

УДК 539. 186.

П.П. Маркуш

Інститут електронної фізики НАН України, вул. Університетська, 21, Ужгород, 88017
e-mail: 1988.markus@gmail.com

СПЕКТРИ ПОСТІЙНИХ ЗАЛИШКОВИХ ЕНЕРГІЙ ЕЛЕКТРОНІВ ПРИ ЇХ ВЗАЄМОДІЇ З СІРКОЮ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ

В даній роботі досліджено непружно розсіяні електрони, які виникають в процесі зіткнень з парами сірки, з метою отримання енергії збудження енергетичних станів сірки. Виміряно спектри постійних залишкових енергій електронів при їх взаємодії з сіркою у газовій фазі в енергетичному діапазоні 0-10 eV при значеннях: $E_{\text{зал.}}=0$ eV, $E_{\text{зал.}}=0.4$ eV, $E_{\text{зал.}}=0.7$ eV, $E_{\text{зал.}}=1.2$ eV. Встановлено, що утворення виявлених особливостей на спектрах зв'язано із збудженням найнижчих енергетичних станів молекули S_2 : $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$, $c^1\Sigma_u^-$, $A^3\Delta_u$, $V^3\Pi_g$, $V^3\Pi_u$.

Ключові слова: залишкова енергія, енергія збудження, електронний спектрометр, втрата енергії, сірка.

Вступ

Сірка – елемент шостої групи Періодичної системи елементів. За фізичними властивостями це кристалічна речовина жовтого кольору, яка зустрічається в трьох алотропних формах: дві кристалічні (ромбічна і моноклінна) і аморфна. Сірка є одним із біогенних елементів. Вона входить до складу деяких амінокислот (цистеїн, метіонін), вітамінів (біотин, тіамін), ферментів, а також до складу атмосфери деяких космічних об'єктів. Характерною особливістю сірки є чутливість до зміни температури у газовій фазі [1]. Відомо з експериментів, що в процесі випаровування сірки, відбувається її фрагментація на різні молекули. Автори роботи [2] вивчали склад парів сірки при низьких температурах і виявилось, що насичена пара сірки містить такі молекули S_2 , S_3 , S_4 , S_5 , S_6 , S_7 , S_8 та у незначній кількості S_9 і S_{10} . У роботі [2] також наведено склад компонентів насичених парів сірки при низькій температурі. Згідно дослідження її складу концентрація молекули S_8 становить 68%, молекул S_6 та S_7 приблизно 23% і 8%, відповідно. Однак концентрація молекули S_2 різко зростає при температурі вище 100 °C, коли пари

сірки вважаються уже ненасиченими. Складність вивчення сірки полягає в тому, що концентрація і склад утворених фрагментів сильно міняється від температури, внаслідок чого виникають труднощі при аналізі отриманих результатів. Це пояснюється тим, що особливості сірки та її властивості слабо вивчено на атомному та молекулярному рівні методами електронних зіткнень.

В даній роботі досліджені непружно розсіяні електрони, які виникають в процесі зіткнень з парами сірки, що дає змогу отримати значення енергії найнижчих збуджених станів сірки при різних температурах випаровування.

Експериментальна частина

Експеримент проводився методом електронної спектроскопії з використанням гіпоциклоїдального електронного спектрометра (ГЕС) з паронаповненою коміркою (див. рис.1.). Для отримання пари сірки використовувалося ефузійне джерело з резистивним нагрівом, що під'єднувалося до камери зіткнень трубкою, виготовленою з нержавіючої сталі. Щоб запобігти конденсації парів сірки на електродах ГЕС, його температура під час

експерименту підтримувалася вище за температуру резервуара. Температура спектрометра і резервуара контролювалась термомпарами (T_1 , T_2). Енергія електронів задавалась різницею потенціалів між катодом та паронаповненою коміркою (камера зіткнень) в інтервалі енергій від 0 до 10 еВ, з кроком сканування 50 меВ та експозицією у точках виміру 3 с. Протягом вимірів в робочій камері підтримувався вакуум не гірше 3×10^{-6} Тор. При проведенні експериментів моноенергетичність електронного пучка становила 0.19 еВ (повна ширина на половині висоти продиференційованої початкової ділянки вольт-амперної характеристики електронного пучка), а контактна різниця потенціалів між катодом і коміркою становила 1,5 еВ (точність калібровки енергетичної шкали складала $\pm 0,05$ еВ). Температура резервуара піднімалася до 80°C , що було достатньо для одержання необхідної концентрації парів сірки у комірці, при якій досягався потрібний корисний сигнал. На електрод F_2 , що служить для детектування електронів, які втрачають деяку частину своєї енергії в процесі взаємодії з парами сірки подавався витягуючий потенціал +1.5 В. Реєстрація сигналів та керування процесом вимірів автоматизовано за допомогою програми, розробленої нами для персонального комп'ютера, що дає можливість візуалізації вимірних залежностей в ході експерименту.

Методика вимірювання

Експеримент виконувався на експериментальній установці з гіпоциклоїдальним електронним спектрометром з паронаповненою коміркою (див. рис. 1). Електрони, що емітуються оксидним катодом K , входять в область дрейфу монохроматора між електродами A_2 , A_3 , де вони селектуються за їхніми швидкостями (енергіями). Селекція електронів здійснюється за рахунок їхнього дрейфу у схрещених повздовжньому магнітному і поперечному електричному полях, що створюються кільцями Гельмгольца діаметром 330 мм та циліндричним кон-

денсатором B_1 , B_2 [3]. Електрони, прискорені в камері зіткнень між електродами A_4 до відповідної енергії (0-10 еВ), взаємодіють з парами сірки у газовій фазі. Певна частина електронів втрачає енергію в результаті зіткнень, кількість яких залежить від концентрації парів сірки у камері, а частина електронів не зазнає зміни енергії при проходженні камери зіткнень. Наш гіпоциклоїдальний електронний спектрометр дає змогу відбирати ці електрони одне від одного за допомогою аналізатора (B_3 , B_4 , A_5 , A_6). Електрони, які втратили частину енергії, відхиляються при виході з аналізатора і потрапляють на електрод F_2 , а решта електронів детектуються циліндром Фарадея F_1 . Крім цього є можливість селектувати електрони (які зазнали зміни енергії в процесі взаємодії з сіркою) за їхніми певними залишковими енергіями, задаючи різні затримуючі потенціали ($E_{\text{зал.}}$) на електродах A_5 , A_6 , які з'єднані між собою.

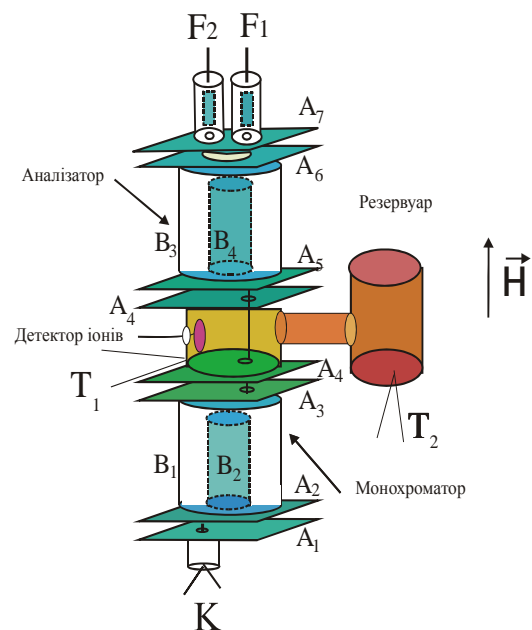


Рис. 1. Гіпоциклоїдальний електронний спектрометр з паронаповненою коміркою [3]:

- A_1 - A_7 – електроди для формування електронного пучка;
- B_1 - B_4 – електроди циліндричних конденсаторів;
- T_1 і T_2 – термомпари;
- K – катод;
- F_1 та F_2 – колектори електронів первинного пучка та розсіяних електронів.

Результати досліджень та їх обговорення

Нами виміряні спектри постійних залишкових енергій електронів при їх взаємодії з сіркою у газовій фазі в енергетичному діапазоні 0-10 еВ. Вимірювання енергетичних залежностей виконано при різних залишкових енергіях електронів: $E_{\text{зал.}}=0$ еВ, $E_{\text{зал.}}=0.4$ еВ, $E_{\text{зал.}}=0.7$ еВ, $E_{\text{зал.}}=1.2$ еВ (Рис. 2). Як бачимо на першій кривій при $E_{\text{зал.}}=0$ еВ виявлено 5 особливостей з яких перші три вузькі, а останні дві більш широкі. Їх енергетичне положення: 0,68 еВ, 2,15 еВ, 2,92 еВ, 4,34 еВ, 5,05 еВ. На другій кривій при $E_{\text{зал.}}=0.4$ еВ спостерігається невеликий зсув особливостей та їх форми, найбільше другої і третьої, де зміщення максимумів досягає 0,5 еВ. Коли залишкова енергія електронів становлює 0.7 еВ, на енергетичній залежності появляється невелика додаткова особливість при енергії 0,56 еВ. Крива, яка виміряна при залишковій енергії 1.2 еВ відмінна від інших, на ній виявлено лише три особливості.

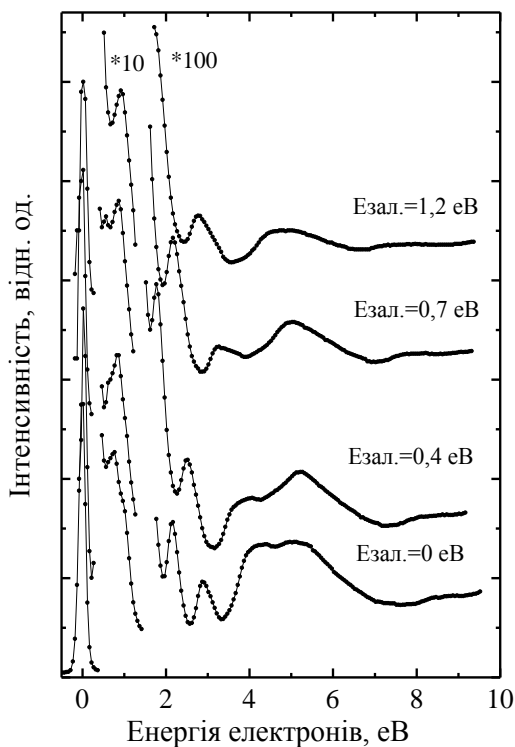


Рис. 2. Спектри постійних залишкових енергій електронів при їх взаємодії з сіркою у газовій фазі.

Нами також проведені дослідження з вивчення перерізів утворення позитивних

іонів сірки при температурах 50-80 °С, в умовах нашого експерименту. На рис. 3 наведено енергетичну залежність перерізу утворення позитивних іонів в діапазоні від порогу до 36 еВ. Аналіз отриманої кривої показав, що на ній спостерігаються перегини (пороги появи) і особливості при енергетичних положеннях: 9,45, 10,36, 11,33, 11,91, 12,48, 13,23, 15,1, 30,97, 31,67, 32,32 електрон-вольт (див. рис. 3), які свідчать про вклад молекулярних компонентів та резонансних процесів біля порогів збудження автоіонізаційних станів.

Автори роботи [4] мас-спектрометричним методом дослідили склад парів сірки та визначили потенціали появи утворених іонів. Енергетичні положення перегинів визначені нами узгоджуються з потенціалами появи іонів S^+_2 , S^+_3 і S^+_8 визначені у роботі [4], що вказує молекулярний склад парів сірки при даній температурі. Виявлені перегини вище енергії 20 еВ, найбільш імовірно виникають за рахунок дво- і трикратно іонізації цих молекул. Для більш детального аналізу утворення негативних і позитивних іонів сірки буде присвячена окрема публікація. В нашому експерименті температура резервуара з сіркою змінювалась від 30 °С до 80 °С, а у камері зіткнень підтримувалася температура 130 °С. Така різниця температури може пояснити утворення цих молекул (ненасичена пара, це більш детально описано у вступі), незважаючи на те, що при цій достатньо низькій температурі резервуара, склад парів сірки повинен складатися переважно із молекул S_8 .

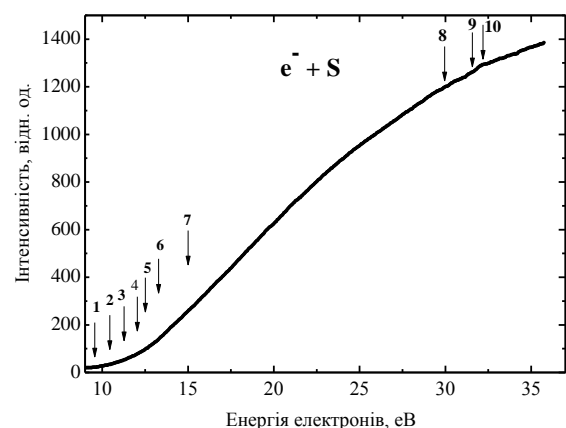


Рис. 3. Енергетична залежність утворення позитивних іонів сірки повільними електронами.

У роботі [5] зроблено порівняння результатів теоретичних і експериментальних робіт з вивчення збуджених станів молекули S_2 . Аналізуючи наведені в цій роботі дані можемо вказати, що є розбіжності як між енергетичними положеннями збуджених станів, так і між класифікаціями цих станів. У роботах [5,6], які опубліковані в останні роки виконано теоретичні розрахунки з метою вивчення збудження енергетичних станів молекули S_2 повільними електронами, використовуючи R-матричний метод. У цих роботах розраховано енергії збудження найнижчих енергетичних станів молекули S_2 , результати яких добре узгоджуються між собою та з енергетичними положеннями виявлених особливостей на вимірних нами спектрах. (див. табл. 1.). Експериментальні дані [7] із збуджених станів молекули S_2 задовільно узгоджуються з нашими результатами. Як бачимо відмінність між експериментальним і теоретичним значенням енергетичного положення збудженого стану $V'^3\Sigma_u$ приблизно один електрон-вольт (див.

табл. 1). Однак з експериментальних результатів молекули S_2 є особливість і при енергії 5,15 еВ, яка ідентифікована як збудження $f^1\Delta_u$ стану, що співпадає з нашим результатом (див. табл. 1). Ця розбіжність пояснюється ймовірно з неправильною класифікацією цього стану. Особливості, які знаходяться при енергіях 2,15 еВ на першій кривій та 1,76 еВ на другій кривій не легко ототожнювати, тому що дані експериментальних і теоретичних робіт сильно відрізняються. Експериментально знайдено особливість молекули S_2 при енергії 1,77 еВ, яка ідентифікована як $V^3\Pi_g$ збуджений стан, але теоретичні дані про стан при цій енергії відсутні. Таким чином, виявлені нами особливості на енергетичних залежностях ймовірно виникають в результаті збудження енергетичних станів молекули S_2 . Із цього можна зробити висновок, що в температурному інтервалі резервуара і камери зіткнень 80 - 130 $^{\circ}C$, в парах сірки домінують молекули S_2 .

Таблиця 1

Енергетичне положення найнижчих збуджених станів молекули S_2 та їх класифікація

Наш експеримент				Експеримент	Теорія			
$E_{зал.}=0$ еВ	$E_{зал.}=0,4$ еВ	$E_{зал.}=0,7$ еВ	$E_{зал.}=1,2$ еВ	Робота [4], еВ	Робота [5], еВ	Робота [6], еВ	Робота [6], еВ	Стани
		0,56		0,603	0,6	0,58	0,67	$a^1\Delta_g$
0,68	0,78	0,82	0,9	0,912	0,92	1,05	1,21	$b^1\Sigma_g^+$
2,15	1,76			1,77				$V^3\Pi_g$
2,92	2,5	2,17	2,81	2,808	2,77	2,48	2,14	$c^1\Sigma_u^-$
				2,950	2,93	2,60	2,27	$A^3\Delta_u$
4,34	4,05	3,44		4,84	4,84	4,37	4,39	$V^3\Pi_g$
5,05	5,23	5,13	5,04	4,945	5,03	3,93	4,36	$V'^3\Sigma_u$

Висновки

В даній роботі виміряні спектри постійних залишкових енергій електронів при їх взаємодії з сіркою у газовій фазі в енергетичному діапазоні 0-10 еВ при значеннях: $E_{зал.}=0$ еВ, $E_{зал.}=0.4$ еВ, $E_{зал.}=0.7$ еВ, $E_{зал.}=1.2$ еВ.

Встановлено, що утворення виявлених особливостей на спектрах зв'язано зі збудженням найнижчих енергетичних станів молекули S_2 : $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$, $c^1\Sigma_u^-$, $A^3\Delta_u$, $V^3\Pi_g$, $V'^3\Pi_u$.

Проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що при температурі резервуара 80 $^{\circ}C$ найбільший внесок в спектри постійних залишкових енергій

електронів дає молекула S_2 . Крім цього можна припустити, що вона є найбільш стабільною між молекулами, з яких складаються пари сірки при цій температурі.

Автор щиро вдячний академіку НАН України О.Б. Шпенику, старшому науковому співробітнику Є.Е. Контрошу та науко-

вому співробітнику І.В. Чернишовій за постійний інтерес до роботи, всебічну підтримку та корисні зауваження.

Робота виконувалась за фінансовій підтримки міжнародного гранту № F183139 “Collegium Talentum”.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Beat Meyer. Elemental Sulfur // Chemical Reviews – 1976. – Vol. 76. – № 3. – P. 367–388.
2. Coat Y. Le, Bouby L., Guillotin J.P. and Ziesel J.P. Negative ion formation by electron attachment in S_2 and in the sulfur vapour // J. Phys. B. – 1996. – V. 27. – P. 545-553.
3. Контрош Е.Э., Чернышова И.В., Шпеник О.Б. // Опт. спектр. – 2006. – Т. 101. – С. 570-578.
4. Rosinger W., Grade M., Hirschwald W. Electron Impact Induced Excitation Processes Involving the Sulfur Clusters S_2 to S_8 // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1983. – V. 87. – Issue 6. – P. 536–542.
5. Rajvanshi Jasmeet Singh and Baluja K.L. Electron impact study of the S_2 molecule using the R-matrix method // Phys. Rev. – 2011. – A 84. – P. 042711.1–11.
6. Motomichi Tashiro. Electron impact excitation of S_2 molecules // Chem. Phys. Lett. – 2008. – V.453. – P. 145-149.
7. William C. Swope, Yuan-Pern Lee, and Henry F. Schaefer. Low lying bound molecular electronic states of S_2 // J. Chem. Phys. – 1979. – V. 70. – P. 947-953.

Стаття надійшла до редакції 28.06.2012

P.P. Markush

Institute of Electron Physics, National Academy of Sciences of Ukraine
Universitetska Str., 21, Uzhhorod, 88017
e-mail: 1988.markus@gmail.com

CONSTANT RESIDUAL ELECTRON ENERGY-LOSS SPECTRA OF THE SULFUR VAPOUR

The energy-loss spectra of the inelastic scattered electrons formed in electron-sulfur vapour collision have been studied to determine the excitation energies of the electronic states of sulfur. The electron energy-loss spectra have been measured at constant residual energies of electrons: $E_{res.}=0$ eV, $E_{res.}=0.4$ eV, $E_{res.}=0.7$ eV, $E_{res.}=1.2$ eV. The features observed in spectra was associated well with the excitation of the lowest electronic states of the molecule S_2 : $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$, $c^1\Sigma_u^-$, $A^3\Delta_u$, $B^3\Pi_g$, $B'^3\Pi_u$.

Key words: residual energy, excitation energy, electron spectrometer, energy-loss, sulfur.

П.П. Маркуш

Институт электронной физики НАН Украины

ул. Университетская, 21, Ужгород, 88017

e-mail: 1988.markus@gmail.com

СПЕКТРЫ ПОСТОЯННЫХ ОСТАТОЧНЫХ ЭНЕРГИЙ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С СЕРОЙ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

В данной работе с целью получения энергий возбуждения энергетических состояний серы исследованы неупруго рассеянные электроны, возникающие в процессе столкновений с парами серы. Измерены спектры постоянных остаточных энергий электронов при их взаимодействии с серой в газовой фазе в энергетическом диапазоне 0-10 эВ при значениях: $E_{\text{ост.}}=0$ эВ, $E_{\text{ост.}}=0.4$ эВ, $E_{\text{ост.}}=0.7$ эВ, $E_{\text{ост.}}=1.2$ эВ. Установлено, что образование найденных особенностей в спектрах связано с возбуждением наименьших энергетических состояний молекулы S_2 : $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$, $c^1\Sigma_u^-$, $A^3\Delta_u$, $B^3\Pi_g$, $B'^3\Pi_u$.

Ключевые слова: остаточная энергия, энергия возбуждения, электронный спектрометр, потеря энергии, сера.