджень і розробок, в тому числі з високим ступенем їх готовності”.

Автори висловлюють подяку Є.Е. Контрошу, П.П. Маркушу та Т.Ю. Попик за допомогу при підготовці цієї роботи. Особиста подяка за плідну співпрацю науковим колегам N. Aquirre, S. Diaz-Tendero (Мадрид, Іспанія) (дослідження кластерів сірки) та S.T.S. Kovács, P. Herczku, Z. Juhász, E. Vene, B. Sulik, L. Gulyás, L. Sarkadi, S. Ricz (Дебрецен, АТОМКИ, Угорщина) (аналіз продуктів зіткнень молекул з високоенергетичними частинками).

1. J.H. Gross. *Mass Spectrometry: A Textbook* (Springer Verlag, 2011).
2. A.N. Zavilopulo, A.S. Agafonova, A.V. Snegurskii. Electron impact-induced ionization and dissociation of the freon-12 molecule. *Techn. Phys.* **55**, 1735 (2010).
3. A.N. Zavilopulo, O.B. Shpenik, O.V. Pilipchynets. Mass spectrometry of a xylitol molecule. *Techn. Phys.* **64**, 8 (2019).
4. A.N. Zavilopulo, F.F. Chipev, O.B. Shpenik. Ionization of nitrogen, oxygen, water, and carbon dioxide molecules by near-threshold electron impact. *Techn. Phys.* **50**, 402 (2005).
5. L.M. Feaga, M.A. McGrath, P.D. Feldman. The abundance of atomic sulfur in the atmosphere of Io, *Astrophys. J.* **570**, 439 (2002).
6. J. Berkovitz, J.R. Marquart. Equilibrium composition of sulfur vapor. *J. Chem. Phys.* **39**, 275 (1963).
7. M. Harnisch, N. Weinberger, S. Denifl, P. Scheier, O. Echt. Helium droplets doped with sulfur and C_{60} . *J. Phys. Chem. C* **119**, 10919 (2015).

8. E. Rühl. Core level excitation, ionization, relaxation, and fragmentation of free clusters. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **229**, 117 (2003).
9. W. Rosinger, M. Grade, W. Hirschwald. Electron impact induced excitation processes involving the sulfur clusters S_2 to S_8 . *Ber. Bunsen. Phys. Chem.* **87**, 536 (1983).
10. H.P. Saha, D. Lin. *Ab initio* calculation for low-energy elastic scattering of electrons from sulfur atoms. *Phys. Rev. A* **56**, 1897 (1997).
11. O. Zatsarinny, S.S. Tayal. Low-energy electron collisions with atomic sulfur: *R*-matrix calculation with non-orthogonal orbitals. *J. Phys. B* **34**, 3383 (2001).
12. H. Murai, Y. Ishijima, T. Mitsumura, Y. Sakamoto, H. Kato, M. Hoshino, F. Blanco, G. García, P. Limão-Vieira, M.J. Brunger, S.J. Buckman, H. Tanaka. A comprehensive and comparative study of elastic electron scattering from OCS and CS_2 in the energy region from 1.2 to 200 eV. *J. Chem. Phys.* **138**, 054302 (2013).
13. C. Winstead, P. G. Hipes, M.A.P. Lima, V. McKoy. Studies of electron collisions with polyatomic molecules using distributed-memory parallel computers. *J. Chem. Phys.* **94**, 5455 (1991).
14. S. Kaur, A. Bharadvaja, K.L. Baluja. Electron-impact study of S_3 using the *R*-matrix method. *Phys. Rev. A* **83**, 062707 (2011).
15. N. Greenwood, A. Earnshaw. *Chemistry of the Elements* (Butterworth-Heinemann, 1997).
16. Z.J. Becker. Elemental Selenium. In *Chemical Thermodynamics of Selenium*. Edited by F.J. Mompean, J. Perrone, M. Illemassène (Elsevier, 2010), Ch. V.1.
17. L.G. Johansson, E. Gafvelin, J. Amér. Selenocysteine in proteins-properties and biotechnological use. *Biochim. Biophys. Acta* **1726**, 1 (2005).
18. *NIST Standard Reference Database*. <http://www.webbook.nist.gov>.
19. G. Audi, A.H. Wapstra, C. Thibault. The AME2003 (NUBASE) atomic mass evaluation (II). Tables, graphs, and references. *Nucl. Phys. A* **729**, 3 (2003).
20. R. Viswanathan, R. Balasubramanian, D. Raj, D. Albert, B.M. Sai, N.T.S. Lakshmi. Vaporization studies on elemental tellurium and selenium by Knudsen effusion mass spectrometry. *J. Alloy. Compd.* **603**, 75 (2014).
21. E. Illenberger, J. Momigny. *Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization* (Springer, 1992).
22. *Advanced Topics in Theoretical Chemical Physics*. Edited by J. Maruani, R. Lefebvre, E.J. Brändas (Kluwer Academic, 2003).
23. J.H. Gross. Principles of ionization and ion dissociation. In J.H. Gross. *Mass Spectrometry. A Textbook* (Springer, 2011), p. 21.
24. Z.J. Becker, K. Rademann, F. Hensel. Ultraviolet photoelectron studies of the molecules Se_5 , Se_6 , Se_7 and Se_8 with relevance to their geometrical structure. *Z. Phys. D* **19**, 229 (1991).

25. A.N. Zaviropulo, O.B. Shpenik, A.M. Mylymko. Examination of a molecular Se beam by mass spectrometry with electron ionization. *Techn. Phys.* **62**, 359 (2017).
26. G. Ganteför, S. Hunsicker, R.O. Jones. Prediction and observation of ring and chain isomers in Sn^- ions. *Chem. Phys. Lett.* **236**, 43 (1995).
27. O.B. Shpenik, A.N. Zaviropulo, O.V. Pylypchynets. Electron impact ionization of tellurium in the gas phase. *Dopov. Nat. Akad. Nauk Ukr.* No. 5, 44 (2018) (in Ukrainian).
28. A.N. Zaviropulo, M.I. Mykyta, A.N. Mylymko, O.B. Shpenik. Ionization and dissociative ionization of methane molecules. *Techn. Phys.* **58**, 1251 (2013).
29. A.N. Zaviropulo, O.B. Shpenik, A.S. Agafonova. Electron impact ionization of gas-phase guanine near the threshold. *J. Phys. B* **42**, 1 (2009).
30. J.E. Kontros, L. Szótér, I.V. Chernyshova, O.B. Shpenik. Cross sections of slow electron scattering by cadmium atoms. *J. Phys. B* **35**, 2195 (2002).
31. N.M. Erdevdy, O.B. Shpenik, P.P. Markush. Electron-impact excitation of gas-phase sulfur. *J. Appl. Spectrosc.* **82**, 19 (2015).
32. A.N. Zaviropulo, E.A. Mironets, A.S. Agafonova. An upgraded ion source for a mass spectrometer. *Instrum. Experim. Techn.* **55**, 65 (2012).
33. G. Dudek, E.P. Dudek. The mass spectrum of sulfur. *J. Chem. Educ.* **66**, 304 (1989).
34. P. Bradt, F.L. Mohler, V.H. Dibeler. Mass spectrum of sulfur vapor. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **57**, No. 4, 223 (1956).
35. H. Rau. Vapour composition and critical constants of selenium. *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 525 (1974).
36. H. Fujisaki, J.B. Westmore, A.W. Tickner. Mass spectrometric study of subliming selenium. *Can. J. Chem.* **44**, 3063 (1966).
37. K. Kooser, D.T. Ha, E. Itälä, J. Laksman, S. Urpelainen, E. Kukk. Size selective spectroscopy of Se microclusters. *J. Chem. Phys.* **137**, 044304 (2012).
38. J. Berkowitz, W.A. Chupka. Photoionization of high-temperature vapors. VI. S_2 , Se_2 , and Te_2 . *J. Chem. Phys.* **50**, 4245 (1969).
39. R. Yamdagni, R.F. Porter. Mass spectrometric and torsion effusion studies of the evaporation of liquid selenium. *J. Electrochem. Soc.* **115**, 601 (1968).
40. A.K. Hearley, B.F.G. Johnson, J.S. McIndoe, D.G. Tuck. Mass spectrometric identification of singly-charged anionic and cationic sulfur, selenium, tellurium and phosphorus species produced by laser ablation. *Inorg. Chim. Acta* **334**, 105 (2002).
41. G.M. Minchev, M. Eddrief, L.M. Trendafilov, H.M. Nardikian, K.L. Trendafilov. Investigation of Se molecular beams used for MBE. *Vacuum* **47**, 157 (1996).
42. M. Albeck, S. Shaik. Identification of tellurium-containing compounds by means of mass spectrometry. *J. Organomet. Chem.* **91**, 307 (1975).
43. *Proceedings of the Workshop on Knudsen Effusion Mass Spectrometry (April 23–25, 2012. Juelich, Germany)*. Edited by N. Jacobson, T. Markus. *ECS Trans.* **46** (2013).
44. R. Viswanathan, M. Sai Baba, D. Darwin, A. Raj, R. Balasubramanian, C.K. Mathews. A high temperature mass spectrometric study of tellurium and selenium clusters. In *Advance in Mass Spectrometry*. Edited by J.F.J. Todd (John Wiley and Sons, 1985), p. 1087.
45. J.T. Snodgrass, J.V. Coe, K.M. McHugh, C.B. Freidhoff, K.H. Bowen. Photoelectron spectroscopy of selenium and tellurium containing negative ions: SeO_2^- , Se_2^- , and Te_2^- . *J. Phys. Chem.* **93**, 1249 (1989).
46. K.F. Willey, P.Y. Cheng, T.G. Taylor, M.B. Bishop, M.A. Duncan. Photoionization and mass selected photodissociation of tellurium clusters. *J. Phys. Chem.* **94**, 1545 (1990).
47. D. Hohl, R.O. Jones. Structure of sulfur clusters using simulated annealing: S_2 to S_{13} . *J. Chem. Phys.* **89**, 6823 (1988).
48. J. Berkowitz, C. Lifshitz. Photoionization of high temperature vapors. II. Sulfur molecular species. *J. Chem. Phys.* **48**, 4346 (1968).
49. Sh.Sh. Demesh, A.N. Zaviropulo, O.B. Shpenik, E.Yu. Remeta. Fragment appearance energies in dissociative ionization of a sulfur hexafluoride molecule by electron impact. *Techn. Phys.* **60**, 830 (2015).
50. S.R. Freund, C.R. Wetzel, J.Sh. Randy, R.T. Hayes. Cross section measurements for electron impact ionization of atoms. *Phys. Rev. A* **41**, 3575 (1990).
51. J. McFarlane, J.C. LeBlanc. Whiteshell Laboratories Pinawa. Manitoba ROE 1L0 AECL-11333. COG-95-276-I, 51 (1996).
52. J. L.Franklin, J.G. Dillard, H.M. Rosenstock, J.T. Herron, K. Draxl, F.H. Field. Ionization potentials, appearance potentials, and heats of formation of gaseous positive ions. *Nat. Stand. Ref. Data Ser.* **26**, 289 (1969).
53. C.E. Moore. Ionization potentials and ionization limits derived from the analysis of optical spectra. *Nat. Stand. Ref. Data Ser.* **34**, 22 (1970).
54. G.J. Schulz. Resonances in electron impact on diatomic molecules. *Rev. Mod. Phys.* **45**, 423 (1973).
55. H. Feshbach. A unified theory of nuclear reactions. *Ann. Phys.* **19**, 287 (1962).
56. H.S. Taylor. Qualitative aspects of resonances in electron-atom and electron-molecule scattering, excitation, and reactions. *J. Chem. Phys.* **45**, 2872 (1966).
57. Y. Le Coat, L. Bouby, J.P. Guillotin, J.P. Ziesel, Le Coat Y. Negative ion formation by electron attachment in S_2 and in the sulphur vapour. *J. Phys. B* **29**, 545 (1996).
58. J. Berkowitz. *Photoabsorption, Photoionization, and Photoelectron Spectroscopy* (Academic Press, 1979).
59. M. Schmidt, W. Siebert, K.W. Bagnall. Photoelectron spectroscopy of small tellurium clusters. *J. Non-Cryst. Solids* **312–314**, 337 (2002).

60. V. Kaufman, W.C. Martin. Wavelengths and energy level classifications for the spectra of sulfur (S I through S XVI). *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22**, 279 (1993).
61. D.A. Peterson, L.A. Schlie. Stable pure sulfur discharges and associated spectra. *J. Chem. Phys.* **73**, 1551 (1980).
62. J.E. Ruedy, R.C. Gibbs. The arc spectrum of selenium. *Phys. Rev.* **46**, 880 (1934).
63. A.N. Zavilopulo, P.P. Markush, O.B. Shpenik. Electron impact ionization and dissociative ionization of sulfur in the gas phase. *Techn. Phys.* **59**, 951 (2014).
64. D.C. Martin. Analysis of the spectrum of Se II. *Phys. Rev.* **48**, 938 (1935).
65. M. Urban, H.F.G. Dierksen, M. Jurek. Metastability in the sulphur molecule S_2^{2+} and S_2^{3+} cations. A theoretical study. *Mol. Phys.* **94**, 199 (1988).
66. A. Benamar, D. Rayane, P. Melinon, B. Tribollet, M. Broyer. Comparison between selenium and tellurium clusters. *Z. Phys. D* **19**, 237 (1991).
67. T.D. Märk. Fundamental aspects of electron impact ionization. *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* **45**, 125 (1982).
68. A.N. Zavilopulo, O.B. Shpenik, A.V. Snegursky, F.F. Chipnev, V.S. Vukstich. Threshold electron impact ionization of SF_6 molecule. *Tech. Phys. Lett.* **31**, 785 (2005).
69. J.H. Gross, P.J. Todd. *Mass Spectrometry. A Textbook* (Springer, 2004).
70. L.G. Christophorou, J.K. Olthoff. *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Ga, Se, S* (Springer, 2004).
71. K. Levsen. *Fundamental Aspects in Organic Mass Spectrometry* (Verlag Chemie, 1978).
72. Sh.Sh. Demesh, E.Yu. Remeta. Ion appearance energies at electron-impact dissociative ionization of sulfur hexafluoride molecule and its fragments. *Eur. Phys. J. D* **69**, 168 (2015).
73. Ш.Ш. Демеш, А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпенник, Е.Ю. Ремета. Энергия появления фрагментов гексафторида серы электронным ударом. *Ж. Тех. Физ.* **85**(6), 44 (2015).
74. *Electron Impact Ionization*. Edited by T.D. Märk, G.H. Dunn (Springer, 1985).
75. Sh.Sh. Demesh, E.Yu. Remeta. Appearance energies of the SF_6 molecule ionic fragments studied *ab initio*. In *Proceedings of the 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems*. (Comenius University, Bratislava, 2014), p. 67.
76. K.J. Laidler, J.H. Meiser. *Physical Chemistry* (Benjamin/Cummings, 1982).
77. S.T.S. Kovács, P. Herczku, Z. Juhász, B. Sulik. Fragmentation of H_2O molecules induced by singly charged projectiles. *J. Phys.: Conf. Ser.* **635**, 032115 (2015).
78. S.T.S. Kovács, P. Herczku, Z. Juhász, L. Sarkadi, L. Gulyás, B. Sulik. Ionization of small molecules induced by H^+ , He^+ , and N^+ projectiles: Comparison of experiment with quantum and classical calculations. *Phys. Rev. A* **94**, 012704 (2016).
79. S.T.S. Kovács, P. Herczku, Z. Juhász, L. Sarkadi, L. Gulyás, B. Sulik. Dissociative ionization of the H_2O molecule induced by medium-energy singly charged projectiles. *Phys. Rev. A* **96**, 032704 (2017).
80. M.W. Schmidt, K.K. Baldrige, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T.L. Windus, M. Dupuis, J.A. Montgomery. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
81. W. Kohn, L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
82. A.D. Becke. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997).
83. T. Helgaker, W. Klopper, A. Halkier, K.L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen. Highly accurate *ab initio* computation of thermochemical data. In *Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data* (Kluwer, 2001), Ch. 1.
84. R.O. Jones, P. Ballone. Density functional and Monte-Carlo studies of sulfur. I. Structure and bonding in S_n rings and chains ($n = 2-18$). *J. Chem. Phys.* **118**, 9257 (2003).
85. S. Kohara, A. Goldbach, N. Koura, M.-L. Saboungi, L.A. Curtiss. Vibrational frequencies of small selenium molecules. *Chem. Phys. Lett.* **287**, 282 (1998).
86. T. Arion, R. Flesch, T. Schlatholter, F. Alvarado, R. Hoekstra, R. Morgenstern, E. Rühl. Collision induced fragmentation of free sulfur clusters. *Int. J. Mass Spectrom.* **277**, 197 (2008).
87. P. Ghosh, J. Bhattacharjee, U.V. Waghmare. The origin of stability of helical structure of tellurium. *J. Phys. Chem. C* **112**, 983 (2008).
88. Sh.Sh. Demesh, E.Yu. Remeta. Appearance energies of S_k^+ ions from S_n molecules studied *ab initio*. In *Proceedings of the 3rd XUV/X-Ray Light and Fast Ions for Ultrafast Chemistry General Meeting*. Edited by K. T. Hókési (ATOMKI/DE/ELFT, Debrecen, 2015), p. 33.
89. Ш.Ш. Демеш. Енергії появи іонів фторидів сірки та енергії іонізації молекулярних орбіталей. *Наук. Вісн. Ужсг. Унів. Сер. Фіз.* **38**, 110 (2015).
90. Sh. Demesh, E. Remeta. Theoretical study of sulphur cluster fragmentation. In *Proceedings of the 12th European Conference on Atoms, Molecules and Photons* (Goethe-Universität, Frankfurt, 2016), p. 137.
91. Sh. Demes, V. Kelemen, E. Remeta. Theoretical study of elastic electron scattering by sulphur clusters. In *Proceedings of the 50th Anniversary EGAS conference*. (Jagiellonian University, 2018), p. 83.
92. Sh.Sh. Demesh, V.I. Kelemen, E.Yu. Remeta. Potential electron scattering by the phosphorous systems P_n ($n = 1-3$). *J. Phys.: Conf. Ser.* **635**, 072020 (2015).
93. Ш.Ш. Демеш, В.І. Келемен, Е.Ю. Ремета. Потенціальне розсіювання електрона молекулою. *Ж. Фіз. Досл.* **19** (4), 4301 (2016).

94. Sh.Sh. Demesh, V.I. Kelemen, E.Yu. Remeta. Potential electron scattering by P₂ and P₃ phosphorus molecules. *Ukr. J. Phys.* **61**, 291 (2016).
95. S. Demesh, V. Kelemen, E. Remeta. Elastic electron scattering by the CF₃ radical in the 1–1000 eV energy range. *J. Phys. B* **50**, 135201 (2017).
96. A.N. Zaviropulo, O.B. Shpenik, P.P. Markush, M.I. Mykyta. Electron-impact ionization of sulfur in the gas phase. *Tech. Phys. Lett.* **40**, 13 (2014).
97. E. Rühl. Core level excitation, ionization, relaxation, and fragmentation of free clusters. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **229**, 117 (2003).
98. P.F. Kelly. Oxygen, sulfur, selenium and tellurium. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **97**, 95. (2001).
99. S.J. Brotton, J.W. McConkey. Dissociative excitation and fragmentation of S₈ by electron impact. *J. Chem. Phys.* **134**, 204301 (2011).
100. S. Millefiori, A. Alparone. *Ab initio* study of the structure and polarizability of sulfur clusters, S_n ($n = 2-12$). *J. Phys. Chem. A* **105**, 9489 (2001).
101. I.N. Levine. *Quantum Chemistry* (Prentice-Hall, 2000).
102. A. Szabo, N.S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (Dover, 1996).
103. Computational Chemistry Comparison and Benchmark Data Base Release. *NIST Standard Reference Database N 101* (2018).
104. F.A. Cotton, G. Wilkinson. *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text* (Interscience Publishers, 1972).
105. K.P. Huber. G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, 1979).
106. J.A. Kerr. Bond dissociation energies by kinetic methods. *Chem. Rev.* **66**, 465 (1966).
107. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. *Справочник по атомной и молекулярной физике* (Атомиздат, 1980).
108. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions* (Springer, 1985).
109. А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. *Параметры атомов и атомарных ионов. Справочник* (Энергоатомиздат, 1986).
110. А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпенник, П.П. Маркуш, М.И. Микита. Ионизация серы в газовой фазе электронным ударом. *Письма в ЖТФ* **40**(1), 29 (2014).
111. S. Hunsicker, R.O. Jones, G. Ganteför. Rings and chains in sulfur cluster anions S⁻ to S₉: Theory (simulated annealing) and experiment (photoelectron detachment). *J. Chem. Phys.* **102**, 5917 (1995).
112. J.E. Bartmess. Negative ion energetics data. In *NIST Reference Database N 69* (2018).
113. S.G. Lias, J.E. Bartmess, J.F. Liebman, J.L. Holmes, R.D. Levin, W.G. Mallard. Ion energetics data. In *NIST Standard Reference Database N 69* (2018).
114. H.M. Rosenstock, K. Draxl, B.W. Steiner, J.T. Herron. Ion Energetics Data. In *NIST Standard Reference Database No. 69*, 2018).
115. B. Tribollet, A. Benamar, D. Rayane, P. Melinon, M. Broyer. Experimental studies on selenium cluster structures. *Z. Phys. D* **26**, 352 (1993).
116. J. Becker, K. Rademann, F. Hensel. Electronic structure of selenium- and tellurium-clusters. *Z. Phys. D* **19**, 233 (1991).
117. X. Yang, Y. Hu, S. Yang, M.M.T. Loy. Photofragmentation studies of small selenium cluster cations Se_n⁺ ($n = 3-8$). *J. Chem. Phys.* **111**, 7837 (1999).
118. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kébaili, J. Leygnier. Photothermodissociation of selenium clusters. *J. Chem. Phys.* **112**, 10197 (2000).
119. P.P. Markush. Інізація парів селену повільними електронами. *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics* **34**, 149 (2013).
120. О.Б. Шпенник, М.М. Ердєвді, П.П. Маркуш, Є.Е. Контрош, І.В. Чернишова. Electron Impact Excitation and Ionization of Sulfur, Selenium, and Tellurium Vapors. *УФЖ* **60**(3), 217 (2015).
121. W. Xu, W. Bai. The selenium clusters Se_n ($n = 1-5$) and their anions: Structures and electron affinities. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* **854**, 89 (2008).
122. A. Alparone. Structural, energetic and response electric properties of cyclic selenium clusters: an ab initio and density functional theory study. *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1239 (2012).
123. G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss. Structure and ionization potentials of clusters containing heavy elements. II. Homonuclear group VI clusters up to hexamers. *Mol. Phys.* **80**, 341 (1993).
124. B.C. Pan, J.G. Han, J. Yang, S. Yang. Theoretical studies of neutral and cationic selenium clusters. *Phys. Rev. B* **62**, 17026 (2000).
125. Wen Yang, Ren-Bao Liu. Quantum many-body theory of qubit decoherence in a finite-size spin bath. *Phys. Rev. B* **78**, 085315 (2002).
126. K. Nagaya, A. Oohata, I. Yamamoto, M. Yao. Photoelectron spectroscopy of small tellurium clusters. *J. Non-Cryst. Solids* **312-314**, 337 (2002).
127. C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, M. de Frutos, P. Garnier, N. Kebaili. Dissociation energies of tellurium cluster ions from thermoevaporation experiments. *J. Chem. Phys.* **103**, 6631 (1995).
128. J. Akola, R.O. Jones. Structure and dynamics in amorphous tellurium and Te_n clusters: A density functional study. *Phys. Rev. B* **85**, 134103 (2012).
129. B.C. Pan. Geometric structures, electronic properties, and vibrational frequencies of small tellurium clusters. *Phys. Rev. B* **65**, 085407 (2002).
130. O.M. Uy, J. Drowart. Mass spectrometric determination of the dissociation energies of the molecules BiO, BiS, BiSe and BiTe. *Trans. Faraday Soc.* **65**, 3221 (1969).

131. O.M. Uy, D.W. Muenow, P.J. Ficalora, J.L. Margrave. Mass spectrometric studies at high temperatures. Part 30. Vaporization of Ga_2S_3 , Ga_2Se_3 and Ga_2Te_3 , and stabilities of the gaseous gallium chalcogenides. *Trans. Faraday Soc.* **64**, 2998 (1968).

Одержано 10.10.19

*O. Shpenik, A. Zaviolopulo,
E. Remeta, S. Demes, M. Erdevdy*

INELASTIC PROCESSES
OF ELECTRON INTERACTION
WITH CHALCOGENS IN THE GASEOUS PHASE

S u m m a r y

Complex research of elementary pair collision processes occurring when low-energy (0–70 eV) electrons pass through chalcogen (S, Se, Te) vapor has been carried out in the evaporation temperature intervals of those elements ($T = 320 \div 700$ K for sulfur, $420 \div 490$ K for selenium, and $400 \div 600$ K for tellurium). The vapor compositions of indicated elements are studied using the mass spectroscopy method. The radiation spectra are analyzed in the wavelength interval from 200 to 600 nm with the help of optical spectroscopy. Using highly monochrome electron beams, the total (integral) formation cross-sections for positive and negative S, Se, and Te ions are measured. It is found that, under the experimental conditions, the main components of chalcogen vapor are molecules containing 2 to 8 atoms. At the energies of bombarding electrons below 10 eV, the emission spectra mainly consist of bands of

diatomic molecules, and, at higher energies ($E > 15$ eV), there appear separate atomic and ionic lines. At $E = 50$ eV, the lines of singly charged ions are the most intense ones. It is shown that the most effective reaction channel is the interaction of electrons with diatomic molecules of indicated elements, whereas other processes are mainly associated with the decay of polyatomic molecules. The excitation and ionization thresholds for interaction products are found by analyzing the energy dependences of process characteristics. Specific features are also observed in the energy dependences of the excitation and ionization functions. Doubly charged ions of diatomic sulfur molecules, as well as selenium and tellurium atoms, are revealed for the first time. The appearance of triply charged ions of diatomic sulfur molecules is also detected. The main contribution to the total (integral) effective ionization cross-section of both positive and negative ions is proved to be made by the interaction processes of electrons with diatomic molecules S_2 , Se_2 , and Te_2 . Besides the experimental research, a detailed theoretical study is carried out. Calculations with a theoretical analysis of their results are performed for the structural characteristics of homoatomic sulfur, S_n , selenium, Se_n , and tellurium, Te_n , molecules with $n = 2 \div 8$; namely, interatomic distances, ionization potentials, electron affinity energies, and dissociation energies. The energy characteristics are applied to calculate the appearance energies for singly and doubly charged ionic fragments of those molecules at the dissociative ionization. The obtained results are carefully compared with the available experimental and theoretical data.