#### 02;12

# Ионизация молекул азота, кислорода, воды и двуокиси углерода электронным ударом вблизи порога

© А.Н. Завилопуло, Ф.Ф. Чипев, О.Б. Шпеник

Институт электронной физики НАН Украины, 88017 Ужгород, Украина e-mail: an@zvl.iep.uzhgorod.ua

(Поступило в Редакцию 31 марта 2004 г.)

Описана методика измерений и получены относительные сечения прямой и диссоциативной ионизации молекул  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$  и  $CO_2$  электронным ударом в припороговой области энергий. Эксперимент выполнен на установке с разделением и регистрацией ионов по массе при помощи монопольного масс-спектрометра. Показана возможность успешного применения этого прибора для такого рода экспериментов. Для области энергий налетающих электронов от 7 до 35 eV приведены энергетические зависимости сечений образования ионов основной молекулы и ионов-фрагментов, возникающих в результате ее диссоциации.

## Введение

Актуальность экспериментального исследования продуктов диссоциации при однократной ионизации молекул электронным ударом в припороговой области энергий не вызывает сомнений. Достаточно отметить, что в хорошо известной базе атомных и молекулярных констант NIST [1], например, только для молекулы CO<sub>2</sub> приведено более 20 значений потенциала прямой ионизации основной молекулы и энергии появления ( $E_{ap}$ ) ионов-фрагментов диссоциации. Важность процесса диссоциативной ионизации обусловлена еще и тем, что образующиеся ионные и нейтральные фрагменты обладают существенной кинетической энергией [2]. Поэтому при моделировании и исследовании плазмы процессы диссоциативной ионизации могут вносить достаточно большой вклад в ее баланс энергии.

Исследование особенностей процессов однократной и диссоциативной ионизации многоатомных молекул вблизи порога представляет также существенный интерес для определения роли изначальной диссипации энергии при взаимодействии электронов с молекулами. Именно в области пороговых энергий проявляются многие аспекты молекулярной и атомной структур и их влияние на энергетическую зависимость процесса. В нашей лаборатории ведутся систематические исследования порогов появления продуктов реакций однократной и диссоциативной ионизации сложных органических [3] и галогенсодержащих молекул [4], дейтерированных молекул [5] и молекул некоторых атмосферных газов [6,7] электронным ударом.

В данной работе представлены результаты, впервые полученные с помощью серийного монопольного масс-спектрометра (MC), исследованы пороговые зависимости сечений однократной и диссоциативной ионизации молекул N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> электронным ударом. При этом главное внимание уделялось измерению и тщательному анализу порогов ионизации основных (материнских) молекул и порогов появления дочерних фрагментов диссоциативной ионизации.

### Эксперимент

Эксперимент выполнялся на установке с безмасляной откачкой остаточных газов. В качестве аналитического прибора использовался монопольный масс-спектрометр типа МХ-7304А [8], который представляет собой однополюсный вариант четырехполюсного (квадрупольного) масс-спектрометра, относится к классу динамических приборов и является по сути полосовым фильтром масс. Ионы, прошедшие через фильтр масс, детектируются и регистрируются измерительной системой, имеется цифровая индикация массового числа и интенсивности, режимы ручной, циклической и программной разверток спектра масс. Изменять чувствительность можно: переключением диапазон масс, регулировкой тока эмиссии электронов или путем плавного изменения напряжения питания вторично-электронного умножителя (ВЭУ). При больших токах полезный сигнал снимают с коллектора — цилиндра Фарадея, в этом случае исключается дискриминация по массам, которая связана с ВЭУ. Для регистрации слабых сигналов осуществляется счетный режим, который работает только при управлении от ЭВМ. Основные технические характеристики прибора приведены в [8]: разрешающая способность на уровне 10% интенсивности линии масс-спектра не менее 1 М, порог чувствительности по аргону не менее 7.5 · 10<sup>-12</sup> Ра, предел допускаемого значения среднего квадратичного отклонения случайной составляющей в диапазоне массовых чисел 1-200 не более 2%.

Благодаря перечисленным выше параметрам, а также их контролю от ЭВМ прибор надежно работает и позволяет измерять как масс-спектры, так и сечения ионизации атомов и молекул электронным ударом в диапазоне энергий от порога процесса до 100 eV. Настройка параметров MC осуществляется от компьютера специальной прикладной программой через интерфейсную плату. Кроме того, предусмотрена возможность автономной работы MC под управлением встроенной в системный блок однокристальной ЭВМ.

Теперь остановимся на основных методических моментах выполнения поставленной задачи. Пучки исследуемых молекул создавались многоканальным источником эффузионного типа, обеспечивавшим концентрацию молекул в области взаимодействия с пучком электронов в пределах  $10^{10}-10^{11}$  cm<sup>-3</sup>. Исследуемое вещество (или смесь) поступает в источник через дозирующий вентиль из специальной системы натекания, состоящей из резервуара с автономной системой вакуумной откачки, двухканального блока прецизионного напуска газа типа CHA-2, деформационного и образцового вакуумметров. Предусмотрен режим автоматического поддержания давления газа в источнике путем включения обратной связи с выхода усилителя постоянного тока MC или вакуумметра.

Ионизация молекул анализируемого вещества происходит в источнике ионов с электронной бомбардировкой. Этот источник в режиме стабилизации электронного тока позволяет получать пучки электронов регулируемой энергии в диапазоне 5-90 eV при токах 0.5-1.5 mA и неоднородности по энергиям не хуже  $\Delta E = 500 \text{ meV}$ (полная ширина на половине высоты максимума распределения). Извлеченные из области взаимодействия электронного и нейтрального пучков ионы поступают на вход ионно-оптической системы анализатора (фильтра масс). Анализ ионов осуществляется в режиме реального времени, а детектирование — системой регистрации, которая включает в себя аналоговый и счетный режим измерения образованных ионов. В приборе предусмотрена возможность измерения ионного тока как на входе, так и на выходе МС, что позволяет определять пропускную способность фильтра масс для каждого типа ионов.

Качественный показатель эффективности работы масс-спектрометра иллюстрируется рис. 1. Здесь представлен масс-спектр пучка двуокиси углерода, полученный путем автоматического вычитания фона от остаточного газа. Как видно из рисунка, в пучке кроме иона основной (материнской) молекулы СО<sub>2</sub><sup>+</sup> присутствуют фрагменты диссоциативной ионизации (дочерние ионы): С<sup>+</sup>, О<sup>+</sup>, СО<sup>+</sup>. Другие фоновые ионы с массами M = 22, 29, 45, 46 имеют довольно малую интенсивность (не более 1% от пика основной молекулы  $CO_{2}^{+}$ ), что свидетельствует о чистоте используемого вещества. Отметим, что при данной энергии электронов в масс-спектре (рис. 1), так же как и в экспертной базе данных [1], отсутствует молекулярный ион О<sub>2</sub><sup>+</sup>. Контрольные масс-спектры измерялись и для молекул азота, кислорода и воды.

Поскольку основной задачей данной работы были выяснение пороговых закономерностей в поведении функций ионизации молекул, а также точное определение энергий появления дочерних фрагментов (рис. 1), то особое внимание было уделено калибровке шкалы энергии электронов. Эта проблема остается одной из наиболее сложных и актуальных как в современной масс-спектрометрии, так и в физике электронных столкновений. Отметим, что к неоднозначности истинной энергии ионизирующих электронов в области столкновений приводит влияние контактной разности потенциалов электронной пушки и системы извлечения и



**Рис. 1.** Масс-спектр пучка молекул двуокиси углерода при энергии ионизирующих электронов E = 70 eV.

фокусировки ионов, наложение конфигураций электростатических полей, а также другие аппаратные эффекты. Таким образом, точность определения потенциалов появления и ионизации тех или иных фрагментов реакций зависит от точности приведения энергии первичных электронов к абсолютной энергетической шкале. Для решения этой проблемы нами использовался метод привязки начальных участков измеренных энергетических зависимостей выхода ионов (функции ионизации) к известным порогам ионизации, обладающих высокой достоверностью [1]. В качестве калибровочных газов нами выбирались атомы аргона и криптона и измерялись начальные участки функции ионизации электронным ударом. О корректности и работоспособности такой методики измерений можно судить по контрольному эксперименту для начального участка сечения ионизации атома Kr, который аналогичен проведенному нами в [6], а также хорошее согласие имеется с результатами работы [9]. В этой работе измерения проведены с высоким энергетическим разрешением для электронов  $\Delta E = 0.05 \,\mathrm{eV}$ . Эти эксперименты для начальных участков сечения ионизации атомов аргона и криптона позволили определить шкалу энергий электронов с точностью не хуже ±0.25 eV. Процедура калибровки повторялась неоднократно (4-5 раз) в течение каждого цикла измерений, обеспечив точность определения шкалы энергий, которая сопоставима с полушириной энергетического разброса электронов в пучке. Как указывалось выше, для каждого исследуемого вещества измерялся полный масс-спектр, что позволяло судить об относительной интенсивности выхода ионов различных масс и о качестве исследуемого вещества.

Отдельной сложной задачей в экспериментах по диссоциативной ионизации, особенно при измерении абсолютных значений, является определение эффективности сбора (извлечения) ионов из области взаимодействия. Для этого необходимо, чтобы конструкция источника ионов обеспечивала эквипотенциальность в области взаимодействия электронов с молекулами; соблюдались условия одинаковой "прозрачности" анализатора для ионов с разными значениями массового числа; была сведена до минимума дискриминация по ионам разного рода при ионно-электронной конверсии на ВЭУ, т. е. использовать высоковольтный конвертор или специальные ВЭУ.

Для выполнения этих требований следует провести специальные исследования, которые не входили в задачу данной работы.

# Результаты и их обсуждение

Основные закономерности в пороговом поведении эффективного сечения ионизации атомов были установлены в работе Ванье [10] для атома водорода. Он ввел понятие трех радиальных зон: первая — при малых расстояниях между частицами (до  $\sim 1a_0$ ), где взаимодействие необходимо рассчитывать квантовомеханически; вторая — когда расстояние между ними порядка 100a<sub>0</sub> и в которой действуют кулоновские силы; третья — где частицы практически свободны от взаимодействия. Исходя из этого, были установлены два важных постулата. Во-первых, рассеянный е, и удаленный (испущенный) е<sub>еі</sub> электроны (см. ниже (2)) движутся в противоположных направлениях, при этом угловой момент системы равен нулю. Во-вторых, оба электрона уносят равные части энергии. Оказалось, что энергетическая зависимость сечения ионизации вблизи порога имеет экспоненциальное поведение (пороговый закон Ванье). В [11] были выведены модифицированные коэффициенты для вычисления показателя этой экспоненты, учитывающие массу и заряд частицы мишени. Пороговые аспекты ионизации молекул электронным ударом рассмотрены в [9,12,13]. Показано, что показатель экспоненты может варьироваться от 1.127 (нижний предел для атомов) до 4.0 для многоатомных молекул. Пороговое поведение сечения ионизации молекул выражается в виде суперпозиции нескольких экспонент.

Отметим два важных фактора, которые могут искажать пороговое поведение сечения ионизации: зависимость эффективного сечения от энергии (скорости) взаимодействующих частиц при их сближении; разброс ионизирующих электронов по энергиям. Заметим, что величина измеряемого сигнала и его поведение у порога при столкновении электронов с атомами или молекулами может определяться функцией вида [12]

$$S(E) = k \int_{0}^{\infty} \sigma(E - E') f(E') dE', \qquad (1)$$

где k — постоянная детектирования; E — энергия бомбардирующих электронов, задаваемая ускоряющим электродом; E' — энергия электронов в пучке;  $\sigma$  — сечение процесса; f(E) — функция распределения электронов по энергиям, для которой обычно используется распределение Гаусса; применительно к процессу ионизации при энергиях электронов, близких к пороговым,

основную погрешность в величину сечения и его зависимость от энергии вносит функция f(E).

С возрастанием энергии ионизирующих электронов могут включаться различные процессы, которые в зависимости от эффективности влияют на вид сечения ионизации вблизи порога. К ним на примере двухатомных молекул можно отнести следующие:

 $M + e \rightarrow M^+ + e_s + e_{ei}$  — однократная ионизация,

 $\rightarrow A^+ + B + e_s + e_{ej}$  — диссоциативная ионизация,

 $\rightarrow M^{+*} + e_s + e_{ei}$  — ионизация с возбуждением,

$$\rightarrow M^{**} + e_s \rightarrow M^+ + e_s + e_{ej}$$
 — автоионизация. (2)

Здесь M — двухатомная молекула мишени, e — налетающий (ионизирующий) электрон,  $e_s$  — рассеянный электрон,  $e_{ej}$  — испущенный электрон. Например, на пороговом участке сечения ионизации молекулы азота, исследованной нами в работе [6], заметно отклонение поведения сечения от монотонного роста в интервале энергий 16.7–19.5 eV, что обусловлено, вероятно, ролью процесса автоионизации заселяющего колебательные уровни молекулярного иона N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Наиболее вероятным из этих уровней являются  $A^2\Pi_u$  ( $E = 16.70 \, \text{eV}$ ) и  $B^2\Sigma_u^+$ ( $E = 18.75 \, \text{eV}$ ) состояния иона N<sub>2</sub><sup>+</sup> [14].

На рис. 2–4 представлены измеренные нами начальные участки сечений однократной ионизации наиболее распространенных в атмосфере Земли молекул и сечений образования их фрагментов в результате диссоциативной ионизации электронным ударом. На рисунках значки — эксперимент, сплошные линии — расчет, выполненный по приведенным ниже формулам (3). Наблюдается различное пороговое поведение сечения выхода ионных фрагментов, которые образовались в результате диссоциативной ионизации, в зависимости от энергии и вида связи (см. таблицу) материнской молекулы. Более сильно на пороговое поведение влияет



**Рис. 2.** Пороговые участки относительного сечения ионизации молекулы кислорода и ее атомарного иона, образованного в процессе диссоциациативной ионизации электронным ударом.

Ион,	Связь	Данные работы [15]			Данные работы [13]	Таблицы NIST [1] (рекомендованные данные)		Наши данные	
ный атом или молекула		энергия связи — <i>E<sub>r</sub></i> , eV	энергия диссоциации <i>E<sub>D</sub></i> , eV	потенциал ионизации $E_i$ , eV	потенциал ионизации $E_i$ , eV	потенциал ионизации <i>E<sub>i</sub></i> , eV	энергия появления <i>E<sub>ap</sub></i> , eV	потенциал ионизации <i>E<sub>i</sub></i> , eV	энергия появления $E_{ap}$ , eV
Ar <sup>+</sup> /Ar	_	-	_	15.76 (Ar)	$15.7 \pm 0.05$	$15.759 \pm 0.001(Ar)$	_	$15.75 \pm 0.25$	_
Kr <sup>+</sup> /Kr	-	_	_	13.996 (Kr)	$13.99 \pm 0.02$	$13.99961 \pm 0.00001  (\mathrm{Kr})$		$14.00 \pm 0.25$	
$O_{2}^{+}/O_{2}$		_	5.12	12.077 (O <sub>2</sub> )	$12.07 \pm 0.02$	$12.0697 \pm 0.0002 (O_2)$	_	$12.07 \pm 0.25$	_
$\tilde{O^+}/O_2$	O-O	_		13.618 (O)	_	13.6181 (O)	$18.69 \pm 0.04$	—	$18.45 \pm 0.25$
$N_{2}^{+}/N_{2}$		_	9.76	15.580 (N <sub>2</sub> )	$15.52 \pm 0.05$	$15.581 \pm 0.008  (N_2)$	_	$15.54 \pm 0.25$	_
$N^{+}/N_{2}$	N-N	_		14.534 (N)	-	14.5341 (N)	$24.32 \pm 0.03$		$24.21 \pm 0.25$
$\mathrm{H_2O^+/H_2O}$		5.12	_	$12.614(H_2O)$	_	$12.621 \pm 0.002  (\mathrm{H_2O})$	_	$12.58 \pm 0.25$	_
$\rm H^+/H_2O$	H-OH	6.11	—	13.5985 (H)	_	13.5984 (H)	$16.95 \!\pm\! 0.05$	—	$16.51 \pm 0.25$
$OH^+/H_2/H_2O$	OH-H	6.31	—	13.18 (OH)	—	$13.017\pm0.0002({\rm OH})$	$18.115 \pm 0.008$	—	$18.32 \pm 0.25$
$O^+/H_2O$	$O-H_2$	5.00	—	13.618 (O)	—	13.6181 (O)	$19.00 \pm 0.2$	—	$18.78 \pm 0.25$
$\mathrm{H_2^+/H_2O}$	$H_2 - O$	5.00	_	15.4261 (H <sub>2</sub> )	_	$15.42593 \pm 0.00005(\mathrm{H_2})$	$20.7\pm0.4$	—	$21.05 \pm 0.25$
$CO_2^+/CO_2$		5.45	_	13.79 (CO <sub>2</sub> )	_	$13.777 \pm 0.001 (\mathrm{CO}_2)$	_	$13.79 \pm 0.25$	_
$C^+/CO_2$	$C-O_2$	10.9*	_	11.26 (C)	_	11.2603 (C)	$22.7\pm0.2$	_	$23.8\pm0.25$
$\rm CO^+/\rm CO_2$	CO-O	5.45	—	14.014 (CO)	—	$14.014\pm 0.0003({\rm CO})$	$19.42 \pm 0.075$	—	$19.38 \pm 0.25$
$O^+/CO_2$	O-CO	5.45	—	13.618 (O)	—	13.6181 (O)	$19.05 \pm 0.05$	—	$19.05 \pm 0.25$

\* Наши данные.  $E_{ap} = E_i + E_D$  — потенциал появления, где  $E_i$  — потенциал ионизации атома или молекулы,  $E_D$  — энергия диссоциации молекулы (или энергия связи).

число атомов в молекуле: для двухатомной молекулы (рис. 2) наблюдается довольно резкий подъем от порога (см. таблицу), а для трехатомных (рис. 3, 4) — пологий рост.

Для точного определения потенциалов ионизации молекул (или атомов) и энергии появления ионных фрагментов при диссоциативной ионизации мы использовали методику, разработанную и предложенную в работах группы Т. Мерка [9,13].

Суть методики подгонки заключается в следующем. Экспериментально измеренная зависимость сечения ионизации  $\sigma$  от величины энергии ионизирующих



**Рис. 3.** Пороговые участки относительного сечения ионизации молекулы воды и ионов фрагментов, образованных в процессе ее диссоциациативной ионизации электронным ударом. Ион H<sup>+</sup>:  $1 - E_{ap} = 16.00$ , 2 - 16.95, 3 - 18.70 eV; ион O<sup>+</sup>:  $4 - E_{ap} = 19.00$  eV.

электронов E вблизи порога подгоняется к некоторой функциональной зависимости F(E) вида

$$F(B) = \begin{cases} b & \text{при энергии электронов } E < E_{ap}, \\ b + c(E - E_{ap})^p & (3) \\ \text{при энергии электронов } E > E_{ap}. \end{cases}$$

Анализируя формулу (3), видим, что подгонка функциональной зависимости F(E) осуществляется по четырем параметрам: фоновому сигналу b (отсутствие ионов на выходе MC), энергии появления ионного



**Рис. 4.** Пороговые участки относительного сечения ионизации молекулы двуокиси углерода и ионов фрагментов, образованных в процессе ее диссоциациативной ионизации электронным ударом. Ион C<sup>+</sup>:  $1 - E_{ap} = 22.70$ , 2 - 27.8 eV.

фрагмента  $E_{ap}$ , коэффициенту пропорциональности *с* и показателю экспоненты *p* в пороговом законе Ванье [10] для случая однократной ионизации атомов. Алгоритм подгонки реализован специальной компьютерной программой, которая позволяет получать с большим числом итераций все четыре параметра, учитывая величины их стандартных отклонений.

Аппаратная функция распределения электронов по энергиям в наших расчетах считалась свободным параметром, который, как указывалось выше (см. (1)), можно аппроксимировать распределением Гаусса с центром в искомой точке  $E_{ap}$  и полушириной  $\Delta E$ . В этом случае функция подгонки F(E) является сверткой с распределением электронов по энергиям, т.е. функцией вида

$$P(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(E-E_{ap})^2}{2\Delta E}} \left[ b + c \left( E - E_{ap} \right)^p \right] dE.$$
(4)

Эта процедура также позволяла получить информацию о реальной полуширине энергетического разброса электронов по энергиям.

В таблице представлены значения порогов сечений прямой и диссоциативной ионизации для ионов молекул, определенные с использованием описанного выше алгоритма подгонки, и проводится сопоставление с данными из работ [1,9,15]. Проанализируем представленные на рис. 2-4 и в таблице результаты. Обращает на себя внимание различие в пороговом поведении сечения выхода фрагментов в результате диссоциативной ионизации (2). Так, для двухатомной молекулы кислорода (рис. 2) наблюдается более резкое возрастание сечения выхода фрагмента (O<sup>+</sup>) относительно сечения ионизации материнской молекулы O<sub>2</sub>. Такое поведение, вероятно, связано с тем, что другой фрагмент диссоциации может находиться либо в состоянии нейтрального атома, либо в состоянии отрицательного иона, т. е.

$$e + O_2 \rightarrow O^+ + O + 2e \ (E_{ap} = 18.69 \text{ eV}),$$
  
 $O^+ + O^- + e \ (E_{ap} = 17.25 \text{ eV}).$  (5)

Здесь и далее в (6), (7) в скобках указаны энергии появления фрагментов диссоциативной ионизации из работы [1], которые определены с наименьшей погрешностью. На энергетической зависимости сечения образования иона O<sup>+</sup> (рис. 2) наблюдается отклонение от монотонности в области энергий E = 17.25 и 18.69 eV, что, по-видимому, свидетельствует о сложности протекания процесса диссоциативной ионизации. Повышение монокинетичности электронов позволит лучше исследовать такое пороговое поведение.

Для трехатомных молекул воды и двуокиси углерода (рис. 3, 4) нами измерены энергетические зависимости сечений образования фрагментов диссоциативной ионизации. Как видим, они имеют существенно различное пороговое поведение. Одной из возможных причин этого является наличие различных каналов протекания процесса диссоциации

$$e + H_2O \rightarrow H^+ + OH + 2e \quad (E_{ap} = 16.95 \text{ eV}),$$

$$H^+ + OH^- + e \quad (E_{ap} = 16.00 \text{ eV}),$$

$$H^+ + OH(X_2P) + 2e \quad (E_{ap} = 18.70 \text{ eV}),$$

$$H_2^+ + O + 2e \quad (E_{ap} = 20.70 \text{ eV}),$$

$$HO^+ + H + 2e \quad (E_{ap} = 18.11 \text{ eV}),$$

$$O^+ + H_2 + 2e \quad (E_{ap} = 19.00 \text{ eV}),$$

$$O^+ + 2H + 2e \quad (E_{ap} = 26.80 \text{ eV}).$$
(6)

Как видим, ионы  $H^+$  могут образовываться по трем каналам при различных энергиях  $E_{ap}$ , ионы  $O^+$  — по двум каналам и только ионы  $H_2^+$  и  $HO^+$  образуются при одной пороговой энергии. Отметим подобие порогового поведения энергетических зависимостей появления иона кислорода при диссоциативной ионизации молекул кислорода и воды (рис. 2, 3). Они имеют очень медленный (затянутый) рост сечения с ростом энергии ионизирующих электронов.

Представленные на рис. 4 результаты для молекулы двуокиси углерода в общих чертах схожи с результатами для молекулы воды. Правда, здесь только для ионов углерода имеются два канала их образования (см. также два последних процесса в (6)):

$$e + CO_2 \rightarrow C^+ + O_2 + 2e \ (E_{ap} = 22.70 \text{ eV}),$$
  
 $C^+ + 2O + 2e \ (E_{ap} = 27.80 \text{ eV}).$  (7)

Эти каналы определяют поведение энергетической зависимости — пологий рост подобно аналогичной зависимости  $O^+/O_2$  и  $O^+/H_2O$  для иона кислорода (рис. 2, 3).

Важным фактором, влияющим на пороговое поведение образования иона-фрагмента, является величина энергии разрыва соответствующей связи молекулы. Особенно четко это можно проследить для молекулы двуокиси углерода. Как видно из таблицы, наибольшая величина энергии разрыва связи (10.9 eV) для случая диссоциативной ионизации приходится как раз для приведенной выше реакции (7).

Полученные нами данные по относительным сечениям выхода положительных ионов при прямой ионизации материнской молекулы и фрагментов при диссоциативной ионизации дают качественную информацию об исследуемых процессах. Как указывалось нами выше, для получения абсолютных сечений кроме информации о количестве молекул, принявших участие в процессе столкновения, необходимо учитывать угловое распределение образованных ионов-фрагментов. Анализ кинематики столкновения в процессах диссоциативной ионизации достаточно сложный: за счет различия в долях полученной кинетической энергии угловое распределение дочерних ионов может существенно изменять их траекторию. Особенно остро эта проблема стоит при масс-спектрометрических исследованиях, когда необходим учет целого комплекса факторов (см. раздел "Эксперимент"). Поэтому для получения абсолютных сечений ионизации необходима постановка специальных экспериментов аналогично проведенным нами в работе [16].

## Выводы

1. Впервые примененный нами монопольный массспектрометр МХ7304А благодаря высокой чувствительности обладает достаточной точностью для проведения экспериментов вблизи энергетических порогов процессов как прямой, так и диссоциативной ионизации молекул.

2. По измеренным пороговым зависимостям определены энергии появления ионов-фрагментов материнской молекулы.

3. Немонотонность сечения образования ионов-фрагментов в широком интервале пороговых энергий в определенной степени связывается с многоканальностью протекания процесса диссоциативной ионизации молекулы.

Авторы выражают искреннюю благодарность Е.Ю. Ремете и Е.Э. Контрошу за полезные дискуссии. Особая благодарность за полезные советы и консультации В.А. Суркову, ведущему конструктору НИИЭлЭМ АО "SELMI" (Сумы).

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке CRDF (Grant Award UP2-2118).

#### Список литературы

- Mallard G., Linstrom P.J. // NIST Standard Reference Database. 2000. Vol. 69. http://www.webbook.nist.gov
- [2] Полякова Г.Н., Физгеер Б.М., Ерко В.Ф. // Химия выс. энергий. 1977. Т. 11. № 3. С. 214-217.
- [3] Завилопуло А.Н., Снегурский А.В., Контрош Е.Э. и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. Вып. 1. С. 3–6.
- [4] Snegursky A.V., Zavilopulo A.N., Chipev F.F. et al. // Rad. Phys. and Chem. 2003. Vol. 68. N 1/2. P. 291–294.
- [5] Завилопуло А.Н., Снегурский А.В. // Вакуумные технологии и оборудование / Под ред. В.И. Лапшина, В.М. Шулаева. Харьков, 2002. С. 16–19.
- [6] Завилопуло А.Н., Снегурский А.В. // Письма в ЖТФ. 2002.
   Т. 28. С. 68–74.
- [7] Zavilopulo A.N., Chipev F.F., Shpenik O.B. // Program and Abstract EMS'2003. Praga, 2003. P. 200-201.
- [8] Монопольный масс-спектрометр МХ-7304А. Описание и инструкция по эксплуатации. SELMI. Сумы, 2002.
- [9] Fiegele T., Hanel G., Torres I. et al. // J. Phys. B. 2000. Vol. 33. P. 4263–4288.
- [10] Wannier G.H. // Phys. Rev. 1953. Vol. 90. P. 817-825.
- [11] Klar H.Z. // Phys. 1982. Vol. A307. P. 75–79.
- [12] Märk T.D. // Electr.-Molec. Interact. 1984. Vol. 116. P. 2456– 2463.
- [13] Hanel G., Gstir B., Fiegele T. et al. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116. P. 2456–2463.

- [14] Lofihus A., Krupenie P.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1977.
   Vol. 6. P. 113–117.
- [15] Радциг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
- [16] Zhukov A.I., Zavilopulo A.N., Shpenik O.B. et al. // J. Phys. B. 1990. Vol. 23. N 3. P. 2373S–2381S.