

# ІЗОТОПНИЙ ЕФЕКТ ПРИ ІОНІЗАЦІЇ ТА ДИСОЦІАТИВНІЙ ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ ВОДНЮ ТА ДЕЙТЕРІЮ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

**О.В. Снігурський**

Інститут електронної фізики НАН України, Університетська 21, 88017 Ужгород

Дано аналіз експериментальних даних з імовірностей утворення іонних продуктів реакцій іонізації та дисоціативної іонізації молекул  $H_2$  та  $D_2$  електронним ударом. Визначено абсолютні величини порогових енергій вказаних процесів, дається інтерпретація ефекту зсуву вказаних параметрів у залежності від ізотопного складу молекули мішені.

Іонізація атомних систем електронним ударом має як фундаментальне, так і практичне значення у сучасній атомній фізиці. З точки зору практичних міркувань параметри таких процесів надзвичайно важливі для оцінки явищ у лабораторній та астрофізичній плазмі. Оскільки продукти реакцій іонізації та механізми відповідних реакцій значним чином впливають на зарядовий стан плазми, їх знання є важливим для передбачення спектральних розподілів випромінювання гарячої плазми.

З фундаментальної точки зору цей процес є одним з найскладніших. На додаток до вже “звичних” складностей електрон-молекулярного розсіювання – резонансних явищ, поляризації мішені, в результаті електронної іонізації ми маємо справу з двома електронами, що знаходяться у континуумі. Опис двох вільних електронів у полі іонізованої молекули є прикладом задачі багатьох тіл, все ще не розв’язаної, не дивлячись на значні зусилля дослідників.

З іншого боку, проблема забруднення оточуючого середовища диктує необхідність здійснення високоефективного контролю за складом та станом речовин, що є продуктами технологічної, промислової та наукової діяльності людства. Основним завданням такого контролю є визначення присутності продуктів, що містять шкідливі з екологічної точки зору речовини,

серед широкого спектру відносно “інертних” сполук.

Особливої важливості ця проблема набуває у випадку, коли внаслідок процесів, що мають місце в природі, подібні продукти є джерелом компонент, вкрай небажаних з точки зору їх впливу на оточуюче середовище. Окремим випадком є наявність у сполуках речовин, що відрізняються ізотопним складом. Дійсно, якщо складовою частиною речовин є шкідливі ізотоп-місткі сполуки, виявлення їх вмісту пов’язане зі значними технічними складнощами. Однак, якщо, енергетичні параметри утворення іонів таких сполук є різними, то присутність вказаних речовин можна встановити за порогоми появи їх іонів.

Дослідження порогових особливостей енергетичних залежностей процесів іонізації тісно пов’язане з якомога точнішим визначенням власне порогу процесу (енергії іонізації)  $E_{th}$  та потенціалу появи  $E_{ap}$  іонних фрагментів. Поряд з зазначеними вище чинниками експериментального характеру, у енергетичному балансі реакції іонізації вихідної молекули слід враховувати також енергію її активації, не ігноруючи при цьому можливі внески ефектів енергетичного зсуву – кінетичного, термічного або кінематичного [1].

Вивчення енергетичних залежностей виходу іонів у біляпороговій області енергій пов’язане з серйозними труднощами

через типову слабкість сигналу поблизу порогу і складність визначення точки переходу (перегину) від статистичного фону до корисного сигналу. Більшість класичних теоретичних підходів базуються на відомому законі, сформульованому у 1953 р. Ваньє (див., наприклад, [2]). Згідно з ним, залежність перерізу іонізації  $\sigma$  поблизу порогу реакції  $E_{th}$  від енергії іонізуючих електронів  $E_e$  характеризується наступним степеневим співвідношенням:

$$\sigma(E_e) \propto c(E - E_{th})^{nz}, \quad (1)$$

де  $c$  – коефіцієнт пропорційності;  
 $z$  – заряд позитивного іона.

Залежність (1) є точною за відсутності кулонівської взаємодії між електронами після розсіювання, а показник степені  $n$  у випадку однократної іонізації простих атомів становить 1,127.

У випадку багатоатомних молекул початкова ділянка кривої виходу іонних продуктів складає собою суму окремих перерізів іонізації (для кожного іонного стану даного фрагменту). Це зумовлює відхилення реальної кривої іонізації від закону Ваньє, особливо у випадках станів з малими відносними факторами Франка-Кондона. При аналізі результатів, отриманих у роботі, це потребує застосування спеціальної методики визначення потенціалів появи іонних фрагментів, що базується на алгоритмі підгонки за методикою Маркуардта-Левенберга.

Дана робота є узагальненням експериментальних досліджень виходу іонізованих фрагментів процесу дисоціативної іонізації молекул, що різняться ізотопним складом. Деталі експериментальної методики можна знайти у ряді наших попередніх робіт (див., наприклад, [3, 4]). Тут ми лише зазначимо, що для реєстрації утворених у результаті взаємодії іонів використовувався квадрупольний мас-спектрометр, а енергетичне розділення експерименту (а, отже, і точність визначення абсолютних енергій іонізації та появи іонних фрагментів) складало  $\pm 0,02$ – $0,2$  еВ.

Надійні дані з енергій появи іонних фрагментів різного типу можна отримати

з вимірної в експерименті кривої енергетичної залежності перерізу відповідного процесу іонізації лише за умови, що величина сигналу є достатньою на тлі статистичного фону. Нами було застосовано методику визначення порогових енергій появи  $E_{ap}$ , яка полягала у застосуванні нелінійної підгонки за методом найменших квадратів з використанням алгоритму Маркуардта-Левенберга [4]. Розглянемо детальніше особливості експериментальної вимірної залежності перерізу іонізації  $\sigma$  від енергії іонізуючих електронів  $E_e$  поблизу порогу процесу ми піддавали підгонці до деякої функції  $F(E_e)$ :

$$F(E_e) = \begin{cases} b & \text{при } E_e < E_{ap} \\ b + c(E_e - E_{ap})^n & \text{при } E_e > E_{ap}. \end{cases} \quad (2)$$

Як видно з формули (2), підгонка здійснювалася за чотирма основними параметрами: фоновим сигналом  $b$ , енергією появи іонного фрагмента  $E_{ap}$ , коефіцієнтом пропорційності  $c$  та показником степені  $n$  у формулі Ваньє (1), який, як сказано вище, для простих атомів дорівнює 1,127. Для реалізації вказаного алгоритму застосовувався комплекс програм *SIGMAPLOT*, який дозволяв оптимізувати вказані чотири параметри і знаходити їх стандартні відхилення. Нижче на рисунках показано, як поведуть себе первинні експериментальні дані, та результат їх підгонки за формулою (2). При врахуванні апаратної функції розподілу іонізуючих електронів ми вважали її вільним параметром, поклавши, що її можна апроксимувати розподілом Гауса з центром у дійсній точці  $E_{ap}$  та напівшириною  $\Delta E_e$ . У цьому випадку функція підгонки (2) чисельно згорталася з розподілом електронів за енергіями:

$$P(E_e) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(E_e - E_{ap})^2}{2\Delta E_e}} [b + c(E_e - E_{ap})^n] dE_e \quad (3)$$

і порівнювалася з даними, отриманими безпосередньо в експерименті. Ця процедура дозволила отримувати інформацію про дійсну (експериментальну) напівши-

рину енергетичного розкиду електронів за енергіями (енергетичне розділення) і встановити, що у біляпороговій області вона не залежить від енергії електронів.

Перевірка точності методу підгонки та лінійності шкали енергій електронів здійснювалася шляхом вимірювання порогових ділянок перерізів іонізації ряду атомів інертних газів (Ar, Kr, Xe) і деяких простих молекул [4]. На підставі отриманих даних можна зробити однозначний висновок про те, що запропонована методика підгонки дозволяє отримувати надійні величини енергій іонізації і появи іонізованих фрагментів, а оцінка точності цієї процедури дає величину, рівну  $\pm 0,01$  еВ, що є меншою за похибку, викликану розкидом електронів за енергіями у пучку.

Для розрахунків енергій появи різних іонних фрагментів нами було використано модифікації методів теорії функціоналу густини і *ab initio* методів. Всі отримані у роботі дані з енергій появи  $E_{ap}$  були піддані геометричній оптимізації з використанням функціоналу UB3LYP, що поєднує трьох-параметричний обмінний функціонал Бекке (UB3) з кореляційним функціоналом Лі, Янга та Парра (LYP) [4]. Для всіх вивчених систем геометрична оптимізація супроводжувалася гармонічним частотним аналізом для забезпечення термодинамічної стабільності результатів оптимізації. При цьому використовувався стандартний базис 6-311G, доповнений дифузними функціями і поляризаційними функціями симетрії *d* (базисний набір 6-311G\*).

Енергія появи іонного фрагмента  $E_{ap}$  кожного разу розраховувалася як різниця між повними енергіями вихідної молекули і іонних продуктів її іонізації та дисоціативної іонізації (що відповідає адиабатичній енергії іонізації [1]). При цьому під повною енергією розумілася сума електронної енергії та енергії так званої нульової точки [4]. Абсолютна величина ізотопного зсуву  $\Delta_{теор}$  розраховувалася як різниця між потенціалом появи дейтеровано-

го фрагменту  $E_{ap}^D$  та його протонованого аналогу  $E_{ap}^H$ , тобто:  $\Delta_{теор} = E_{ap}^D - E_{ap}^H$ .

Для перевірки впливу можливих ефектів, пов'язаних з базисним набором, нами також використано подвійний базисний набір з Z-кореляцією (так званий *cc-pVDZ*-базис [4]). І, нарешті, у ряді випадків застосовувався підхід теорії багатьох частинок у четвертому порядку методу Моллера-Плессета (MP4). Всі розрахунки велися з застосуванням спеціальної програми *GAUSSIAN 98* (див. [4]).

Молекули  $H_2$  та  $D_2$  – єдині з широкого класу ізотоп-споріднених молекул, для яких наявні надійні дані з адиабатичних енергій іонізації. Через це у роботі були поставлені експерименти з дослідження іонізації і дисоціативної іонізації вказаних молекул з тим, щоби використати отримані дані в якості реперів у оцінці експериментальних результатів для більш складних молекул і при аналізі застосованих теоретичних підходів.

На рис. 1, 2 представлено порогові ділянки експериментальних енергетичних залежностей виходу іонів  $H_2^+/H_2$  і  $D_2^+/D_2$ , а у таблиці 1 – енергії появи всіх іонних фрагментів реакцій однократної та дисоціативної іонізації вказаних молекул та визначені за цими даними величини зсуву порогів появи фрагментів молекул з різним ізотопним складом у порівнянні з розрахованими з застосуванням методу гібридного потенціалу (UB3LYP) [4].

Як видно, між експериментальними і теоретичними величинами ізотопного зсуву для вихідних молекул спостерігається непогане узгодження. Розрахований нами ізотопічний зсув  $\Delta_{теор} = 49$  меВ добре корелює з експериментально виміряною величиною  $\Delta_{екс} = 35$  меВ та значенням, які наводять електронні таблиці бази даних Національного Інституту Стандартів (НІСТ, США) –  $\Delta_{екс} = 41$  меВ [5].

Що ж стосується іонних фрагментів, які виникають внаслідок дисоціативної іонізації електронним ударом молекул  $H_2$  і  $D_2$  (див. рис. 3, 4 і табл. 1), то у літературі, що передувала нашим дослідженням, на-

дійні значення з енергій їх появи наявні, на жаль, лише для молекули  $H_2$ . Визначена експериментально і розрахована теоретично величини енергії появи фрагмента  $H^+$  прекрасно узгоджуються зі значеннями, отриманими методом фотоелектронної спектроскопії (див., наприклад, [5]).

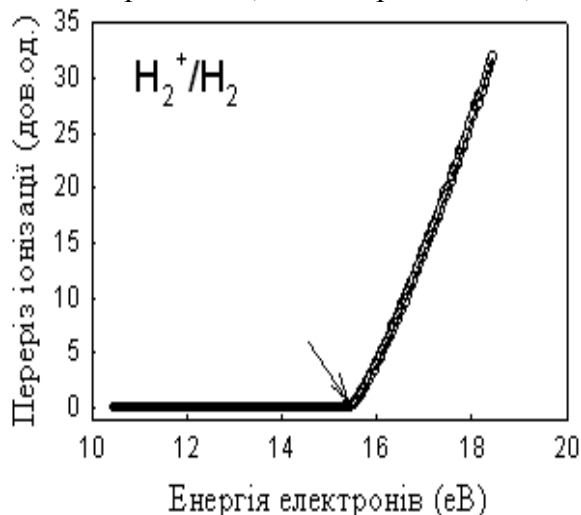


Рис. 1. Порогова ділянка функції іонізації  $H_2$ . Точки – експериментальні дані. Суцільна крива – результат підгонки за формулою (2). Стрілкою вказано порогове значення енергії іонізації.

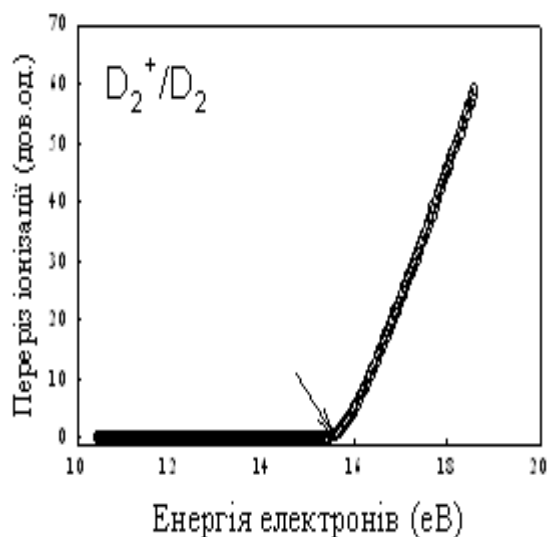


Рис. 2. Порогова ділянка функції іонізації  $D_2$ . Точки – експериментальні дані. Суцільна крива – результат підгонки за формулою (2). Стрілкою вказано порогове значення енергії іонізації.

Слід особливо наголосити, що, через рівність маси іонів  $D^+$  та іонів  $H_2^+$ , які зумовлені дисоціацією залишкового газу

вакуумної камери, нами було здійснено складну процедуру виділення корисного сигналу від атомарних іонів дейтерію шляхом віднімання від кривої виходу іонів  $D^+$  кривої утворення іонів  $H_2^+$ . Це дозволило відокремити фон залишкового газу, але дещо погіршило точність визна-

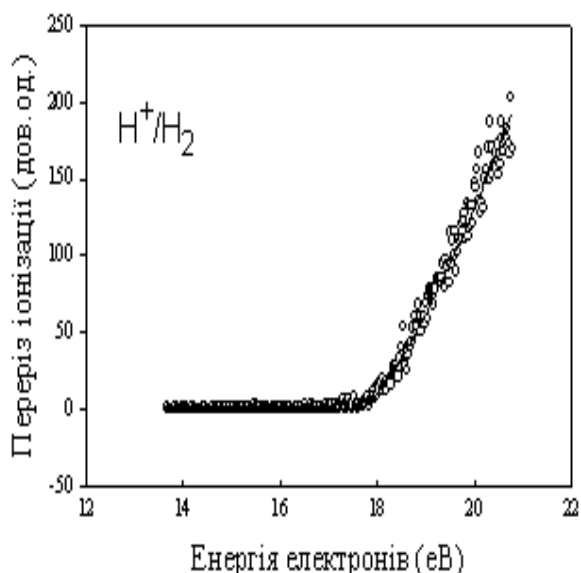


Рис. 3. Порогова ділянка функції дисоціативної іонізації  $H^+/H_2$ . Точки – експериментальні дані. Суцільна крива – результат підгонки за формулою (2).

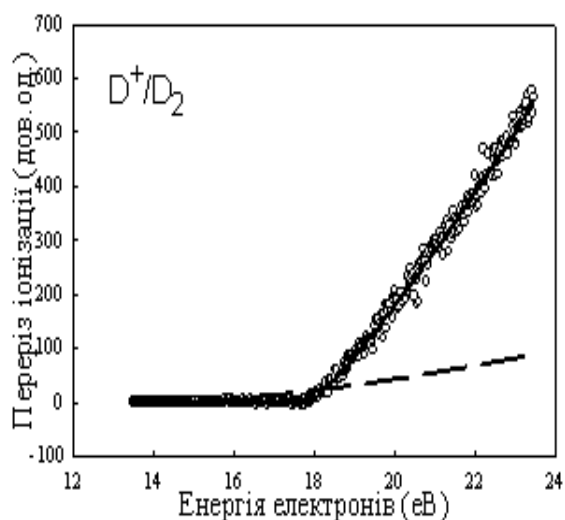


Рис. 4. Порогова ділянка функції дисоціативної іонізації  $D^+/D_2$ . Точки – експериментальні дані. Суцільна крива – результат підгонки за формулою (2). Пунктир – фоновий сигнал від процесу  $H_2^+/H_2$ .

чення порогової енергії ( $\pm 0,20$  еВ, на відміну від  $\pm 0,03$  еВ для інших фрагментів).

Тим не менш, експериментально виміряна величина енергії появи іонів  $D^+$   $E_{ap} = 18,41 \pm 0,2$  еВ непогано (у межах вказаної похибки) узгоджується з теоретично розрахованим значенням, рівним 18,17 еВ. Ізотопічний зсув, розрахований нами для пари  $H^+$ ,  $D^+$   $\Delta_{теор} = 87$  меВ є приблизно удвічі більшим за значення для пари вихідних іонів  $\Delta_{теор} = 49$  меВ і значно поступається експериментально виміряній величині, що складає 320 меВ.

Ізотопічний ефект при іонізації атомів та молекул електронним ударом проявляється, як правило, у вигляді незначної різниці у енергіях появи вихідних іонів, а у випадку молекулярних об'єктів – і іонних фрагментів їх дисоціації. Цей зсув ви

кликається різницею енергій іонізації різних ізотопів (для атомів) або різним характером кривих (гіперповерхонь) потенціальної енергії і молекулярних констант ізотопів, що входять у вихідну молекулу.

Автор присвячує цю роботу світлій пам'яті професора Іллі Сергійовича Алексахіна – яскравої і неординарної постаті, великого вченого, справжнього громадянина, напрочуд чесної і принципової людини. Ця робота виконана за часткової фінансової підтримки з боку фонду CRDF, грант №UKC-2832-UZ-06.

Автор висловлює щире подяку проф. Т.Д. Мерку та колегам з Інституту іонної фізики (Іннсбрук, Австрія) за всебічну допомогу при проведенні досліджень

Таблиця 1. Експериментальні (екс) та теоретичні (теор) величини енергії появи  $E_{ap}$  (еВ) та ізотопного зсуву  $\Delta$  (меВ) для молекул  $H_2$  і  $D_2$ .

Фрагмент	Дана робота				База даних NIST [5]
	$E_{ap}^{екс}$	$E_{ap}^{теор}$	$\Delta_{екс}$	$\Delta_{теор}$	
$H_2^+/H_2$	15,428 $\pm$ 0,025	15,47	35	49	15,42593 $\pm$ 0,00005
$D_2^+/D_2$	15,463 $\pm$ 0,025	15,52			15,46660 $\pm$ 0,00010
$H^+/H_2$	18,09 $\pm$ 0,08	18,08	320	87	18,078 $\pm$ 0,003
$D^+/D_2$	18,41 $\pm$ 0,2	18,17			(25,3 $\pm$ 2)*

\*Сума для  $D^+/D_2$  і  $H_2^+/H_2$ , які мають однакове відношення заряду до маси.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. T.D. Märk, Ionization of Molecules by Electron Impact. (N-Y: J. Wiley & Sons Inc., 1986)
2. F.H. Read, Electron Impact Ionization (Wien: Springer-Verlag., 1984)
3. A.V. Snegursky, A.N. Zaviropulo, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., 126 B, 301 (1997)
4. G. Hanel, B. Gstir, T. Fiegele, F. Hagelberg, K. Becker, P. Scheier, A.V. Snegursky, T.D. Märk, J. Chem. Phys. 166, 2456 (2002)
5. W.G. Mallard, P.J. Linstrom, NIST Chemistry Webbook <http://webbook.nist.gov>

# **ISOTOPE EFFECT AT ELECTRON-IMPACT IONIZATION AND DISSOCIATIVE IONIZATION OF HYDROGEN AND DEUTERIUM MOLECULES**

**A.V. Snegursky**

Institute of Electron Physics, Ukrainian National Academy of Sciences,  
21 Universitetska street, 88017 Uzhgorod, Ukraine

The experimental data on the formation probabilities for ionized products due to the electron-impact ionization and dissociative ionization of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> molecules are discussed. The absolute values of the threshold energies for the processes under study are determined, the effect of the shift of the above parameters dependent on the isotope composition of the target molecule is interpreted.