

Національна академія наук України  
Інститут електронної фізики

Міністерство освіти і науки України  
Державний вищий навчальний заклад  
“Ужгородський національний університет”

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**Маркуш Павло Павлович**

УДК 537.563.2, 539.186, 543.51

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ЗБУДЖЕННЯ ТА ІОНІЗАЦІЯ ПРИ ВЗАЄМОДІЇ**  
**ЕЛЕКТРОНІВ З СІРКОЮ І СЕЛЕНОМ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ**

01.04.04 – фізична електроніка

10 Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук  
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ П. П. Маркуш

Науковий керівник Шпеник Отто Бартоломійович доктор фізико-математичних наук, професор, академік Національної академії наук України

Ужгород-2017

## АНОТАЦІЯ

*Маркуш П.П.* Збудження та іонізація при взаємодії електронів з сіркою і селеном у газовій фазі – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.04 “Фізична електроніка”. – Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород, 2017.

Робота присвячена експериментальному дослідженню складу сірки і селену, утворенню позитивних та негативних іонів у їх парах, а також їх збудженню при взаємодії з електронами низьких енергій.

Для виконання дисертаційних досліджень використовувалися мас-спектрометрія електронного удару та метод молекулярного й електронного пучків, що перетинаються під кутом  $90^\circ$ , а також електронна та фотонна спектроскопія у поєднанні з об’ємним методом, який полягає у проходженні електронного пучка через комірку, наповнену парами досліджуваної речовини.

Виміряно мас-спектри сірки і селену при різних енергіях електронів та температурах ефузійного джерела молекулярного пучка з метою вивчення складу досліджуваних речовин. У мас-спектрі сірки, виміряному при енергії електронів 70 еВ і при температурі 380 К, проявляються атомарний та молекулярні іони сірки  $S_n^+$  ( $n = 1-8$ ). Найбільшу інтенсивність мають піки молекулярних іонів  $S_2^+$  і  $S_8^+$ , а інтенсивність піку атомарного іона  $S^+$  становить тільки 33.7% відносно  $S_2^+$ . Встановлено, що іони  $S_2^+$  і  $S^+$  утворюються переважно внаслідок дисоціативної іонізації молекули  $S_8$ , яка має найбільшу концентрацію при цій температурі. Що стосується селену, у його мас-спектрі, виміряному при енергії електронів 70 еВ і при температурі 470 К, наявні атомарний іон  $Se^+$  та молекулярні іони  $Se_2^+$ ,  $Se_3^+$  і  $Se_4^+$ , серед яких пік іона  $Se_2^+$  має найбільшу інтенсивність. Виявлено, що велика інтенсивність утворення іонів  $Se_2^+$  у мас-спектрі має місце завдяки дисоціативній іонізації молекули  $Se_6$ .

Вивчено температурні залежності утворення атомарних та молекулярних іонів сірки ( $S^+$ ,  $S_2^+$ ,  $S_3^+$ ,  $S_4^+$ ,  $S_5^+$  і  $S_6^+$ ) і селену ( $Se^+$ ,  $Se_2^+$ ,  $Se_3^+$  і  $Se_4^+$ ) в широких діапазонах температур. Отримані температурні залежності мають складний характер, співвідношення яких суттєво змінюється від температури. Це пояснюється тим, що при збільшенні температури ефузійного джерела змінюється довжина зв'язків між атомами у молекулах, що може призвести до їх розривання і, як наслідок, перетворення структури молекули.

Виміряно енергетичні залежності ефективного перерізу утворення атомарних та молекулярних іонів сірки і селену в діапазоні енергій електронів 8-20 еВ. Із одержаних енергетичних залежностей визначені енергії появи іонів досліджуваних речовин. Також було встановлено, що енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів мають немонотонну поведінку, яка зумовлена включенням нових каналів реакції із збільшенням енергії електронів, що налітають. Особливості, які наявні на енергетичних залежностях у формі зломів та максимумів, також були ідентифіковані нами.

Досліджено енергетичну залежність ефективного перерізу утворення двозарядного іона  $Se^{++}$  у парах селену при зіткненні з електронами, та визначено його енергію появи, що становить  $21.2 \pm 0.2$  еВ.

Вивчено спектри оптичного випромінювання парів сірки в діапазоні 270-550 нм при їх збудженні моноенергетичними електронами фіксованих енергій 8, 20 і 50 еВ. Спектри є досить складними, і зі зміною енергії збудження вони ускладнюються і на них виникають нові дискретні лінії, особливо в діапазоні 480-550 нм. Виявлено, що при енергії електронів 8 еВ ефективно збуджуються електронно-коливні рівні  $B^3\Sigma_u^-$  стану молекули  $S_2$ , а при енергії 50 еВ – атоми та атомарні іони сірки. У спектрах, виміряних при 20 і 50 еВ, знайдено й ідентифіковано дві спектральні лінії атома сірки та 26 спектральних ліній атомарного іона сірки.

Виміряно спектри випромінювання парів селену в області 200-590 нм при фіксованих енергіях електронів 20, 30 і 50 еВ. На відміну від спектрів

сірки, де чітко розділяються молекулярні смуги, на спектрах селену спостерігається широка суцільна смуга в області 300-550 нм, яку можна розділити на дві смуги з максимумами 310-320 нм і 400-420 нм. Встановлено, що при енергії електронів 20 еВ в основному збуджуються електронно-коливні рівні  $V^3\Sigma_u^-$  стану молекули  $Se_2$ , а при енергії 50 еВ – атоми та атомарні іони селену. У отриманих спектрах знайдено й ідентифіковано чотири спектральні лінії атома селену та 9 спектральних ліній атомарного іона селену.

Вивчено оптичні функції збудження найбільш інтенсивних атомних і іонних ліній та молекулярних смуг, виявлених у спектрах випромінювання парів сірки і селену. На підставі виміряних оптичних функцій збудження спектральних ліній атомів сірки і селену однозначно встановлено, що атоми досліджуваних речовин утворюються в збудженому стані в процесі дисоціації молекул  $S_2$  і  $Se_2$ .

Досліджено повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах сірки в діапазоні енергій електронів від 8 до 16 еВ при температурі випаровування сірки 330 К. Визначено поріг іонізації сірки ( $9.5\pm 0.1$  еВ), що відповідає енергії появи молекулярного іона  $S_2^+$ . На енергетичній залежності в біляпороговій області енергій електронів ідентифіковано енергію появи атомарного іона  $S^+$ .

Вивчено повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах селену в діапазоні енергій електронів від 7.5 до 16 еВ при температурі випаровування селену 400 К. Визначено поріг іонізації селену ( $8.2\pm 0.1$  еВ), що узгоджується з енергією появи молекулярного іона  $Se_8^+$ . На енергетичній залежності в біляпороговій області енергій електронів визначено енергії появи молекулярних іонів  $Se_6^+$ ,  $Se_2^+$ ,  $Se_4^+/Se_3^+$  та атомарного іона  $Se^+$ .

Вивчено повний ефективний переріз утворення негативних іонів у парах сірки в діапазоні енергій електронів від 0 до 10 еВ при температурі випаровування сірки 330 К. На енергетичній залежності виявлено три чіткі

максимуми при енергіях  $0.1 \pm 0.1$ ,  $3.5 \pm 0.3$  і  $7.1 \pm 0.3$  еВ. Перший вузький максимум в області енергії біля нуля має майже на два порядки більшу інтенсивність, ніж другий і третій. Крім цього, енергетична ширина першого максимуму, що становить 0.15 еВ, практично збігається з розкидом електронів за енергією в пучку. Це є доказом резонансної природи походження цього максимуму, тобто він утворюється внаслідок резонансного захоплення електронів низької енергії атомами та молекулами сірки  $S_n$  ( $n = 1-8$ ). Встановлено, що найбільший внесок у повний переріз утворення негативних іонів у парах сірки дають молекулярні іони  $S_2^-$ ,  $S_3^-$ ,  $S_4^-$  і  $S_5^-$ .

Досліджено повний ефективний переріз утворення негативних іонів у парах селену в діапазоні енергій електронів від 0 до 8 еВ при температурі випаровування селену 430 К. На вимірній кривій виявлено чотири особливості у формі максимумів при енергіях  $0.1 \pm 0.1$ ,  $2.1 \pm 0.3$ ,  $3.5 \pm 0.3$  і  $4.3 \pm 0.3$  еВ. На відміну від сірки, всі максимуми мають однаковий порядок інтенсивності. Це говорить про велику ймовірність утворення негативних іонів при більш високих енергіях. Припущено, що, як і у випадку сірки в дослідженій області енергії головним чином утворюються молекулярні іони селену  $Se_n^-$  ( $n = 2-5$ ).

**Ключові слова:** електрон, атом, молекула, позитивний іон, негативний іон, іонізація, збудження, резонанс.

## SUMMARY

*Markus P.P.* Excitation and ionization by interaction of electrons with gas-phase sulfur and selenium – Qualifying scientific work should be treated as a manuscript.

This is submitted to acquire the scientific degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.04 “Physical Electronics”. – Institute of Electron Physics NAS Ukraine, Uzhhorod, 2017.

This work has been devoted to the experimental study of the composition of sulfur and selenium, formation of positive and negative ions in their vapors, as well as their excitation during interaction with electrons.

The dissertation research has been carried out by using electron ionization mass-spectroscopy combined with the technique of crossed electron-molecule beams at 90°, as well as by using electron and photon spectroscopy with the gas-filled cell technique.

The mass-spectra of sulfur and selenium were measured at different electron impact energies and vapors temperatures in order to determine their composition. In the mass-spectrum of sulfur measured at 70 eV electron energy and temperature of 380 K, both atomic and molecular ions  $S_n^+$  ( $n = 1-8$ ) were revealed. The peaks of  $S_2^+$  and  $S_8^+$  molecular ions have the highest intensity, while the peak intensity of the  $S^+$  atomic ion is only 33.7% with respect to that of  $S_2^+$ . It has been found that the  $S_2^+$  and  $S^+$  ions are produced via dissociative ionization of  $S_8$  molecule which has the highest concentration at the particular temperature. As for selenium, in its mass-spectrum measured at 70 eV electron energy and temperature of 470 K, the  $Se^+$  atomic ion and  $Se_2^+$ ,  $Se_3^+$ ,  $Se_4^+$  molecular ions are present, among which the peak of  $Se_2^+$  has the highest intensity. It has been found that the high formation efficiency of  $Se_2$  is due to the dissociative ionization of  $Se_6$  molecule.

The temperature dependences of atomic and molecular ions formation of sulfur ( $S^+$ ,  $S_2^+$ ,  $S_3^+$ ,  $S_4^+$ ,  $S_5^+$ ,  $S_6^+$ ) and selenium ( $Se^+$ ,  $Se_2^+$ ,  $Se_3^+$ ,  $Se_4^+$ ) have been

studied in a wide range of temperature. The obtained temperature dependences are complex and they change significantly in relation to one another with temperature. It is explained with the change in bonds length between atoms within molecules with increasing temperature of vapors that can result in bond breaking, and, consequently, in altering the structure of molecules.

The energy dependences of the effective cross-section of sulfur and selenium atomic and molecular ions formation were measured in the energy region of 8-20 eV. The appearance energies of the ions were determined from the obtained energy dependences. It has been found that the energy dependences of the effective cross-section of ion formation have non-monotonic behavior due to the opening of new reaction channels with increasing electron impact energy. Features, in form of breaks and maxima, appeared in the energy dependences were also identified.

The energy dependence of the effective cross-section of doubly ionized  $\text{Se}^{++}$  formation in selenium vapors by electron impact has been studied and its appearance energy was determined at  $21.2 \pm 0.2$  eV.

The optical emission spectra of the sulfur vapors have been studied in the range of 270-550 nm at electron impact energies of 8, 20 and 50 eV. The measured spectra are quite complex with several new discrete lines appeared in the range of 480-550 nm with increasing electron impact energy. It has been found that at the energy of 8 eV the excitation of electron-vibrational levels of the  $\text{B}^3\Sigma_u^-$  state of  $\text{S}_2$  molecule occurs, while at 50 eV the energy levels of S and  $\text{S}^+$  become excited. In the spectra measured at 20 and 50 eV two spectral lines of sulfur atom, as well as 26 spectral lines of atomic sulfur ion were found and identified.

The optical emission spectra of selenium vapors have been investigated in the range of 200-590 nm at electron impact energies of 20, 30 and 50 eV. Differently from the spectra of sulfur, in which the molecular bands are separated from one another, in the spectra of selenium a wide molecular band is observed in the range of 300-550 nm which can be divided into 2 bands with maxima between 310-320 nm and 400-420 nm. It has been found that at the energy of 20 eV the excitation of

electron-vibrational levels of the  $B^3\Sigma_u^-$  state of  $S_2$  molecule takes place, while at 50 eV the energy levels of S and  $S^+$  become excited. In the spectra 4 spectral lines of selenium atom as well as 9 spectral lines of atomic sulfur ion were found and identified.

The optical excitation functions of the most intense atomic and ionic spectral lines, as well as molecular bands in the optical emission spectra of sulfur and selenium vapors have been investigated. Based on optical excitation functions measured for sulfur and selenium atoms spectral lines, it has been found unambiguously that the atoms of the substances under study are produced in the excited state through dissociation of  $S_2$  and  $Se_2$  molecules.

The total effective cross section of the positive ion formation in sulfur vapors has been studied in the energy region of 8-16 eV at evaporation temperature of 330 K. The ionization threshold of sulfur ( $9.5\pm 0.1$  eV) was determined, which corresponds to the appearance energy of  $S_2^+$  molecular ion. In the near-threshold energy region of the energy dependence the appearance energy of the  $S^+$  atomic ion was found.

The total effective cross section of the positive ion formation in selenium vapors has been studied in the energy region of 7.5-16 eV at evaporation temperature of 400 K. The ionization threshold of sulfur ( $8.2\pm 0.1$  eV) was determined, which is in agreement with the appearance energy of the  $Se_8^+$  molecular ion. In the near-threshold energy region of the energy dependence the appearance energies of the  $Se_6^+$ ,  $Se_2^+$ ,  $Se_4^+/Se_3^+$  molecular ions as well as the  $Se^+$  atomic ion were determined.

The total effective cross section of the negative ion formation in sulfur vapors has been investigated in the energy region of 0-10 eV at evaporation temperature of 330 K. In the energy dependence three maxima were revealed at  $0.1\pm 0.1$ ,  $3.5\pm 0.3$  and  $7.1\pm 0.3$  eV energies. The first maximum in the near zero energy region has almost two order of magnitude higher intensity than the second and third ones. In addition the width of the first maximum, equal to 0.15 eV, actually agrees with

the electron energy distribution of the beam. This is the evidence for the resonance origin of the first maximum, i.e., it is formed due to resonance capture of the low-energy electrons by sulfur atoms and molecules  $S_n$  ( $n = 1-8$ ). It has been found that the  $S_2^-$ ,  $S_3^-$ ,  $S_4^-$  and  $S_5^-$  molecular ions give the largest contribution to the total effective cross section of the negative ion formation in sulfur vapors.

The total effective cross section of the negative ion formation in selenium vapors has been investigated in the energy region of 0-8 eV at evaporation temperature of 430 K. In the measured cross-section four maxima were found at  $0.1 \pm 0.1$ ,  $2.1 \pm 0.3$ ,  $3.5 \pm 0.3$  and  $7.1 \pm 0.3$  eV energies. Differently from the sulfur case all the maxima have the same order of magnitude. This indicates the high probability of negative ion formation at higher energies. It has been assumed that in the studied energy region mainly the molecular ions  $Se_n^-$  ( $n = 2-5$ ) are produced.

**Keywords:** electron, atom, molecule, positive ion, negative ion, ionization, excitation, resonance.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Маркуш П.П. Іонізація парів селену повільними електронами / П.П. Маркуш // Науковий вісник УжНУ – 2013. – № 34. – С. 149–153.
2. Маркуш П.П. Спектри постійних залишкових енергій електронів при їх взаємодії з сіркою у газовій фазі / П.П. Маркуш // Науковий вісник УжНУ – 2012. – № 32. – С. 24–29.
3. Завилопуло А.Н. Ионизация и диссоциативная ионизация серы в газовой фазе электронным ударом / А.Н. Завилопуло, П.П. Маркуш, О.Б. Шпеник, М.И. Микита // ЖТФ. – 2014. – Т. 84, Вып. 7. – С. 8–14.
4. Erdevdy M. Excitation of the gas-phase selenium by electron impact / M. Erdevdy, P. Markush, O. Shpenik, V. Zvenihorodsky // Eur. Phys. J. D. – 2015. – V. 69, 17. – P. 1–3.
5. Эрдевди Н.М. Возбуждение паров серы электронным ударом / Н.М. Эрдевди, О.Б. Шпеник, П.П. Маркуш // ЖПС. – 2015. – Т. 82, № 1. – С. 22–28.
6. Эрдевди Н.М. Возбуждение паров селена электронным ударом / Н.М. Эрдевди, О.Б. Шпеник, П.П. Маркуш // Опт. и спектр. – 2015. – Т. 119, № 5. – С. 776–82.
7. Шпеник О.Б. Електронне збудження та іонізація парів сірки, селену, телуру / О.Б. Шпеник, М.М. Ердевді, П.П. Маркуш, Є.Е. Контрош, І.В. Чернишова // Укр. фіз. журн. – 2015. – Т. 60, № 3. – С. 217–224.
8. Маркуш П.П. Утворення позитивних і негативних іонів при взаємодії парів сірки з моноенергетичними електронами / П.П. Маркуш, І.В. Чернишова, Є.Е. Контрош, О.Б. Шпеник // В зб.: Програма і тези доповідей Міжнародної конференції “Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії” (до 90-річчя від дня народження проф. І.П. Записочного і 20-річчя створення ІЕФ). – Ужгород.– 2012. – С. 56.
9. Маркуш П.П. Спектри постійних залишкових енергій електронів при їх

взаємодії з сіркою у газовій фазі / П.П. Маркуш, І.В. Чернишова, Є.Е. Контрош, О.Б. Шпенник // В зб.: Програма і тези доповідей Міжнародної конференції “Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії” (до 90-річчя від дня народження проф. І.П. Запісочного і 20-річчя створення ІЕФ). – Ужгород.– 2012. – С. 68.

10. Маркуш П.П. Іонізація селену повільними електронами у газовій фазі / П.П. Маркуш // В зб.: Програма і тези доповідей Конференції молодих учених та аспірантів “ІЕФ-2013”. – Ужгород. – 2013. – С. 59.
11. Markush P.P. Positive and negative ion formation in the selenium vapor by electron impact / P.P. Markush, I.V. Chernyshova, J.E. Kontros, O.B. Shpenik // Abstract of contributed papers. – XXVII Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions. – Lanzhou, China. – 2013. – P. 18564.
12. Erdevdy M. Excitation of selenium in gas-phase by electron impact / M. Erdevdy, O. Shpenik, P. Markush, V. Zvenihorodsky // Abstracts of Contributed Papers. – 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. – Bratislava, Slovakia. – 2014. – P. 77–78.
13. Erdevdy M. Excitation of sulphur by slow electrons / M. Erdevdy, O. Shpenik, P. Markush, V. Zvenihorodsky // Abstracts of Contributed Papers. – 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. – Bratislava, Slovakia. – 2014. – P. 79–80.
14. Zaviropulo A. Study of selenium molecular beam by electron impact / A. Zaviropulo, O. Shpenik, P. Markush, O. Pylypchynets // Abstracts of Contributed Papers. – 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons. – Frankfurt, Germany. – 2016. – P. 327.
15. Маркуш П.П. Мас-спектроскопічне вивчення сірки і селену у газовій фазі електронним ударом / П.П. Маркуш, О.Б. Шпенник, А.М. Завилопуло // В зб.: Програма і тези доповідей Конференції молодих учених і аспірантів “ІЕФ-2017”. – Ужгород. – 2017. – С. 105–106.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	14
ВСТУП.....	15
1. ЕСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ МАС-СПЕКТРІВ, СПЕКТРІВ ОПТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА ПОВНОГО ЕФЕКТИВНОГО ПЕРЕРІЗУ УТВОРЕННЯ ПОЗИТИВНИХ І НЕГАТИВНИХ ІОНІВ.....	25
1.1. Методичні аспекти дослідження складу сірки і селену у газовій фазі та загальна характеристика установки з монопольним мас- спектрометром.....	25
1.1.1. Експериментальна установка з монопольним мас-спектрометром.....	27
1.1.1.1. Мас-спектрометр МХ7304А.....	28
1.1.1.2. Іонне джерело.....	29
1.1.1.3. Ефузійне джерело пучка сірки та селену.....	31
1.1.2. Системи електроживлення та детектування корисного сигналу.....	32
1.1.3. Методика вимірювання енергетичних залежностей ефективного перерізу утворення позитивних атомарних та молекулярних іонів сірки і селену.....	33
1.2. Методичні аспекти дослідження оптичного випромінювання парів сірки і селену та загальна характеристика експериментальної установки.....	36
1.2.1. Чотириелектродна електронна гармата.....	38
1.2.1.1. Джерело електронного пучка (електронна гармата)....	39
1.2.1.2. Паронаповнена комірка з кварцовим віконцем для виведення оптичного випромінювання (область взаємодії електронів з парами досліджуваної речовини).....	41
1.2.2. Світлосильний дифракційний монохроматор МДР-2.....	42
1.2.3. Системи електроживлення та детектування корисного сигналу.....	42
1.2.4. Методика вимірів та обробка одержаних даних.....	43
1.3. Методичні аспекти дослідження повного ефективного перерізу утворення позитивних і негативних іонів в парах сірки і селену та загальна характеристика установки.....	46
1.3.1. Гіпоциклоїдальний електронний спектрометр.....	48
1.3.1.1. Монохроматор електронного пучка.....	49
1.3.1.2. Паронаповнена комірка і детектор іонів (область взаємодії електронів з парою досліджуваної речовини).....	52
1.3.2. Системи електроживлення та детектування корисного	

сигналу.....	53
1.3.3. Методика вимірів та обробка одержаних даних.....	55
Висновки до розділу 1.....	60
2. МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ СІРКИ І СЕЛЕНУ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРНОМ.....	61
2.1. Мас-спектри сірки .....	62
2.1.1. Температурні залежності утворення іонів $S_n^+$ ( $n = 1-6$ ).....	64
2.2. Енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів сірки.....	66
2.3. Мас-спектр селену.....	69
2.3.1. Температурні залежності утворення іонів $Se_n^+$ ( $n = 1-4$ ).....	71
2.4. Енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів селену.....	72
Висновки до розділу 2.....	77
3. ЕЛЕКТРОННЕ ЗБУДЖЕННЯ ПАРІВ СІРКИ І СЕЛЕНУ.....	78
3.1. Спектри випромінювання парів сірки.....	79
3.2. Оптичні функції збудження атомних і іонних спектральних ліній сірки та молекулярних смуг $S_2$ .....	84
3.3. Спектри випромінювання парів селену.....	90
3.4. Оптичні функції збудження спектральних ліній атома селену та молекулярних смуг $Se_2$ .....	92
Висновки до розділу 3.....	97
4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ УТВОРЕННЯ ПОЗИТИВНИХ І НЕГАТИВНИХ ІОНІВ У ПАРАХ СІРКИ І СЕЛЕНУ.....	98
4.1. Повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах сірки.....	101
4.2. Повний ефективний переріз утворення негативних іонів у парах сірки.....	103
4.3. Повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах селену.....	106
4.4. Повний ефективний переріз утворення негативних іонів у парах селену.....	108
Висновки до розділу 4.....	110
ВИСНОВКИ.....	111
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	113
Додаток А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ.....	123

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ВАХ – вольт-амперна характеристика;

ГЕС – гіпоциклоїдальний електронний спектрометр;

ЕД – ефузійне джерело;

ІК – інтерфейсна карта;

ОФЗ – оптична функція збудження;

ПС – персональний комп'ютер;

РЕЗ – резервуар;

ФЕП – фотоелектронний помножувач;

ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач.

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Елементарні процеси зіткнень включають в себе всі процеси, які відбуваються при взаємодії електронів, фотонів, іонів, збуджених частинок і радикалів з атомами та молекулами у газовій фазі. Серед цих процесів особливо важливими є пружне розсіювання електронів, утворення негативних іонів, збудження енергетичних рівнів та одно- і багатократна іонізація при зіткненнях електронів з атомами і молекулами. Варто зазначити, що вказані процеси мають місце в широкому діапазоні енергій – від сотих долей електронвольта до сотень кілоелектронвольтів.

**Фундаментальне значення** дослідження вищеназваних процесів полягає у поглибленні наших уявлень про елементарні процеси зіткнень електронів з атомами та молекулами у газовій фазі.

Вивчення утворення позитивних та негативних атомарних і молекулярних іонів електронним ударом надає багато важливої інформації про різні процеси, які відбуваються при взаємодії електронів з атомами чи молекулами. З вимірюваних енергетичних залежностей повного перерізу утворення позитивних та негативних іонів можна отримати такі параметри взаємодій як енергія іонізації, енергія появи фрагментів, енергії збуджених енергетичних рівнів іонів та енергії резонансів, пов'язаних із захопленням електронів. Використовуючи мас-спектрометри як аналізуючі прилади, можна одержати не лише якісну інформацію про склад різних речовин у газовій фазі, але й виявити процеси утворення їх фрагментів внаслідок взаємодії з електронами [1].

Вивчення випромінювання фотонів атомами та молекулами при їх збудженні електронним ударом також є дуже важливим для розширення нашого знання про елементарні процеси зіткнень. Вимірюючи спектри оптичного випромінювання та функції збудження атомів, молекул та іонів, можна з великою точністю визначити їх збуджені рівні. Отримані дані про

перераховані вище процеси є особливо важливими для таких сфер фізики як астрофізика, плазма природного та штучного походження, біофізика, біотехнологія, нанотехнологія тощо. Абсолютні величини ефективних перерізів збудження та іонізації, а також якісні характеристики елементарних взаємодій різних мішеней з електронами низьких енергій мають велике значення для теоретичного моделювання ряду процесів, що мають місце в плазмі та атмосферних явищах. Це все зумовлює **прикладне значення** дослідження елементарних процесів взаємодії електронів з різними речовинами у газовій фазі.

У нашій роботі були досліджені процеси збудження та іонізації сірки і селену у газовій фазі при їх взаємодії з повільними електронами високої енергетичної однорідності. Варто зазначити, що сірка і селен належать до групи халькогенів, які мають шість валентних електронів, внаслідок чого демонструють подібні фізичні та хімічні властивості.

Сірка за своїми фізичними властивостями є неметалом. Вона існує у природі у трьох алотропних формах: двох кристалічних (ромбічна і моноклінна за способом сполучення атомів у кристалі) та аморфній. Електричного струму і тепла майже не проводить. Із досліджених нами двох об'єктів сірка має нижчу температуру плавлення 388.36 К, а її кипіння відбувається при температурі 717.75 К. Природна сірка складається із чотирьох стабільних ізотопів:  $^{32}\text{S}$  (95.084%),  $^{33}\text{S}$  (0.74%),  $^{34}\text{S}$  (4.16%) і  $^{36}\text{S}$  (0.016%), які добре розділяються мас-спектрометричним методом. В основному стані атом сірки має електронну конфігурацію типу  $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$  [2].

Селен за своїми фізичними властивостями є напівпровідником. Він існує в кількох модифікаціях, з яких найстійкішим є металічний селен сірого кольору. Завдяки напівпровідниковим властивостям, під дією світла його електропровідність зростає. Температура плавлення селена становить 494.15 К, а температура кипіння – 958.45 К. Природний селен складається з таких ізотопів:  $^{74}\text{Se}$  (0.9%),  $^{76}\text{Se}$  (9.0%),  $^{77}\text{Se}$  (7.6%),  $^{78}\text{Se}$  (23.5%),  $^{80}\text{Se}$  (49.8%),

$^{82}\text{Se}$  (9.2%). Електронна конфігурація селену –  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^24p^4$  [3, 4].

Характерною особливістю сірки та селену є чутливість до зміни температури у газовій фазі. Відомо, що в процесі випаровування сірки та селену утворюються не лише атоми, а й молекули ( $n = 2-8$ , де  $n$  – кількість атомів) [2]. Молекули, які складаються з понад трьох однакових атомів, можна віднести до кластерних структур, які займають проміжне місце між атомами і молекулами, з одного боку, та твердими тілами – з іншого. Кластери мають особливі фізичні та хімічні властивості. Завдяки цьому вони є перспективними матеріалами для різних сфер науки і техніки [5, 6].

У роботах [7, 8] було проведено дослідження з метою визначення складу насиченої пари сірки при різних температурах, однак між отриманими результатами існує певна розбіжність. У 1963 році авторами роботи [9] вперше було виявлено, що при низькій температурі (383.15 К) насичена пара сірки містить молекули  $S_2, S_3, S_4, S_5, S_6, S_7, S_8$  та у незначній кількості –  $S_9$  і  $S_{10}$ . Згідно з результатами цієї роботи, у парах сірки концентрація молекули  $S_8$  становить 68%, а молекул  $S_6$  та  $S_7$  – приблизно 23 і 8%, відповідно. Також було визначено експериментально енергії появи атомарного та молекулярних іонів сірки  $S_n^+$  ( $n = 2-8$ ) та встановлено енергії збуджених енергетичних рівнів, що утворюються при цьому [10, 11].

У роботах [12, 13] було виявлено, що, аналогічно із сіркою, пари селену також складаються з атомів та молекул  $\text{Se}_n$  ( $n = 1-8$ ), концентрація яких змінюється залежно від температури. Результати роботи [14] показали, що при низьких температурах домінуючими є молекули  $\text{Se}_5, \text{Se}_6, \text{Se}_7$ , а при температурі вище 860 К найбільшу концентрацію має молекула  $\text{Se}_2$ . Енергії появи атомарного та молекулярних іонів селену були отримані бомбардуванням парів як електронами, так і фотонами в роботах [15-17].

У літературі дуже мало робіт з вивчення утворення негативних іонів атомів та молекул сірки і селену шляхом захоплення електронів. У роботі [18] експериментально було показано, що при взаємодії електронів з парами сірки

в діапазоні енергій 0-11 eV та при температурі 388 K з найбільшою ймовірністю утворюються іони  $S_2^-$ ,  $S_3^-$ ,  $S_4^-$  і  $S_5^-$ . Щодо селену не знайдено жодної роботи із вивчення утворення негативних іонів в його парах електронним ударом, однак можна знайти мас-спектри, отримані для негативних іонів молекул селену фотонами та лазерною абляцією [19, 20].

Що стосується дослідження парів сірки та селену оптичним методом, то відомі роботи, у яких вивчено їх спектри випромінювання та оптичні функції збудження в інфрачервоній та видимій областях спектра. Автори роботи [21] при вивченні дисоціативного збудження молекули  $S_2$  електронним ударом у діапазоні довжин хвиль 120-170 нм виявили інтенсивний мультиплетний перехід атома сірки з довжиною хвилі 147 нм та запропонували три можливі фрагментаційні канали для цієї молекули. Подібна робота була виконана для молекули  $S_8$ , у якій вимірювався спектр оптичного випромінювання електронним ударом у діапазоні довжин хвиль 136-168 нм, а також оптичні функції збудження двох емісійних ліній [22]. В іншій роботі [23] досліджено спектри випромінювання сірки у високовольтному розряді в області довжин хвиль 280-620 нм. Авторами було виявлено, що в спектрі домінують молекулярні смуги молекули  $S_2$ , та проведено ідентифікацію виявлених смуг.

У порівнянні з сіркою, для селену є значно менше робіт із вивчення його парів оптичним методом. У роботах [24, 25] досліджувалося дисоціативне збудження молекул селену  $Se_2$  при їх зіткненні з електронами енергією 50 eV. З технічних причин спектри оптичного випромінювання були виміряні тільки в областях довжин хвиль: 200-220, 323-363 та 450-540 нм. У спектрах було виявлено смуги молекули  $Se_2$  і спектральні лінії атома та атомарного іона селену. У цих роботах основний акцент приділявся вивченню функції збудження спектральних ліній атома та атомарного іона селену, а молекулярні смуги не аналізувалися. Виявлені лінії також були спектроскопічно ідентифіковані.

Теоретичні роботи були проведені як для сірки, так і для селену, з метою

вивчення характеристик елементарних процесів зіткнень з електронами і фотонами. У роботі [26] з використанням метода Гартрі–Фока отримано перерізи пружного розсіювання електронів низьких енергій при їх взаємодії з атомами сірки в області енергій 0-27.2 еВ. Були проведені розрахунки з використанням різних теоретичних методів для вивчення збудження низькорозташованих енергетичних станів молекул  $S_2$  [27],  $S_3$  [28],  $S_4$  [29] і  $S_8$  [30], а також енергетичних станів атомарного та молекулярних іонів сірки  $S_n^+$  ( $n = 1-8$ ) [11]. Що стосується селену, то у роботі [31] отримано криві потенційної енергії для шести станів молекули  $Se_2$ , а також визначено її енергії дисоціації та іонізації. Автори роботи [32] вивчали низькорозташовані енергетичні рівні молекули  $Se_2$  та властивості її електронного переходу  $V^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$ . У роботі [33] досліджено електронну структуру і стабільність молекул  $Se_n$  ( $n = 3-8$ ) та визначено їх енергії іонізації та енергії зв'язку електронів.

Таким чином, можна зробити висновок, що на початок наших досліджень були відсутні експериментальні дані з вивчення повного ефективного перерізу утворення позитивних та негативних іонів у парах сірки та селену при їх взаємодії з електронами низьких енергій. У випадку селену частково, а для сірки – повністю відсутні експериментальні дані про їх випромінювання в ультрафіолетовій та видимій областях довжин хвиль (200-600 нм) при зіткненні з повільними електронами. Викладені обставини зумовлюють актуальність теми дослідження і обґрунтування її вибору.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконувалась у відділі іонних процесів Інституту електронної фізики НАН України. Дані дослідження були пов'язані з основними науковими напрямками діяльності інституту і виконувалися у рамках науково-дослідницької теми, затвердженої розпорядженням Бюро Відділення фізики і астрономії НАН України:

“Електронна, фотонна та мас-спектрометрія багатоелектронних атомів та

складних молекул при зіткненнях з електронами” – 2014-2018 рр., № Держреєстрації 0109U001498.

**Мета і завдання дослідження.** Мета роботи полягала в отриманні нових даних про елементарні процеси, які мають місце при взаємодії електронів низьких енергій з сіркою та селеном у газовій фазі.

Для досягнення поставленої мети в процесі виконання роботи необхідно було вирішити такі *технічні та наукові завдання*:

1. Здійснити модернізацію вакуумної системи експериментальної установки з гіпоциклоїдальним електронним спектрометром.

2. Провести виміри мас-спектрів сірки і селену у газовій фазі при різних енергіях електронів та температурах робочих речовин.

3. Одержати енергетичні залежності ефективного перерізу утворення атомарних та молекулярних іонів сірки і селену в діапазоні енергій зіткнень 8-20 еВ з подальшим їх аналізом.

4. Провести виміри енергетичних залежностей повного ефективного перерізу утворення позитивних та негативних іонів у парах сірки і селену у діапазонах енергій зіткнень від порогу до 16 еВ – для позитивних іонів і від 0 до 10 еВ – для негативних іонів.

5. Одержати спектри оптичного випромінювання парів сірки і селену при різних енергіях електронів та виміряти оптичні функції збудження окремих атомних і іонних ліній та молекулярних смуг.

**Об’єкт дослідження:** процеси утворення позитивних та негативних іонів у парах сірки і селену при зіткненні з електронами, а також збудження енергетичних рівнів атомів та молекул сірки і селену, що супроводжуються випромінюванням фотонів.

**Предмет дослідження:** мас-спектри сірки і селену, енергетичні залежності повного ефективного перерізу утворення позитивних та негативних іонів у парах сірки і селену, а також спектри оптичного випромінювання парів сірки і селену при зіткненні з електронами низької енергії.

**Методи дослідження:** мас-спектрометрія електронного удару та метод молекулярного й електронного пучків, що перетинаються під кутом  $90^\circ$ , електронна та фотонна спектроскопія у поєднанні з об'ємним методом, який полягає у проходженні електронного пучка через комірку, наповнену парами досліджуваної речовини.

**Наукова новизна** результатів, одержаних у цій роботі, полягає в такому:

1. Досліджено спектри оптичного випромінювання парів сірки в діапазоні 270-550 нм при їх збудженні моноенергетичними електронами фіксованих енергій 8, 20 і 50 еВ. Виявлено, що при енергії електронів 8 еВ ефективно збуджуються електронно-коливні рівні  $B^3\Sigma_u^-$  стану молекули  $S_2$ , а при енергії 50 еВ має місце збудження енергетичних рівнів  $S$  та  $S^+$ .

2. Вивчено спектри оптичного випромінювання парів селену в діапазоні 200-590 нм при їх збудженні моноенергетичними електронами фіксованих енергій 20, 30 і 50 еВ. Встановлено, що при енергії електронів 20 еВ в основному збуджуються електронно-коливні рівні  $B^3\Sigma_u^-$  стану молекули  $Se_2$ , а при енергії 50 еВ збуджуються енергетичні рівні  $Se$  та  $Se^+$ .

3. Досліджено повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах сірки і селену при взаємодії з електронами у діапазоні енергій від порогу до 16 еВ. Визначено пороги іонізації сірки ( $9.5 \pm 0.1$  еВ) та селену ( $8.2 \pm 0.1$  еВ), що відповідають енергіям появи  $S_2^+$  і  $Se_8^+$ , відповідно.

4. Вивчено повний ефективний переріз утворення негативних іонів у парах сірки і селену при взаємодії з електронами в діапазоні енергій 0-10 еВ. Виявлено, що в дослідженому діапазоні енергій має місце резонансне захоплення електронів компонентами парів сірки і селену.

5. Вперше експериментально досліджено енергетичну залежність ефективного перерізу утворення двозарядного іона  $Se^{++}$  у парах селену при зіткненні з електронами, та визначено його енергію появи, що становить  $21.2 \pm 0.2$  еВ.

**Достовірність** отриманих результатів була забезпечена сучасним рівнем техніки експерименту, ретельною розробкою методики досліджень, контрольними вимірюваннями, багатократністю вимірів та відтворюваністю одержаних результатів.

**Наукове значення одержаних результатів.** Одержані у даній роботі результати дозволяють глибше зрозуміти елементарні процеси, що відбуваються при взаємодії електронів з сіркою і селеном у газовій фазі, такі як іонізація, дисоціативна іонізація, фрагментація іонів, утворення негативних іонів через захоплення електронів, збудження енергетичних рівнів атомів, молекул та іонів, що супроводжується випромінюванням фотонів. Одержані експериментальні результати допоможуть краще зрозуміти, як змінюється склад парів сірки і селену при різних температурах випаровування.

**Практичне значення одержаних результатів** полягає в тому, що представлені у роботі встановлені закономірності та нові дані можуть бути використані:

- при аналізі емісійних спектрів плазмових джерел випромінювання;
- в аналітичній техніці;
- при розробці нових технічних пристроїв та технологій контролю якості і складу компонент навколишнього середовища;
- для розробки нових та покращання відомих теоретичних моделей взаємодії електронів зі складними атомними системами.

**Особистий внесок здобувача** у виконанні досліджень, які склали основу дисертаційної роботи, є таким:

- здійснено модернізацію вакуумної системи установки з гіпоциклоїдальним електронним спектрометром, що дало змогу суттєво стабілізувати експериментальні умови вимірів і тим самим підвищити надійність одержуваних даних;
- автору належить провідна роль у підготовці та проведенні

експериментальних досліджень, обробці експериментальних даних, аналізі та інтерпретації отриманих результатів;

- здобувачу належить провідна роль у представленні результатів на конференціях та при підготовці публікацій.

**Спільно проведено** зі співробітниками Інституту електронної фізики НАН України: експериментальне дослідження мас-спектрів сірки та селену у газовій фазі – з д.ф.-м.н. А.М. Завілопуло, провідним інженером М.І. Микитою та аспіранткою О.В. Пилипченець; вимірювання енергетичних залежностей повного ефективного перерізу утворення позитивних та негативних іонів у парах сірки та селену – з к.ф.-м.н. Є.Е. Контрошом, акад. О.Б. Шпеником та к.ф.-м.н. І.В. Чернишовою; вивчення спектрів оптичного випромінювання та оптичних функцій збудження при зіткненні електронів – з к.ф.-м.н. М.М. Ердевді, провідним інженером В.В. Звенігородським та акад. О.Б. Шпеником.

Автором самостійно написані наукові статті [34, 35]; написано спільно з А.М. Завілопуло, О.Б. Шпеником та М.І. Микитою статтю [36]; з М.М. Ердевді, В.В. Звенігородським та О.Б. Шпеником – статті [37-39]; з О.Б. Шпеником, М.М. Ердевді, Є.Е. Контрошом та І.В. Чернишовою – статтю [40].

**Апробація результатів роботи.** Результати досліджень, що представлені у цій роботі, доповідалися та обговорювалися на:

- науковій конференції “Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії” (м. Ужгород, 2012 р.);
- міжнародній конференції молодих вчених та аспірантів “ІЕФ-2013” (м. Ужгород, 2013 р.);
- міжнародній конференції з фізики електронних, фотонних і атомних зіткнень “ІСРЕАС XXVIII” (м. Ланьчжоу, Китай, 2013 р.);
- міжнародній конференції з елементарних процесів в атомних системах “СЕРАС 2014” (м. Братислава, Словаччина, 2014 р.);

- європейській конференції з атомів, молекул і фотонів “ЕСАМР12” (м. Франкфурт-на-Майні, Німеччина, 2016 р.);

- міжнародній конференції молодих вчених та аспірантів “ІЕФ-2017” (м. Ужгород, 2017 р.).

**Публікації.** Результати експериментальних досліджень, що представлені у цій роботі, опубліковані у 15 наукових працях, з них 7 статей у фахових журналах та 8 тез доповідей на міжнародних конференціях.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 100 найменувань. Загальний обсяг роботи становить 127 сторінок, з яких 97 складають основний текст дисертації. Робота містить 39 рисунків і 6 таблиць.

**РОЗДІЛ 1**  
**ЕСПЕРИМЕНТАЛЬНІ УСТАНОВКИ ТА МЕТОДИКИ**  
**ДОСЛІДЖЕНЬ МАС-СПЕКТРІВ, СПЕКТРІВ ОПТИЧНОГО**  
**ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА ПОВНОГО ЕФЕКТИВНОГО ПЕРЕРІЗУ**  
**УТВОРЕННЯ ПОЗИТИВНИХ І НЕГАТИВНИХ ІОНІВ**

**1.1. Методичні аспекти дослідження складу сірки і селену у газовій фазі та загальна характеристика установки з монопольним мас-спектрометром**

Для іонізації атомів та молекул у газовій фазі використовуються такі експериментальні методи як фотоіонізація, хімічна іонізація та іонізація електронним ударом [41]. Нами було використано метод іонізації електронним ударом, основними перевагами якого є надійність, універсальність та можливість використання для широкого класу елементів, які не піддаються термодеструкції в процесі випаровування. Крім того, в наявних базах даних (Wiley та NIST) як стандартних використовуються мас-спектри, отримані саме методом електронного удару.

Мас-спектрометрія – це метод визначення складу речовини у газовій фазі. Основним інструментом мас-спектрометрії є мас-спектрометр, принцип дії якого ґрунтується на аналізі продуктів іонізації згідно з відношенням їх маси  $m$  до заряду  $z$ . Іонізовані частинки, що аналізуються, потрапляють в аналізатор мас, де і відбувається їх розділення за відношенням  $m/z$  з наступним підрахунком їх числа. Отриманий при цьому мас-спектр дозволяє одержувати інформацію про кількісний і якісний склад різних речовин у газовій фазі та елементарні процеси зіткнень, що супроводжують утворення іонів [42].

У нашій роботі для дослідження складу сірки та селену була вибрана методика мас-спектрометрії з використанням монопольного мас-спектрометра у поєднанні з технікою іонізації електронним ударом. Це дало

можливість отримувати в ідентичних експериментальних умовах мас-спектри досліджуваної речовини та функції іонізації атомів і молекул, а також функції дисоціативної іонізації молекулярних фрагментів. Вибір монопольного мас-спектрометра зумовлений його компактністю, можливістю використання для дослідження не тільки газових об'єктів, але й речовин, що перебувають у конденсованому стані, які в процесі нагріву випаровуються і надходять у вигляді пучка в іонізаційну камеру. Зазначимо, що цей прилад використовувався в нашій лабораторії також для вивчення складних біомолекул [43, 44].

Загальний вигляд експериментальної установки наведено на рис. 1.1.



Рис. 1.1. Зовнішній вигляд експериментальної установки з монопольним мас-спектрометром.

Вона складається з вакуумної камери, яка з'єднана з турбомолекулярною помпою зі швидкістю відкачки залишкового газу 500 л/с, та системи регулювання і напуску газів для калібрування шкал мас іонів і енергії електронів. Крім цього, вакуумна камера додатково відкачується магніторозрядною помпою. У вакуумній камері розташований монопольний мас-спектрометр та манометрична лампа, а під кутом  $90^\circ$  до напрямку руху електронів – ефузійне джерело пучка досліджуваної речовини. Тиск залишкових газів після прогрівання вакуумної камери протягом 2-4 год становив  $2 \cdot 10^{-5}$  Па, а в робочому режимі –  $8 \cdot 10^{-5}$  Па. Система напуску газів складалася з резервуара, з якого за допомогою прецизійної двоканальної автоматизованої системи напуску газу США-2 подавався газ в камеру іонізації.

### **1.1.1. Експериментальна установка з монопольним мас-спектрометром**

Структурну схему монопольного мас-спектрометра наведено на рис. 1.2. Пучки досліджуваних речовин формувалися за допомогою ефузійного джерела, що забезпечувало в області взаємодії з пучком електронів концентрацію частинок сірки та селену  $\sim 10^{10}$ - $10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Аналіз продуктів при однократній та дисоціативній іонізації сірки та селену здійснювався монопольним мас-спектрометром MX 7304A [45]. Джерелом електронного пучка слугувало так зване сіткове джерело, яке давало змогу у режимі стабілізації електронного струму отримувати пучки електронів контрольованої енергії (від 5 до 100 еВ) при струмах 0.1-1.0 мА.

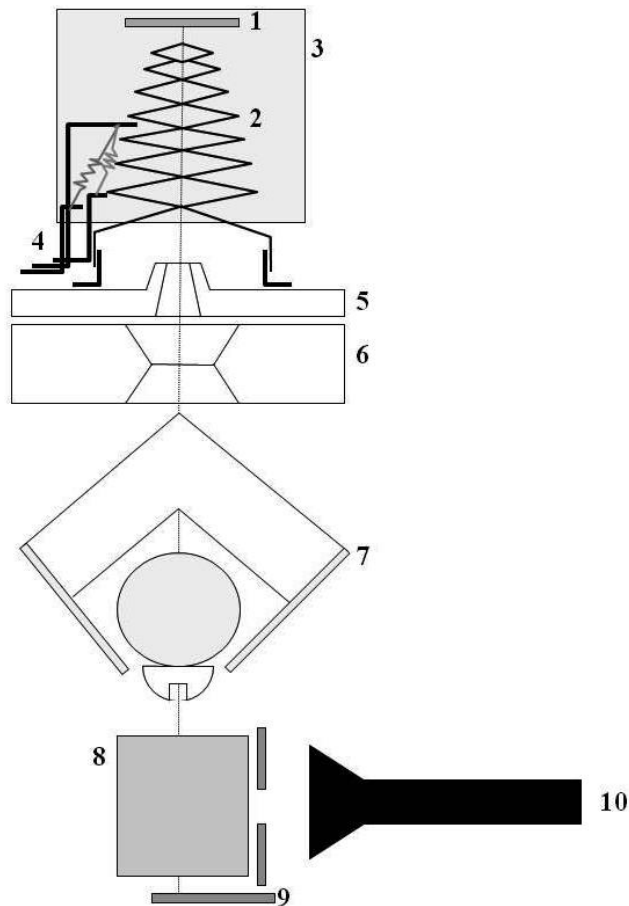


Рис. 1.2. Структурна схема монопольного мас-спектрометра MX7304A: 1 – відбивач, 2 – анод, 3 – екран, 4 – блок катодів, 5 – витягуючий електрод, 6 – фокусуєчий електрод, 7 – блок електродів, 8 – дефлектор, 9 – колектор, 10 – вторинний електронний помножувач.

**1.1.1.1. Мас-спектрометр MX7304A.** Мас-спектрометр MX7304A є однополюсним (монопольним) варіантом чотиріполюсного (квадрупольного) мас-спектрометра. Він складається з трьох основних функціональних блоків: джерела іонів, аналізуючої системи (фільтра мас) та системи детектування корисного сигналу. При зіткненні електронів з атомами та молекулами утворюються не тільки позитивні, а й негативні іони. У мас-спектрометрі MX7304A аналізуються тільки позитивні іони, тому джерело іонів сконструйоване так, щоб збільшити їхню частку. Принцип його дії

полягає в тому, що селекція іонів за масами здійснюється за допомогою змінного електричного поля в результаті відхилення іонів у процесі їхнього руху вздовж осі монопольної системи. Змінне високочастотне електричне поле, що прикладається на електрод мас-аналізатора в поперечній площині, описується формулою:

$$\Phi = \Phi_0 \frac{x^2 - y^2}{r_0^2}, \quad (1.1)$$

де  $\Phi_0 = U + V \cos(\omega t)$  – значення потенціалу на електроді, що утворює поле;  $U$  – стала складова потенціалу;  $V$  – амплітуда змінної складової потенціалу;  $\omega$  – циклічна частота;  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  – частота зміни потенціалів);  $r_0$  – значення так званого радіуса поля;  $x$  і  $y$  – координати в площині, перпендикулярній напрямку інжекції іонів в аналітичну систему ( $z$ ); для аналізу позитивних іонів складова  $U$  приймає від’ємне значення.

Параметри  $\omega$ ,  $r_0$ ,  $U$  і  $V$  підбираються такими, щоб тільки іони з визначеним масовим числом змогли пройти аналітичну систему і були зареєстровані детектором. Іони з іншими масовими числами відхиляються за межі міжелектродного проміжку або вихідного отвору.

У монопольному мас-спектрометрі типу MX7304A параметри  $\omega$  та  $r_0$  фіксовані. Налаштування аналізатора, тобто вибір масового числа іонів, що реєструються, здійснюється зміною параметрів  $U$  та  $V$ . Змінюючи параметри  $U$  та  $V$  крок за кроком вздовж деякої робочої лінії та реєструючи на кожному кроці пройдені через аналітичну систему іони, тобто скануючи, формують спектр мас.

**1.1.1.2. Іонне джерело.** У даному мас-спектрометрі для отримання пучка іонів використовувалося так зване сіткове джерело з конусоподібним спіральним анодом. У цьому джерелі іонізація досліджуваних речовин здійснюється таким чином, що електрони, емітовані прямонакальними вольфрамовими катодами, прискорюються іонізуючою напругою у напрямку

анода до енергії іонізації  $U_i$  та потрапляють в область зіткнень. У результаті взаємодії частини електронів з нейтральними важкими частинками утворюються молекулярні, атомарні іони та іони-уламки. Частина електронів гальмується полем відбивача, а потім повертається в область зіткнень, що збільшує ефективність іонізації. Утворені іони під дією поля витягуючого електрода ( $U_{sum}$ ) прискорюються в напрямку до вихідної діафрагми блока електродів, формуючись у вузький пучок. Анод виготовлений у вигляді двоходової молібденової конічної спіралі. Пропускаючи струм через спіраль, можна прогрівати не лише анод, але і сусідні електроди джерела іонів, зменшуючи “пам’ять” приладу. Катод виготовлений у вигляді блока з двох вольфрамових ниток розжарювання діаметром 0.1 мм і може бути замінений без розбирання джерела іонів.

Важливою характеристикою іонного джерела є моноенергетичність електронів  $\Delta E_{1/2}$ , тобто розкид електронів за енергіями. Для сіткових джерел її неможливо визначити з вольт-амперної характеристики. Тому нами була проведена оцінка моноенергетичності електронів за початковою ділянкою функції іонізації атома аргону, яку представлено на рис. 1.3. Тут для порівняння наведено також криву перерізу іонізації з роботи [46], в якій моноенергетичність електронного пучка становила  $\Delta E_{1/2} = 120$  меВ. Як бачимо з рис. 1.3, різниця екстраполяцій нахилу кривих становить 230 меВ, що дає змогу оцінити моноенергетичність електронів у нашому джерелі іонів на рівні 350-420 меВ. Додатково оцінку моноенергетичності було проведено за аналізом поведінки експериментально вимірюваної біляпорогової ділянки функції іонізації атома криптону. Визначено, що моноенергетичність електронів становить 390 меВ.

Калібрування енергетичної шкали електронів в області зіткнень з урахуванням величин контактної різниці потенціалів електронного джерела проводилася шляхом вимірів порогової ділянки функції іонізації атома Хе, молекул  $N_2$  і  $H_2O$ , які на сьогодні добре вивчені. При використанні цього

методу калібрування невизначеність шкал енергій електронів становила  $\pm 0.3$  еВ. Калібрування шкали мас здійснювалося шляхом запису мас-спектрів газової суміші Ar і Хе.

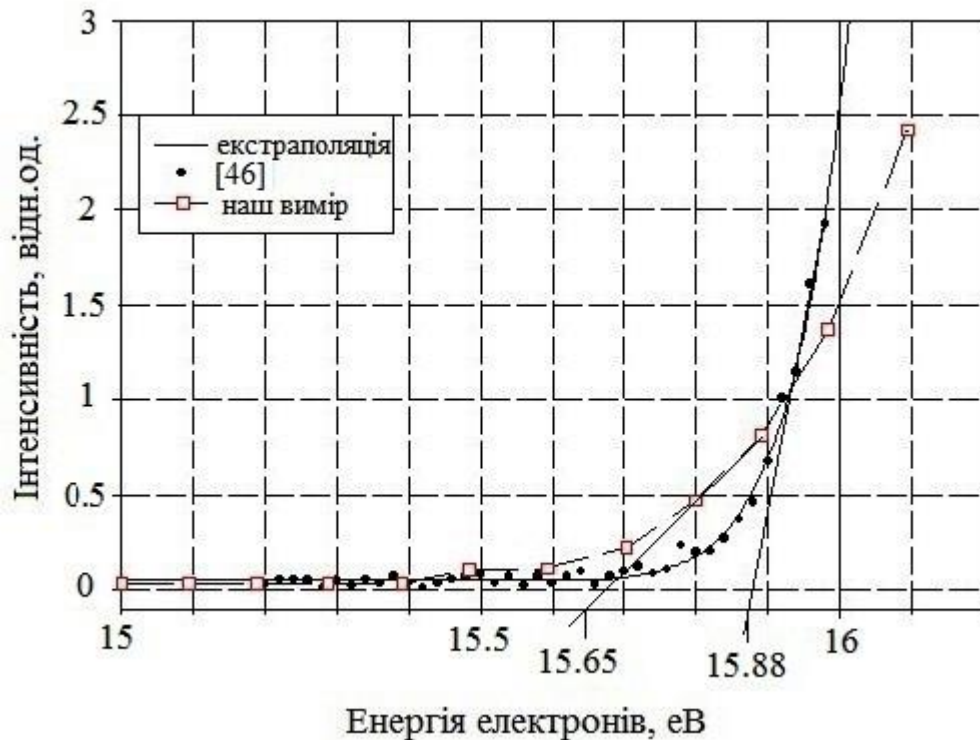


Рис. 1.3. Порівняння початкових ділянок функції іонізації атома аргону, отриманих з різною моноенергетичністю електронів.

**1.1.1.3. Ефузійне джерело пучка сірки та селену.** Для формування пучка досліджуваної речовини використовувалося ефузійне джерело каналного типу. Цей тип джерела дає можливість отримувати стабільні пучки достатньої інтенсивності з геометрією пучка, яку можна розрахувати.

Досліджувана речовина завантажувалася в ефузійну камеру довжиною 25 мм і діаметром 10 мм, корок якої ущільнювався. Температура речовини визначалася за допомогою термопари, розташованої у корку. Для зменшення просторового розходження молекулярного пучка канал-формував пучка частинок довжиною 5 мм і діаметром 0.8 мм був максимально наближений до області, де відбувається іонізація досліджуваної речовини. Нагрівач ефузійної

камери у вигляді біфілярної спіралі виготовлено з константанового дроту діаметром 0.15 мм. Для ізоляції витків використовувалися керамічні трубки. Для зменшення теплових втрат джерело оточено тепловим екраном із нержавіючої сталі.

### **1.1.2. Системи електроживлення та детектування корисного сигналу**

Системи електроживлення та детектування корисного сигналу мас-спектрометра наведено на рис. 1.4. Електроживлення монопольного мас-спектрометра забезпечували модульні блоки живлення стабілізованої напруги. Вихідна напруга цифро-аналогового перетворювача (ЦАП) може змінюватися в межах 0-10 В і комутується перемикачем на розгортку мас іонів або на підсилювач постійного струму (ППС).

Енергію електронів іонного джерела можна змінювати в межах 0-100 еВ. Струм виділеного пучка іонів вимірюється двома електрометрами, залежно від того, що використовується для детектування – циліндр Фарадея або вторинний електронний помножувач (ВЕП). Підсилені вихідні сигнали електрометрів вимірюються за допомогою цифрового вольтметра В7-34А, який одночасно є й аналого-цифровим перетворювачем для вхідного порту персонального комп'ютера (ПК) (24 біти, 6 десяткових розрядів). У цифровому каналі реєстрації застосовується каналний електронний помножувач (КЕП) у режимі лічби імпульсів. Імпульси КЕП, підсилені широкосмуговим підсилювачем (ШСП), реєструються лічильником інтерфейсної карти (ІК) (i82C53, 16 біт). Аналоговий або цифровий канал реєстрації струму іонів вибирається програмно. Крім цього, цим же вольтметром за потреби можна також вимірювати і реєструвати за допомогою ПК вихідну напругу ЦАП, енергію іонізуючих електронів у джерелі іонів або напругу, яка відповідає масі іонів пучка.

Прикладні програми вимірювання мас-спектрів іонів ("M-Spectr") та

енергетичних залежностей ефективного перерізу утворення позитивних іонів сірки і селену (“Ioniz”) написані мовою Turbo Pascal 7.0 і керувались ПК через програмовану ІК.

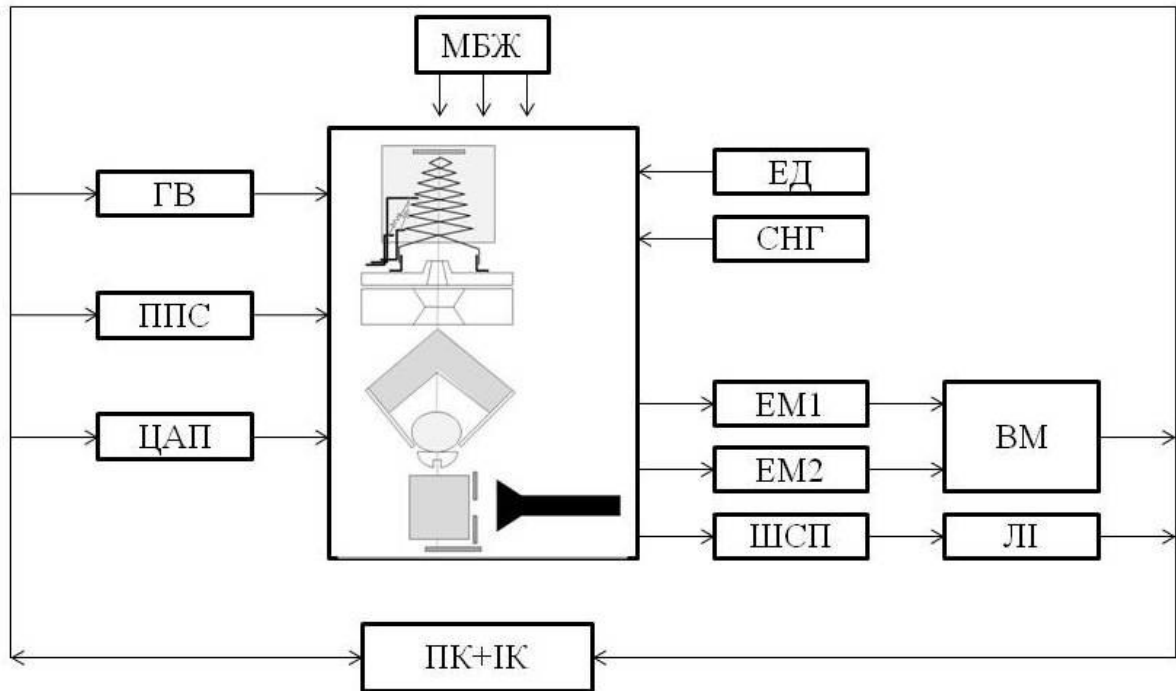


Рис. 1.4. Системи електроживлення та детектування корисного сигналу мас-спектрометра: МБЖ – модульні блоки живлення, ГВ – генератор високо-частотний, ППС – підсилювач постійного струму, ЦАП – цифро-аналоговий перетворювач, ЕД – ефузійне джерело, СНГ – система напуску газів, ЕМ – електрометр, ШСП – широкосмуговий підсилювач, ВМ – вольтметр, ЛІ – лічильник імпульсів, ПК+ІК – персональний комп’ютер з інтерфейсними картами.

### 1.1.3. Методика вимірювання енергетичних залежностей ефективного перерізу утворення позитивних атомарних та молекулярних іонів сірки і селену

Виміри енергетичних залежностей ефективного перерізу утворення

позитивних атомарних та молекулярних іонів сірки і селену проводилися шляхом налаштування мас-спектрометра на проходження іонів заданої маси. Такі виміри були виконані у діапазоні енергій електронів 5-60 еВ. При цьому особлива увага приділялася пороговим ділянкам енергетичної залежності ефективного перерізу утворення іонів з метою визначення енергії, починаючи з якої вона стає відмінною від нуля. На точність визначення цієї енергії впливають три основні фактори:

- залежність ефективного перерізу від енергії електронів біля порогу іонізації (швидкість зростання перерізу залежно від енергії електронів);
- моноенергетичність іонізуючих електронів;
- точність калібрування шкали енергій електронів.

Величину вимірюваного сигналу і його поведінку у порозі при зіткненні електронів з атомами або молекулами можна описати функцією [47]:

$$S(E) = k \int_0^{\infty} \sigma(E - E') f(E') dE', \quad (1.2)$$

де  $k$  – постійна детектування,  $E$  – енергія електронів, що задається прискорювальним електродом,  $E'$  – енергія електронів у пучку,  $\sigma$  – ефективний переріз процесу,  $f(E')$  – функція розподілу електронів за енергіями, для якої звичайно використовується розподіл Гауса. Стосовно процесу іонізації при енергіях електронів, близьких до порогових, основну неточність у величину перерізу і його залежність від енергії вносить функція  $f(E')$ .

З метою визначення енергії іонізації або енергії появи іонів-фрагментів для обробки експериментально отриманих енергетичних залежностей застосовують певні процедури. До найбільш відомих належить процедура подвійного диференціювання початкових ділянок енергетичних залежностей ефективного перерізу іонізації за методом Лоссінга з цифровою фільтрацією вимірних кривих та процедура апроксимації за методом найменших квадратів з використанням алгоритму Маркуардта–Левенберга, який запропонований у роботах групи Т. Мерка [48]. Суть останньої методики

полягає в тому, що експериментально виміряна залежність перерізу іонізації від енергії електронів поблизу порогу апроксимується функцією:

$$F(E) = \begin{cases} b & E < E_{ap} \\ b+c(E_e-E_{ap})^n & E > E_{ap} \end{cases} \quad (1.3)$$

Підгонка кривої здійснюється за чотирма параметрами: фоновим сигналом  $b$ , енергією появи частинки  $E_{ap}$ , коефіцієнтом пропорційності  $c$  і показником експоненти  $n$  у пороговому законі Ваньє [49]. Алгоритм підгонки реалізований спеціальною комп'ютерною програмою, що дозволяє одержувати з великим числом ітерацій всі чотири параметри з урахуванням величини їх стандартних відхилень. На рис. 1.5 наведено початкову ділянку енергетичної залежності перерізу іонізації атома аргону. Апаратна функція розподілу електронів за енергіями у наших розрахунках вважалася вільним параметром, який можна апроксимувати розподілом Гауса з центром у шуканій точці  $E_{ap}$  і напівшириною  $\Delta E$ . У цьому випадку функція  $F(E)$  є згорткою функції з розподілом електронів за енергіями, тобто функцією виду:

$$F(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{(E-E_{ap})^2}{2\Delta E}} [b+c(E-E_{ap})^p] dE \quad (1.4)$$

Така процедура дає змогу отримати інформацію про реальну напівширину енергетичного розкиду електронів за енергіями. Зауважимо, що енергія появи  $E_{ap}$  означає мінімальну енергію електронів, що витрачається на вихід відповідних іонів при дисоціації молекули. Наявність іона в кінцевому стані робить можливим розглядати кожну реакцію як таку, перебіг якої відбувається двома альтернативними каналами. Перший канал – дисоціація нейтральної молекули з наступною іонізацією її фрагмента і другий – іонізація вихідної молекули з наступною дисоціацією молекулярного іона.

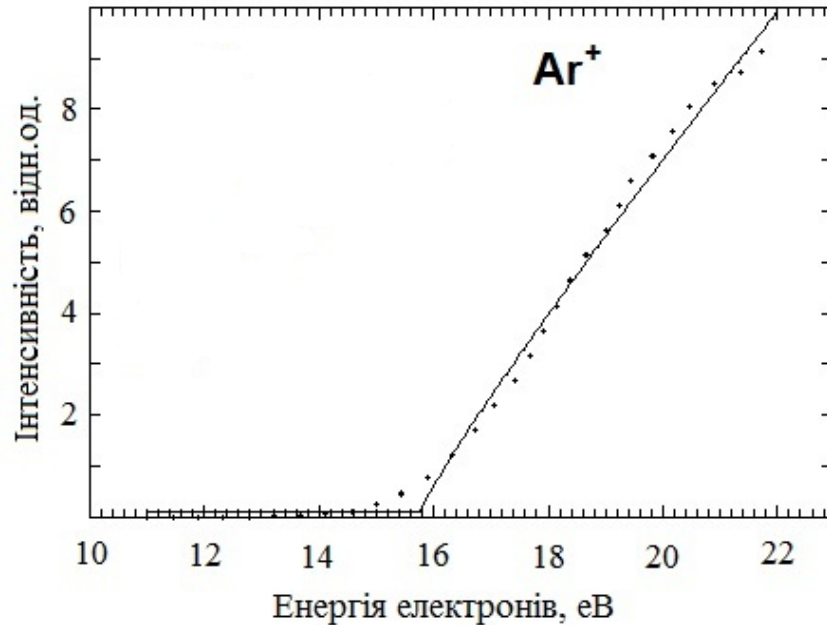


Рис. 1.5. Початкова ділянка енергетичної залежності ефективного перерізу іонізації атома аргону: суцільна лінія – розрахунок за формулою (1.3), точки – експеримент.

Для перевірки повторюваності енергетичних залежностей ефективного перерізу утворення позитивних іонів атомів та молекул сірки і селену експериментальні дані одержувалися у 2-4 незалежних експериментах. Це також важливо було для надійного визначення енергії появи іонів сірки і селену та для одержання їх відносної невизначеності  $S_n$  з використанням формули (1.5):

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \Delta I_i^2}{n-1}}, \quad (1.5)$$

де  $\Delta I_i^2 = (\bar{I}_i - \bar{I})^2$ ;  $\bar{I} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i$  [50].

## **1.2. Методичні аспекти дослідження оптичного випромінювання парів сірки і селену та загальна характеристика експериментальної установки**

Фотонна спектроскопія в основному застосовується при дослідженні енергетичних станів атомів, молекул та іонів, а також для вивчення ймовірності переходів. Суть цієї методики полягає в реєстрації оптичного випромінювання, яке виникає в результаті взаємодії різних елементарних частинок (електрони, фотони, іони) з атомами та молекулами [51]. Залежно від області довжин хвиль, в якій досліджується випромінювання, розрізняють область видимого світла (390-750 нм), ультрафіолетову область (10-400 нм) та область рентгенівського випромінювання (0.01-10 нм). Використання низькоенергетичних електронів високої моноенергетичності для вивчення процесів збудження енергетичних рівнів атомів і молекул має значну перевагу у порівнянні з використанням фотонів для цих процесів, оскільки дає змогу вивчати оптично заборонені переходи [52].

Зважаючи на вищесказане, у цій роботі була використана найбільш оптимальна методика дослідження процесів збудження парів сірки та селену, а саме – фотонна спектроскопія у поєднанні з технікою збудження мішені електронним ударом. Нами використано експериментальну установку “Фотон”, яка розроблена та виготовлена в Інституті електронної фізики НАН України. Її основними вузлами є чотириелектродна електронна гармата у поєднанні з паронаповненою коміркою, світлосильний дифракційний монохроматор та вакуумна камера, вузли електроживлення та детектування корисного сигналу.

Загальний вигляд установки наведено на рис. 1.6. Чотириелектродна електронна гармата з паронаповненою коміркою розташована у вакуумній камері, виготовленій із нержавіючої сталі, яка відпомповується послідовно з’єднаними форвакуумною та дифузійною паромасляною помпами з пасткою,

що охолоджується водою. Форвакуумна помпа забезпечувала попереднє розрідження у камері, а далі високий вакуум одержувався за допомогою паромасляної дифузійної помпи. При проведенні досліджень робочий вакуум у камері був не гірше  $10^{-4}$  Па.

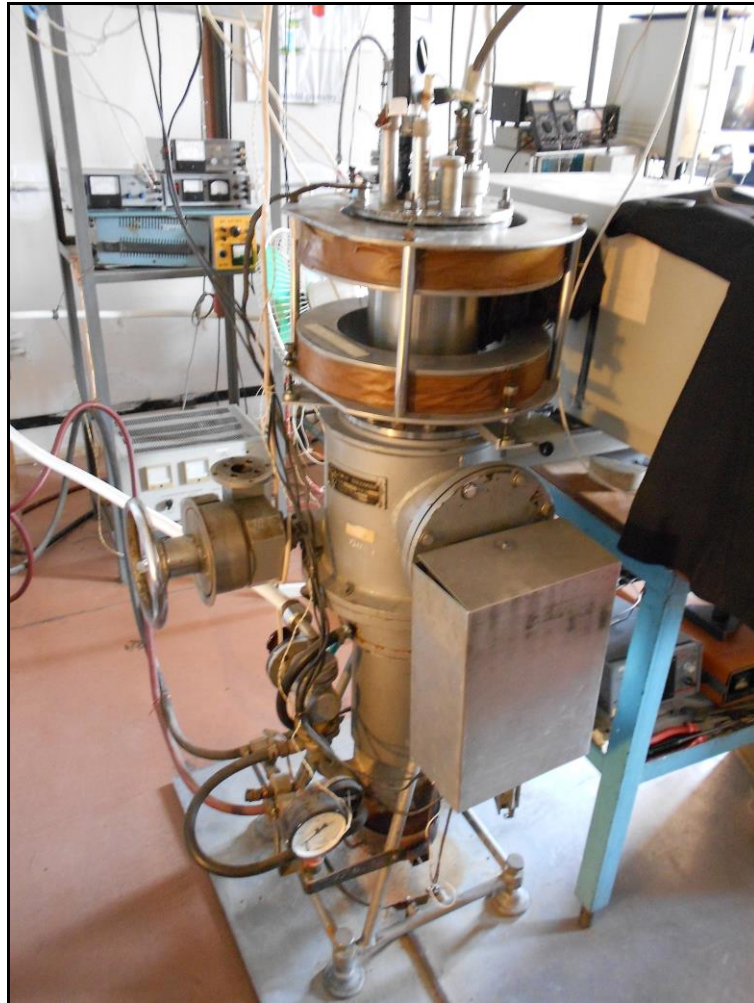


Рис. 1.6. Зовнішній вигляд експериментальної установки з чотириелектродною електронною гарматою.

### **1.2.1. Чотириелектродна електронна гармата**

Чотириелектродна електронна гармата складається з катодного блоку, електронно-оптичних лінз для формування пучка електронів, паронаповненої комірки та циліндра Фарадея. Загальну схему електронної гармати наведено

на рис. 1.7. Пучок електронів, сформований гарматою, проходив паронаповнену комірку і детектувався глибоким циліндром Фарадея. Випромінювання, яке виникало в результаті зіткнень електронів з парами досліджуваних речовин, виводилося через кварцові вікна комірки зіткнень із вакуумної камери, фокусувалося дволінзовим конденсором на вхідну щілину монохроматора МДР-2 і детектувалося фотоелектронним помножувачем ФЕП-106. Однофотоелектронні імпульси ФЕП попередньо підсилювалися, формувалися широкосмуговим підсилювачем-дискримінатором, далі через ІК надходили на ЛП і накопичувалися в пам'яті ПК.

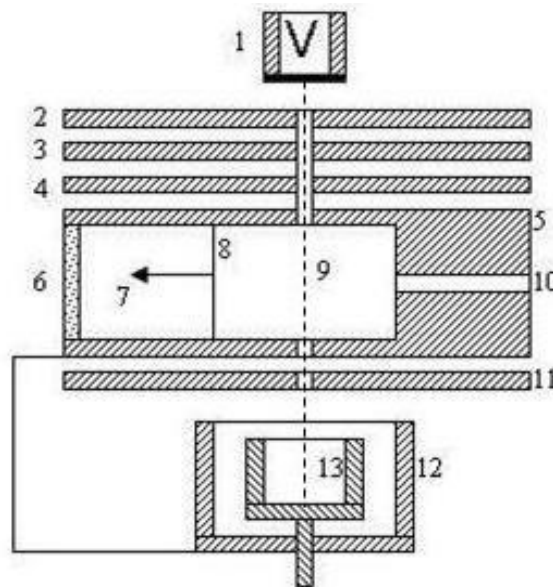


Рис. 1.7. Загальна схема чотириелектродної електронної гармати: 1 – катодний блок, 2 – перший електрод, 3 – другий електрод, 4 – третій електрод, 5 – паронаповнена комірка, 6 – кварцове віконце, 7 – індуковане випромінювання, 8 – камера зіткнень, 9 – траєкторія електронного пучка, 12 – охоронний циліндр, 13 – циліндр Фарадея.

#### 1.2.1.1. Джерело електронного пучка (електронна гармата).

Джерелом електронів служив оксидний катод (основою катода є металевий kern, на який нанесено оксидне покриття, що складається із суміші оксидів барію і стронцію). Катоди такого типу характеризуються стабільністю

електронної емісії, низькою робочою температурою (1100-1200 К) завдяки малій величині роботи виходу електронів і можливістю роботи протягом тривалого часу без погіршення емісійних властивостей. Електрони, емітовані катодом, проходили електрод 1 з отвором діаметром 1.2 мм і далі проходили через електрод 2 з таким самим діаметром отвору. Електронно–оптична система гармати працювала за принципом прискорення–гальмування–прискорення, що давало змогу максимально ефективно використовувати фокусуєчі здатності лінз і зберігати пропускну здатність системи в широкому інтервалі енергій електронів (0-50 еВ).

Визначення моноенергетичності електронного пучка  $\Delta E_{1/2}$  проводилося з даних вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) (рис. 1.8). Повна ширина на половині висоти продиференційованої кривої ВАХ дає величину  $\Delta E_{1/2}$  електронів у пучку. Така конструкція електронної гармати дозволяла отримувати пучки електронів з моноенергетичністю 0.4-0.6 еВ при струмах 5-30 мкА, відповідно.

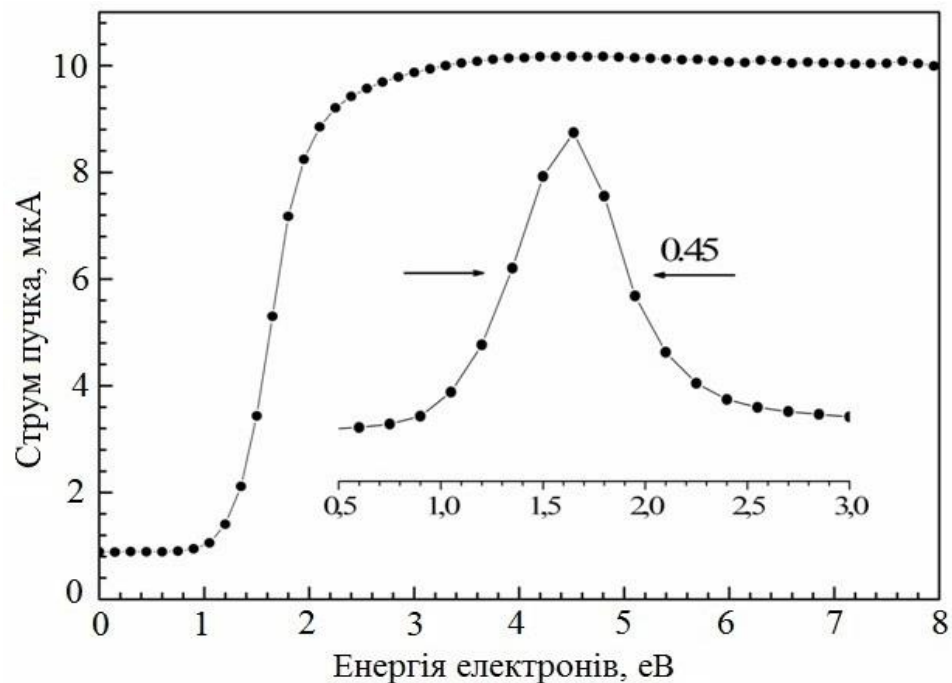


Рис. 1.8. Вольт-амперна характеристика чотириелектродної електронної гармати та розподіл електронів за енергіями.

**1.2.1.2. Паронаповнена комірка з кварцовим віконцем для виведення оптичного випромінювання з області взаємодії електронів з парами досліджуваної речовини.** Паронаповнена комірка, яка має форму циліндра висотою 12 мм і діаметром 10 мм, розташовується після електронно-оптичних лінз гармати і формує область взаємодії електронів з парами досліджуваної речовини. Обмеження об'єму комірки здійснювалося двома діафрагмами з однаковими діаметрами отвору, що становили 1.5 мм. Пари досліджуваної речовини надходили в комірку через трубку, виготовлену із нержавіючої сталі, довжиною 50 мм та діаметром 5 мм. Паронаповнена комірка дозволяла досягати тиск парів досліджуваної речовини  $\sim 10^{-3}$  Па, що на три порядки вище, ніж у відповідному молекулярному пучку, завдяки чому значно зростає інтенсивність індукованого сигналу випромінювання. Гармата мала свій незалежний резистивний нагрівач, який підтримував нагрів її елементів на 20-30 К вище за температуру резервуару з речовиною для запобігання конденсації досліджуваної речовини на стінках комірки та деталях гармати. Нагрівач гармати виготовлено із вольфрамового дроту діаметром 0.3 мм. У паронаповнену комірку вмонтоване кварцове вікно, яке пропускає випромінювання у діапазоні 180-2000 нм і слугує для його виведення із камери зіткнень.

Досліджувані речовини отримувалися у газовій фазі за допомогою резервуара, що являв собою циліндр висотою 50 мм та діаметром 10 мм. Нагрівач резервуара виготовлено із вольфрамового дроту діаметром 0.3 мм. Для зведення до мінімуму впливу власного магнітного поля нагрівача застосовувався біфілярний тип намотування спіралі.

Сірка або селен завантажувалися у резервуар у кварцовій ампулі. Температура досліджуваних речовин вимірювалася хромель–алюмельовою термопарою, встановленою у нижній частині резервуару.

### **1.2.2. Світлосильний дифракційний монохроматор МДР-2**

Для виділення випромінювання в області довжин хвиль 200-600 нм використовувався світлосильний дифракційний монохроматор МДР-2. Монохроматор такого типу конструйований за схемою Еберта–Фасти і має зеркальну оптику, що містить коліматор, плоску дифракційну ґратку з 1200 штр/мм і площею штрихів 150x150 мм<sup>2</sup>. Прилад випускається серійно в комплекті з атомно-абсорбційним спектрофотометром С-302. Детектором виділеного монохроматором випромінювання був фотоелектронний помножувач типу ФЕП-106, який має напівпрозорий фотокатод та електростатичну систему фокусування електронів. Світлова чутливість фотокатода становить  $15 \cdot 10^{-5}$  А/лм.

### **1.2.3. Системи електроживлення та детектування корисного сигналу**

Системи електроживлення та детектування корисного сигналу гармати наведено на рис. 1.9. Електроживлення електронно-оптичних систем електронної гармати забезпечували модульні блоки стабілізованої напруги аналогового типу з низьким (менше 0.5 мВ) рівнем пульсацій. Усі модулі мали відокремлений від корпусу вихід та захист від короткого замикання. Живлення катода, обігріву резервуара та гармати забезпечували регульовані стабілізатори струму.

При вимірюваннях оптичних функцій збудження, для зміни енергії електронного пучка в діапазоні 0-100 еВ використовувався 12-розрядний ЦАП. Крок зміни енергії електронного пучка можна було змінювати від 2.5 меВ до 0.5 еВ. Для розширення діапазону енергії (до максимум 600 еВ) використовувався ППС. Кроковий електродвигун барабану монохроматора дозволяв змінювати крок повороту дифракційної ґратки від 0.5 до 10 поділок при вимірюванні спектрів випромінювання. Усі процеси вимірювань були

автоматизовані за допомогою ПК з використанням спеціальних прикладних програм. Автоматичний режим забезпечував повний цикл вимірів, включаючи контроль і реєстрацію всіх параметрів експерименту.

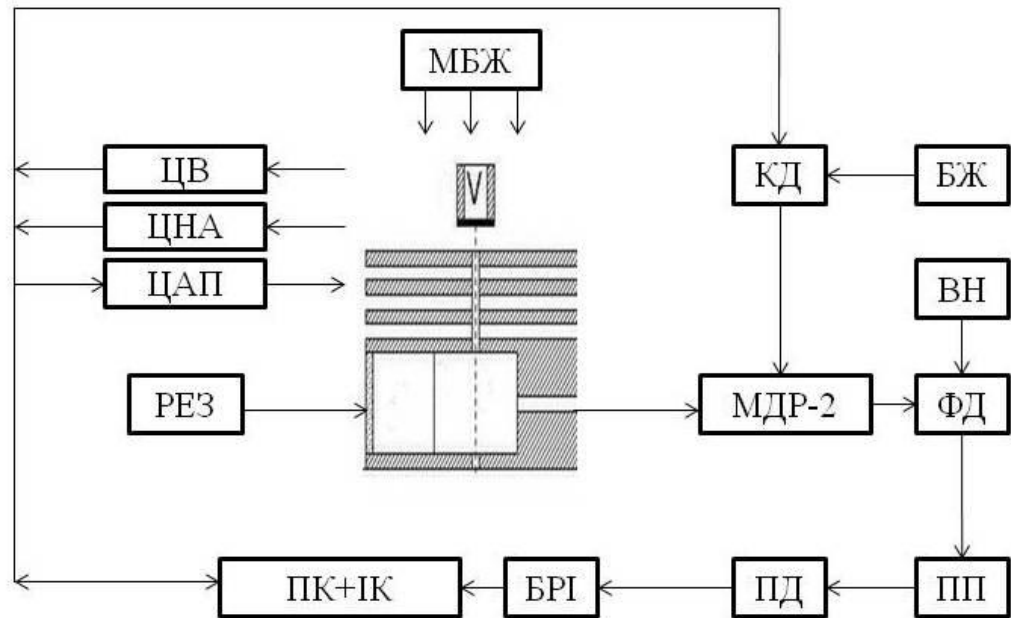


Рис. 1.9. Системи електроживлення та детектування корисного сигналу гармати: ЦВ – цифровий вольтметр, ЦНА – цифровий наноамперметр, КД – кроковий двигун, БЖ – блок живлення крокового двигуна, РЕЗ – резервуар, МДР-2 – монохроматор, ФД – фотодетектор, ВН – високовольтний блок живлення ФЕП, БРІ – блок для реєстрації імпульсів, ПД – підсилювач дискримінатора, ПП – попередній підсилювач.

#### 1.2.4. Методика вимірів та обробка одержаних даних

Методика підготовки та проведення вимірів складалася з таких етапів:

- збирання і налаштування вузла електронної гармати та резервуара;
- завантаження електронної гармати та резервуара у вакуумну камеру;
- налаштування та юстування вузлів оптичного тракту: конденсора, монохроматора, ФЕП відносно вихідного віконця камери зіткнень;
- одержання робочого вакууму у камері;

- налаштування основних параметрів електронної гармати та проведення контрольних вимірів;
- проведення вимірів.

При налаштуванні основних частин електронної гармати перевірявся збіг геометричних осей лінз, паронаповненої комірки та циліндра Фарадея відносно центрів їх отворів. Наступним етапом підготовки вимірів було завантаження сірки або селену у кварцову ампулу та резервуар. Після цього зібраний вузол закріплювався на фланці, який встановлювався у вакуумну камеру.

На етапі знегажування та одержання робочого вакууму відбувався постійний прогрів спектрометра та резервуара при 333 К у випадку сірки і 373°К – для селену. Після одержання робочого вакууму  $\sim 10^{-4}$  Па проводилося налаштування робочого режиму електронної гармати задля отримання електронних пучків стабільної інтенсивності 5-30 мкА. При цьому досліджувалася поведінка ВАХ та рівень фону на ФД.

Наступним етапом було підвищення температури резервуара з досліджуваною речовиною до 335 К для сірки та 440 К для селена з метою одержання необхідної концентрації парів у комірці. Також повторно перевірялась ВАХ електронного пучка у всьому робочому діапазоні енергій.

Основні виміри передбачали одержання спектрів випромінювання в області довжин хвиль від 200 до 600 нм при фіксованих енергіях електронного пучка та дослідження оптичних функцій збудження спектральних ліній та молекулярних смуг в області енергій 2-50 еВ. Для надійної статистики вимірів та перевірки повторюваності результатів всі виміри проводились не менш як у 2-4 незалежних експериментах. Кожен експеримент тривав понад 5 год. При цьому умови вимірів практично не змінювалися. Незначні варіації умов вимірів мали місце через зміну температури на різних частинах гармати та наплення досліджуваної речовини на її електронно-оптичну систему. Це призводило до зміни

інтенсивності електронного пучка та погіршення його моноенергетичності. Для контролю та врахування цих змін упродовж усього експерименту визначалася ВАХ електронного пучка до і після проведення вимірів.

Отже, основні виміри починалися з одержання ВАХ електронного пучка та вимірювання фонового сигналу на фотодетекторі. Калібрування енергетичної шкали у спектрах випромінювання та оптичних функціях збудження здійснювалося двома відомими методиками: за зміщенням ВАХ електронного струму на циліндр Фарадея і за положенням різкого максимуму при енергії 14.2 еВ у перерізі збудження спектральної смуги другої позитивної системи молекули азоту  $\lambda = 337.1$  нм ( $C^3P_u - B^3P_g$ ) [53]. Для реалізації другої методики нами вимірювалася оптична функція збудження (ОФЗ) цієї смуги. Щоб отримати необхідну концентрацію молекул  $N_2$  в залишкових газах, вакуум в камері штучно погіршувався на порядок. Різниця між енергетичним положенням вказаного максимуму у перерізі збудження на вимірній нами ОФЗ та визначеним у роботі [53] і давала контактну різницю потенціалів. Визначена такими двома способами контактна різниця потенціалів збігалася з точністю  $\pm 50$  меВ. При використанні цих методів калібрування відносна невизначеність шкал енергій електронів становила  $\pm 0.1$  еВ.

Стабільність струму електронів, які пройшли камеру зіткнень, у діапазоні енергій 3-100 еВ була не гірше 3%. Залежно від інтенсивності випромінювання спектральних ліній або смуг, накопичення фотоелектронного сигналу в кожній точці виміру здійснювалося з експозицією 10-60 с, виходячи з умови, щоби статистичний розкид імпульсів не перевищував 5-10% в максимумі функцій збудження.

При записах спектрів, випромінювання від катода електронної гармати, яке потрапляло на ФЕП, віднімалося від загального сигналу шляхом модуляції збуджуючого електронного пучка. При цьому не враховувалися залежності чутливості ФЕП та пропускання монохроматора МДР-2 від зміни

довжини хвилі реєстрованого випромінювання.

Як було зазначено вище, спектри оптичного випромінювання парів сірки і селену та ОФЗ спектральних ліній і смуг сірки і селену одержувалися у 2-4 незалежних експериментах з метою перевірки їх повторюваності. Це було особливо важливо для надійного визначення порогів ОФЗ спектральних ліній і смуг. Відносна невизначеність  $S_n$  для енергій порогів ОФЗ визначалася за формулою (1.5).

### **1.3. Методичні аспекти дослідження повного ефективного перерізу утворення позитивних і негативних іонів у парах сірки і селену та загальна характеристика установки**

Ефективні перерізи елементарних процесів зіткнень електронів з атомами та молекулами є дуже важливими даними, оскільки вони застосовуються для моделювання різних плазмових процесів, отримання абсолютних величин характеристик процесів при мас-спектрометричних дослідженнях тощо. Ефективним перерізом називається фізична величина, яка характеризує міру ймовірності перебігу певного процесу. За величиною ефективний переріз визначається природою частинок, що беруть участь у взаємодії, типом процесу та енергією взаємодії і параметрами зіткнення [54]. У разі утворення позитивних і негативних іонів у парах різних речовин при взаємодії з електронами, можна говорити про їх повний переріз, що являє собою суму парціальних перерізів виходу всіх іонів, які утворюються у парах. Повний переріз утворення позитивних і негативних іонів у парах речовини можна визначити, безпосередньо детектуючи всі утворені іони за формулою (1.6) або додаванням парціальних перерізів утворення окремих іонів, які вимірюються за допомогою мас-спектрометра [55]:

$$\sigma = I^+ / nII^-, \quad (1.6)$$

де  $I^+$  – струм утворених іонів,  $I^-$  – струм взаємодіючих електронів,  $n$  –

концентрація атомів або молекул,  $l$  – довжина області взаємодії.

Утворення негативних іонів атомів та молекул шляхом захоплення електронів спостерігається в області малих енергій (до 10 eV). Слід зазначити, що захоплення електронів атомами або молекулами відбувається резонансно, тобто в дуже вузькому діапазоні енергій. Тому для виявлення цього процесу важливим фактором є висока моноенергетичність електронів у пучку. При вивченні іонізації атомів та молекул електронним ударом ступінь моноенергетичності також має важливе значення для точного визначення енергії іонізації частинок і енергії появи фрагментів, а також для виявлення енергетичних рівнів іонів та різних резонансних процесів.

Із урахуванням усього вищенаведеного, у цій роботі була вибрана найбільш оптимальна, на нашу думку, методика дослідження – утворення позитивних та негативних іонів у парах сірки та селену, а саме – електронна спектроскопія. Відповідна експериментальна установка “Гіпоциклоїдальний електронний спектрометр (ГЕС) з паронаповненою коміркою” виготовлена в Інституті електронної фізики НАН України. Її основними вузлами є ГЕС та системи вакуумного помпування, електроживлення та детектування корисного сигналу.

Загальний вигляд установки наведено на рис. 1.10. ГЕС розташований у вакуумній камері, до якої за допомогою фланцевих з’єднань під’єднана система помпування установки, що складається з послідовно з’єднаних форвакуумної помпи і дифузійної паромасляної помпи з пасткою, що охолоджується водою. Форвакуумна помпа забезпечувала попереднє розрідження у камері, а далі високий вакуум одержувався за допомогою дифузійної помпи. При проведенні досліджень робочий вакуум у камері був не гірше  $10^{-4}$  Па.

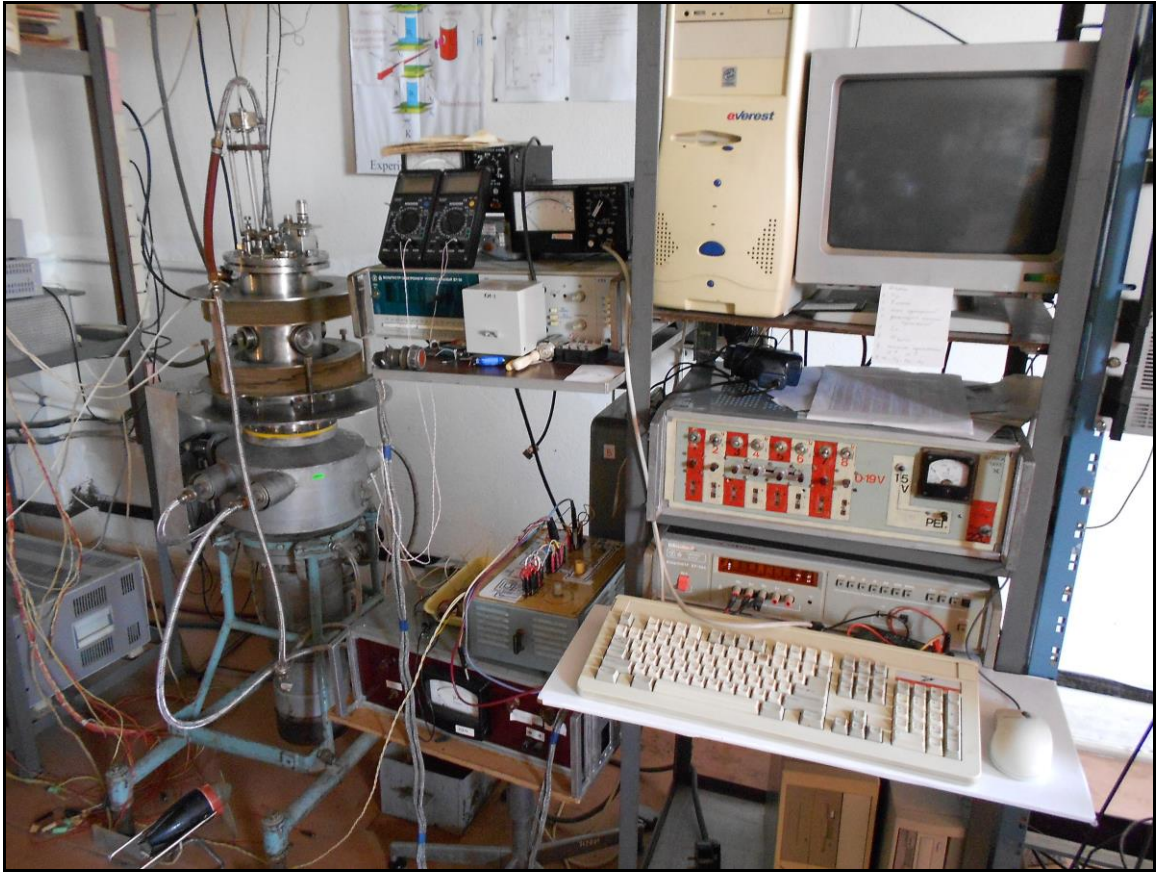


Рис. 1.10. Зовнішній вигляд експериментальної установки з ГЕС.

### 1.3.1. Гіпоциклоїдальний електронний спектрометр

ГЕС складається з катодного блока, монохроматора електронів, паронаповненої комірки з детектором іонів, енергоаналізатора розсіяних електронів та циліндра Фарадея, взаємне розташування яких наведено на рис. 1.11.

Загальну схему спектрометра наведено на рис. 1.11. Пучок електронів, сформований електронно–оптичними лінзами  $A_1$ - $A_3$  та електродами циліндричного конденсатора  $B_1$ - $B_2$ , проходив паронаповнену комірку. Позитивні та негативні іони, які утворювалися внаслідок взаємодії електронів з парами досліджуваної речовини, реєструвалися детектором іонів, вмонтованим у стінку паронаповненої комірки. Залежності інтенсивності сигналу на детекторі іонів від енергії електронів, що налітають, пропорційні

енергетичним залежностям перерізів утворення позитивних та негативних іонів, відповідно. Електрони, які проходили паронаповнену комірку без втрати енергії, потрапляли на детектор електронів  $F_1$  (циліндр Фарадея). Аналізатор було використано тільки для оцінювання моноенергетичності електронів у пучку.

Розглянемо більш детально принцип роботи кожного з основних вузлів спектрометра.

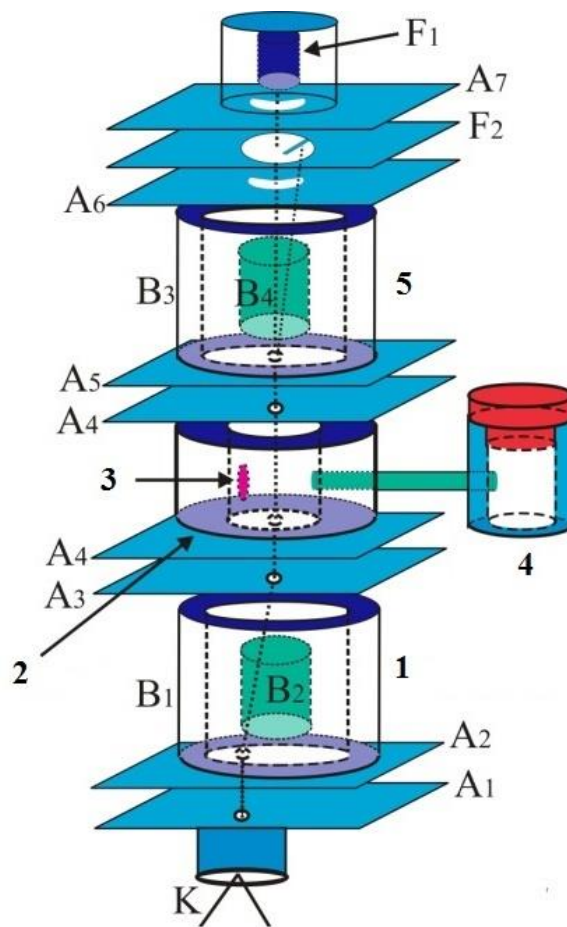


Рис. 1.11. Загальна схема гіпоциклоїдального електронного спектрометра: 1 – монохроматор електронів, 2 – паронаповнена комірка, 3 – детектор іонів, 4 – резервуар, 5 – аналізатор розсіяних електронів,  $F_1$  – циліндр Фарадея.

**1.3.1.1. Монохроматор електронного пучка.** Як джерело електронів було використано електронний монохроматор, основними елементами якого є катодний блок, електронно–оптичні лінзи  $A_1$ - $A_3$  та електроди циліндричного конденсатора  $B_1$ - $B_2$  [56]. Схему монохроматора наведено на рис. 1.12.

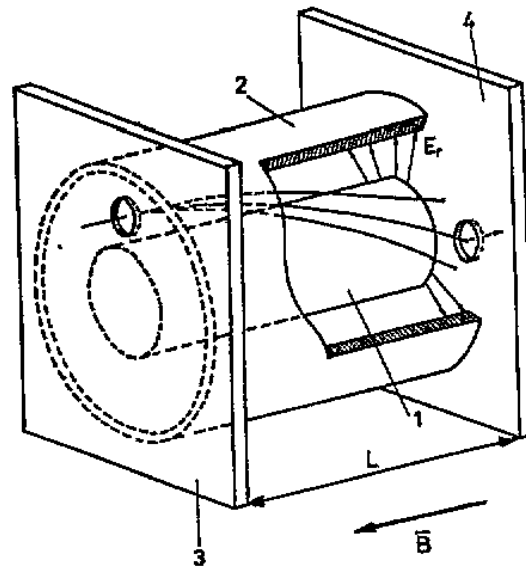


Рис. 1.12. Монохроматор електронного пучка: 1 – внутрішній циліндр, 2 – зовнішній циліндр, 3 – лінза  $A_2$  (вхідна діафрагма монохроматора), 4 – лінза  $A_3$  (вихідна діафрагма монохроматора) [56].

Джерелом електронів, як і у разі електронної гармати, служив оксидний катод (див. підрозділ 1.2.1). Електрони, емітовані катодом, проходили лінзу  $A_1$  з отвором діаметром 0.2 мм і потрапляли на лінзу  $A_2$  з таким самим діаметром отвору, що є входом монохроматора. Селекція електронів за енергіями здійснювалася між електродами  $B_1$  (зовнішнім) та  $B_2$  (внутрішнім) за допомогою однорідного магнітного та неоднорідного електричного полів. Отже, електронний пучок спрямовувався вздовж магнітного поля, створеного кільцями Гельмгольца діаметром 330 мм, в область поперечного електричного поля, що створювалося коаксіальними циліндрами. Спільна дія

схрещених електричного  $E$  і магнітного  $B$  полів спричинила циклоїдальний рух електронів у напрямку, перпендикулярному як до електричного, так і до магнітного полів. Саме за циклоїдальну форму траєкторії електронів у монохроматорі прилад отримав назву гіпоциклоїдального електронного спектрометра. Швидкість дрейфу електрона становить  $v_d = E/B$ , а зміщення поблизу вихідної діафрагми на лінзи  $A_3$  залежить від поздовжньої швидкості електрона і визначається виразом

$$D = El/Bv, \quad (1.7)$$

де  $l$  – довжина аналізатора. Якщо вихідний отвір монохроматора зміщено відносно вхідного отвору на відстань  $D$ , то на його виході пройдуть тільки ті електрони, швидкість яких задовольняє формулі. Таким чином здійснювався відбір електронів за енергіями. Діаметр отвору вихідної діафрагми був більшим за діаметр отвору вхідної діафрагми і становив 0.3 мм.

Для максимального використання фокусувочої здатності лінз на діафрагмах  $A_1$ ,  $A_2$  та  $A_3$  встановлювались такі потенціали: 0.2, 0.3 і 0.5 В, відповідно. На внутрішній електрод циліндричного конденсатора подавався позитивний потенціал, а на зовнішній – негативний, що дало змогу отримати оптимальний розподіл електронів за швидкостями на вихідній діафрагмі монохроматора.

Моноенергетичність первинного електронного пучка  $\Delta E_{1/2}$  визначалася вимірюванням ВАХ електронів на циліндр Фарадея (див. рис. 1.13). Дослідження показали, що така конструкція джерела електронів дає можливість одержувати електронні пучки з моноенергетичністю  $\Delta E_{1/2} = 0.1-0.2$  еВ та інтенсивністю 100-300 нА.

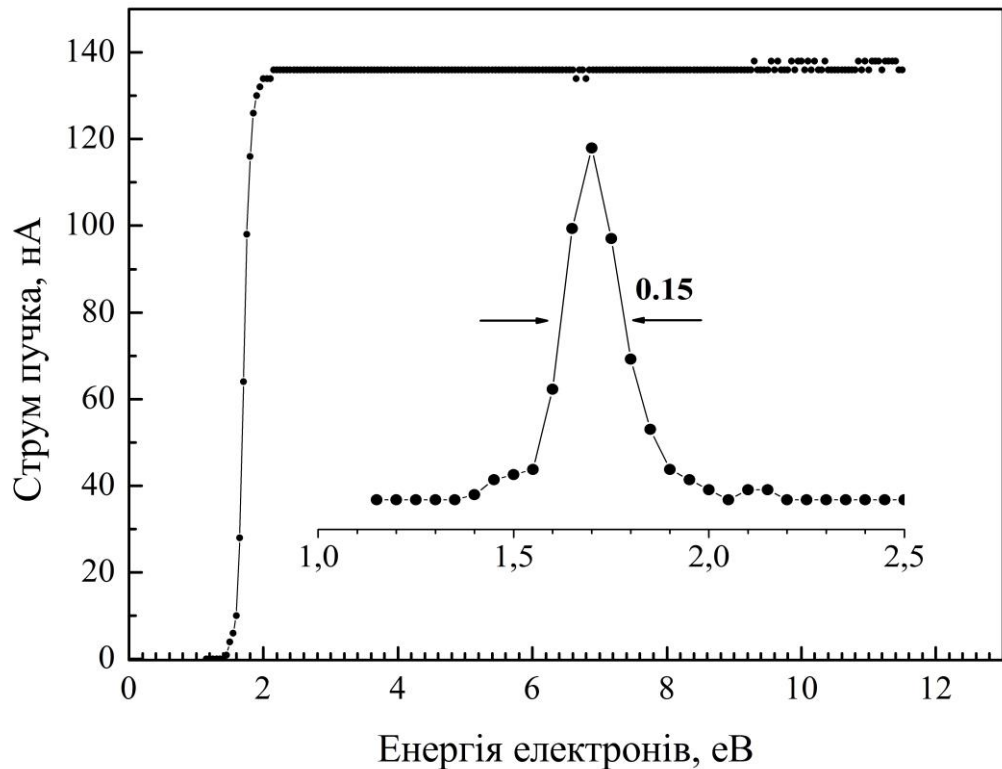


Рис. 1.13. ВАХ монохроматора електронів та розподіл електронів за енергіями.

**1.3.1.2. Паронаповнена комірка і детектор іонів (область взаємодії електронів з парами досліджуваної речовини).** Для розглядуваної конструкції ГЕС використовувалася об'ємна техніка, яка базується на принципі наповнення комірки визначеного об'єму парами речовини, крізь яку проходить електронний пучок. Така техніка порівняно з технікою пучків, що перетинаються, дає змогу одержати високу концентрацію частинок досліджуваної речовини при відносно низькій температурі. Також ця методика дає можливість досліджувати речовину в більш широкому діапазоні температур. Паронаповнена комірка у формі циліндра (висота 15 мм, діаметр 12 мм) розташовувалася після монохроматора і являла собою область взаємодії електронів з парами досліджуваної речовини. Обмеження об'єму комірки здійснювалося двома діафрагмами з однаковими розмірами отвору, що становить 0.4 мм. Для запобігання електричного контакту між

діафрагмами комірки були розміщені слюдяні пластинки з отвором посередині для пропускання електронного пучка. Пари речовини надходили у паронаповнену комірку крізь трубку, виготовлену з нержавіючої сталі, довжиною 50 мм та діаметром 5 мм. ГЕС мав свій незалежний нагрівач з метою запобігання конденсації досліджуваної речовини на стінках комірки та деталях спектрометра. Нагрівач спектрометра виготовлено з молібденового дроту діаметром 0.3 мм. Детектування іонів, утворених внаслідок взаємодії електронів з частинками речовини, здійснювалося детектором іонів, що вмонтований у паронаповнену комірку. Детектор іонів являє собою тонку пластинку діаметром 5 мм. У випадку реєстрування позитивних іонів негативний потенціал подається на детектор, а для негативних іонів – позитивний. Перед детектором поставлено сітку, яка слугує для затримання розсіяних електронів, які могли би потрапити на детектор, коли на нього подається позитивний потенціал.

Отримання досліджуваних речовин у газовій фазі здійснювалося за допомогою резервуара – циліндра довжиною 50 мм та діаметром 10 мм. Нагрівач резервуара виготовлено з молібденового дроту діаметром 0.3 мм із застосуванням біфілярного типу намотування його спіралі.

Сірка і селен завантажувалися у резервуар у скляній ампулі. Для вимірювання температури досліджуваних речовин використовувалася термопара хромель-алюмельового типу, що розміщена у нижній частині резервуара.

### **1.3.2. Системи електроживлення та детектування корисного сигналу**

Схеми систем електроживлення та детектування корисного сигналу спектрометра наведено на рис. 1.14. Електроживлення спектрометра забезпечували модульні блоки стабілізованої напруги аналогового типу на 0-18 В. Усі модулі мали відокремлений від корпусу вихід та захист від короткого

замикання. Живлення катода, обігріву резервуара та спектрометра забезпечували регульовані стабілізатори струму.

Для автоматичної зміни енергії електронного пучка в діапазоні 0-32 еВ використовувався ЦАП. Крок зміни енергії електронного пучка можна було змінювати від 0.01 до 10 еВ залежно від рівня величини корисного сигналу. Робота перетворювача керувалася ПК через програмовану ІК за допомогою спеціально розробленого програмного пакету *ES* мовою  $C^{++}$ . Для вимірювання сигналу позитивних і негативних іонів на детекторі іонів використовувався цифровий вольтметр–електрометр В7-30.

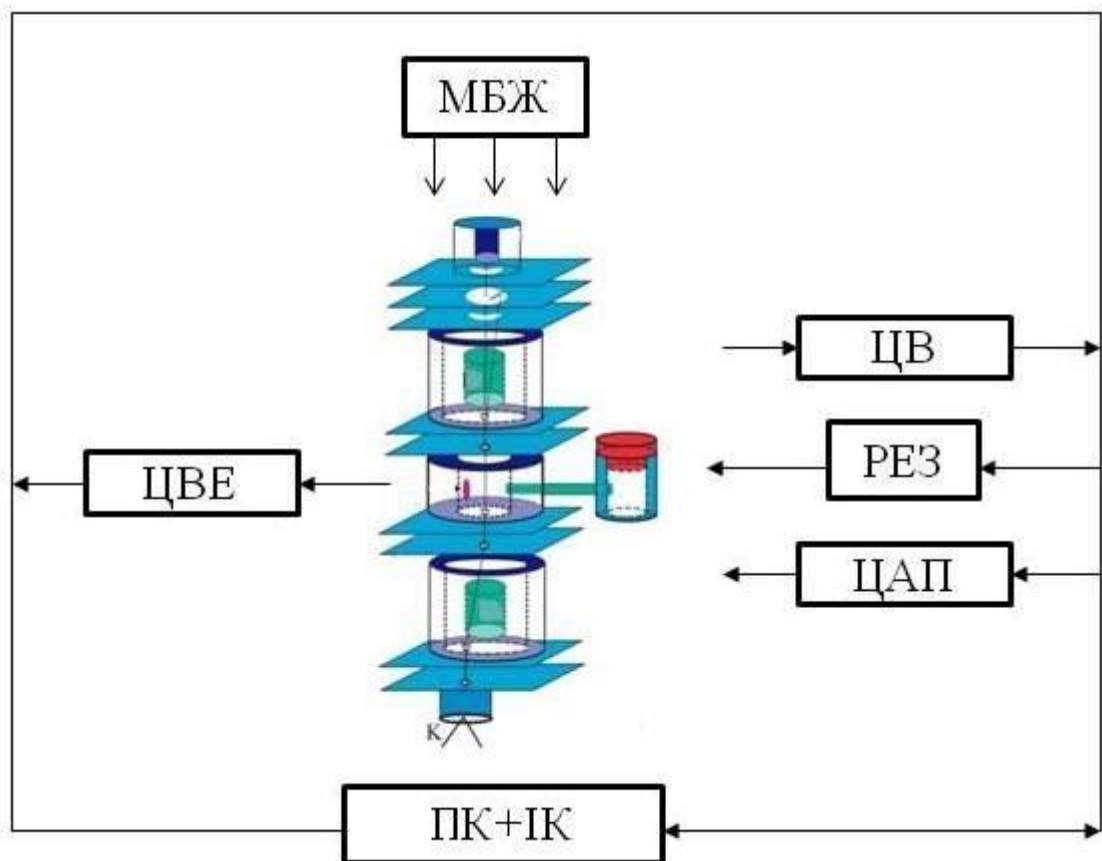


Рис. 1.14. Системи електроживлення та детектування корисного сигналу спектрометра: ЦВЕ – цифровий вольтметр–електрометр.

### 1.3.3. Методика вимірів та обробка одержаних даних

Методика підготовки та проведення вимірів на цій установці складалася з таких саме етапів, як і у разі вимірів з використанням електронної гармати (див. підрозділ 1.2.4).

При налаштуванні основних частин спектрометра перевірявся збіг геометричних осей монохроматора, паронаповненої комірки, аналізатора та циліндра Фарадея відносно центру їх отворів.

Наступним етапом підготовки до вимірів було завантаження сірки і селену у резервуар. Оскільки сірка і селен є хімічно активними речовинами, вони завантажувалися в ампулу з кварцу задля запобігання забрудненню резервуара робочою речовиною. Після цього спектрометр разом з резервуаром завантажувалися у вакуумну камеру для відкачування залишкових газів.

Для знегажування вакуумної камери та одержання робочого вакууму проводився постійний прогрів спектрометра при температурі  $\sim 370$  К та резервуара при 303 К – у випадку сірки і 373 К – для селену. Після одержання робочого вакууму ( $10^{-4}$  Па) виконувалося налаштування робочого режиму спектрометра з метою отримання електронних пучків стабільної інтенсивності 20-300 нА. При цьому досліджувалася поведінка ВАХ та рівень фону на детекторі іонів.

Наступним етапом було підвищення температури резервуара з досліджуваною речовиною задля одержання інтенсивного корисного сигналу позитивних та негативних іонів з прийнятною статистикою розкиду вимірних точок. Також повторно перевірялася ВАХ монохроматора у всьому робочому діапазоні енергій.

Слід зазначити, що всі виміри проводились у 2-4 незалежних експериментах з метою отримання надійної статистики вимірів та перевірки повторюваності результатів. Експерименти тривали понад 5 год, що

супроводжувалося незначною зміною експериментальних умов у камері зіткнень. Це пов'язано зі зміною розподілу температур на різних частинах спектрометра та постійним напленням досліджуваної речовини на електронно-оптичні системи спектрометра. Для контролю та врахування цих змін упродовж усього експерименту вимірювалися ВАХ до і після вимірювання.

Калібрування енергетичної шкали в перерізах утворення іонів здійснювалося за допомогою ВАХ електронного пучка. Продиференційована ВАХ електронного пучка дає розподіл електронів у пучку за енергією, а енергія, за якої цей розподіл має максимальне значення, є контактною різницею потенціалів, що враховується для визначення істинної енергії електронів.

Результатом проведення основних вимірів були енергетичні залежності повного ефективного перерізу утворення позитивних та негативних іонів у парах сірки і селену. На рис. 1.15 наведено типову енергетичну залежність повного ефективного перерізу утворення позитивних іонів у парах сірки. Як видно з рис. 1.15, при деякому значенні енергії електронів інтенсивність сигналу починає досить різко зростати. Це значення енергії є енергією іонізації. Зазначимо, що із збільшенням енергії електронів нахил кривої змінюється і формуються особливості у вигляді так званих “зломів”. Ці особливості появляються внаслідок включення нових процесів (каналів) іонізації, які дають внесок в інтенсивність сигналу від основного процесу. Наприклад, фрагментація іонів молекул може призводити до зменшення інтенсивності сигналу, а дисоціативна іонізація молекул – до її збільшення. Варто нагадати, що збудження енергетичних рівнів іонів також можуть спричиняти зміни в інтенсивності сигналу, збільшуючи або зменшуючи її. Для визначення положення точок зломів на вимірних кривих використовувалася апроксимація лінійної ділянки кривої, точки перетину яких дають енергії появи нових каналів іонізації [57] (див. вставку на рис. 1.15).

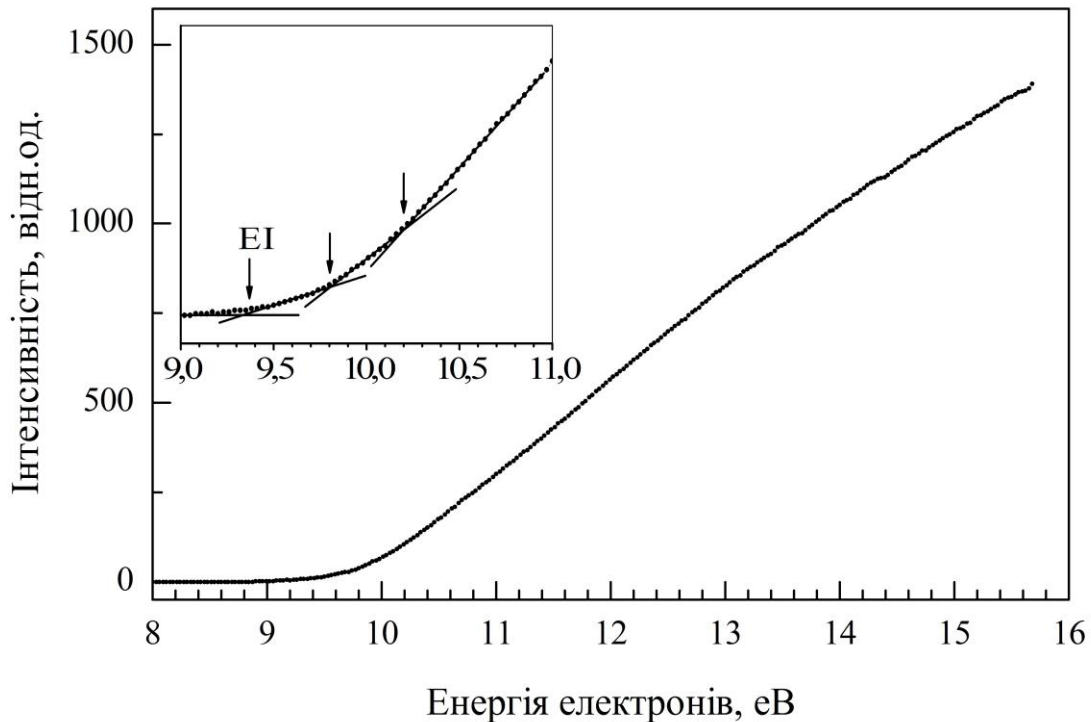


Рис. 1.15. Енергетична залежність повного ефективного перерізу утворення позитивних іонів у парах сірки при температурі 310 К; вставка – апроксимація лінійної ділянки вимірної кривої.

На рис. 1.16 наведено типову енергетичну залежність повного ефективного перерізу утворення негативних іонів у парах селену в діапазоні енергій 4-9 eV. Як бачимо, вимірня енергетична залежність має особливості у вигляді максимумів різної ширини та інтенсивності. Для визначення точного енергетичного положення максимумів та їх ширин проводилося фітування вимірної кривої функцією Гауса (1.8) з використанням стандартного програмного пакету *ORIGIN* [58]:

$$I(A) = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left(\frac{-2(x-x_c)^2}{w^2}\right), \quad (1.8)$$

де  $A$  – площа максимуму,  $w$  – ширина максимуму,  $x_c$  – енергетичне положення максимуму. У випадку кривих, де накладаються максимуми, використовується опція “Multi peaks”, яка є в пакеті програми *ORIGIN*, що дає можливість визначити параметри накладених максимумів. Процедура

обробки таких кривих починається з вибору функції (Гауса або Лоренца) для фітування. Наступним кроком задається число накладених максимумів і запускається опція, яка задає контури вже відокремлених одних від одних максимумів. Точність процедури перевіряється формою суперпозиції відокремлених максимумів, що має відтворювати оброблену криву. На рис. 1.16 також показано результат цієї процедури: зелені криві позначають відокремлені максимуми, червона крива – суперпозицію відокремлених максимумів. Слід зазначити, що при застосуванні опції “Multi peaks” для фітування максимумів замість функції Гауса уже використовувалася функція Лоренца, оскільки вона дає змогу отримати більш точні результати у цьому випадку.

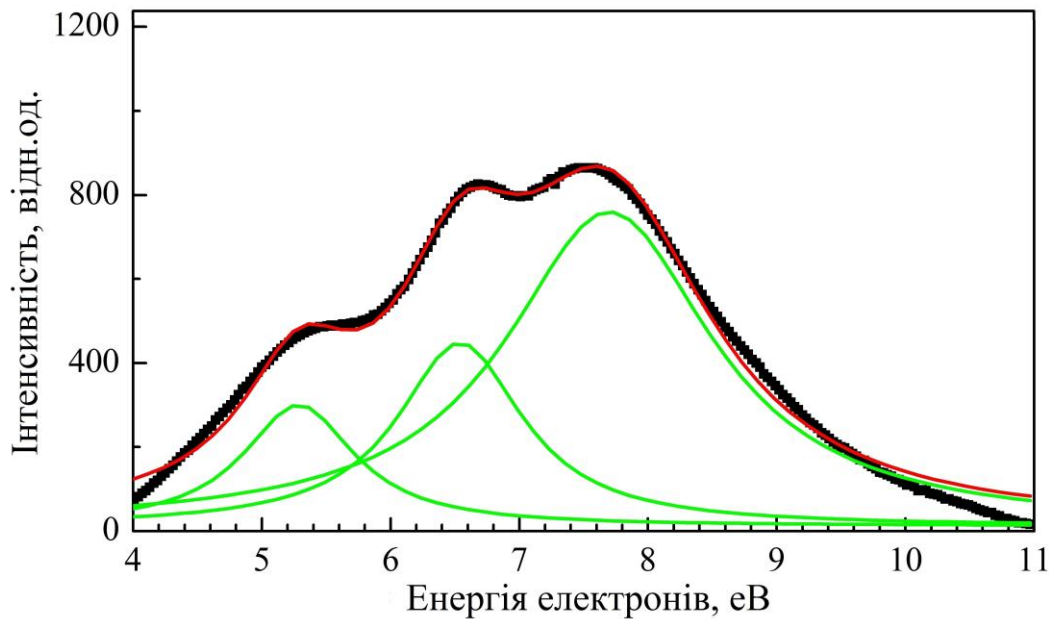


Рис. 1.16. Енергетична залежність повного ефективного перерізу утворення негативних іонів у парах селену при температурі 400 К.

Як було зазначено, енергетичні залежності повного перерізу утворення позитивних і негативних іонів у парах сірки і селену одержувалися у 2-4 незалежних експериментах з метою перевірки їх повторюваності. Це особливо важливо для надійного визначення енергії порогів повного перерізу

іонізації парів сірки і селену та виявлених особливостей. Відносна невизначеність  $S_n$  отриманих результатів визначалася за формулою (1.5).

## Висновки до розділу 1

1. Проаналізовано основні аспекти і переваги дослідження елементарних процесів зіткнень при взаємодії електронів з атомами та молекулами при використанні методів мас-спектрометрії, фотонної та електронної спектроскопії.

2. Розглянуто принцип роботи та конструкції експериментальних приладів: монопольного мас-спектрометра, чотириелектродної електронної гармати, гіпоциклоїдального електронного спектрометра, які були використані у цій роботі.

3. Описано основні параметри експериментальних установок з монопольним мас-спектрометром, чотириелектродною електронною гарматою і гіпоциклоїдальним електронним спектрометром:

- монопольний мас-спектрометр: енергія іонізуючих електронів  $E = 5-100$  еВ; моноенергетичність електронного пучка  $\Delta E_{1/2} = 400-600$  меВ; струм електронного пучка  $I = 0.1-1.0$  мА; густина пучка досліджуваної речовини  $n \sim 10^{10}-10^{11}$  см<sup>-3</sup>; робочий вакуум  $P = 8 \cdot 10^{-5}$  Па;
- чотириелектродна електронна гармата: діапазон енергій електронів  $E = 0-50$  еВ; моноенергетичність електронного пучка  $\Delta E_{1/2} = 400-500$  меВ; струм електронного пучка  $I = 5-30$  мкА; тиск досліджуваної речовини у камері зіткнень  $\sim 10^{-3}$  Па; робочий вакуум  $P = 8 \cdot 10^{-4}$  Па;
- гіпоциклоїдальний електронний спектрометр: діапазон енергій електронів  $E = 0-35$  еВ; моноенергетичність електронного пучка  $\Delta E_{1/2} = 100-200$  меВ; струм електронного пучка  $I = 100-300$  нА; тиск досліджуваної речовини у камері зіткнень  $\sim 10^{-3}$  Па; робочий вакуум  $P = 8 \cdot 10^{-4}$  Па.

4. Описані методики налаштування експериментальних приладів, проведення вимірів та обробки результатів.

## РОЗДІЛ 2

### МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ СКЛАДУ СІРКИ І СЕЛЕНУ У ГАЗОВІЙ ФАЗІ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРОМ

Мас-спектрометрія як аналітичний метод дає можливість визначати склад парів різних речовин та виявляти стійкість молекул до розпаду при взаємодії з електронами низьких енергій. Дослідження процесів іонізації та дисоціативної іонізації з використанням техніки електронного і молекулярного пучків, що перетинаються, є на сьогодні найбільш перспективним методом визначення енергій появи різних іонних фрагментів та встановлення порогових закономірностей і особливостей процесу виходу іонів [59, 60].

У цьому розділі представлені результати комплексних мас-спектрометричних досліджень складу сірки і селену з використанням монопольного мас-спектрометра MX7304A у поєднанні з технікою електронного удару. Крім вивчення складу сірки і селену при різних температурах та енергіях електронів, також вимірювалися енергетичні залежності утворення атомарних і молекулярних іонів досліджуваних речовин з метою визначення їх енергії появи.

#### 2.1. Мас-спектри сірки

Мас-спектри сірки були виміряні при різних енергіях електронів, що налітають, у широкому діапазоні температур для діапазону масових чисел ( $m/z$ ) 1-280 а.о.м. Найбільш характерний мас-спектр наведено на рис. 2.1. Його виміряно при температурі 380 К і при енергії іонізуючих електронів 70 еВ. Як видно з рис. 2.1, в мас-спектрі найбільшу інтенсивність мають піки молекулярних іонів  $S_2^+$  і  $S_8^+$ , а інтенсивність піку атомарного іона  $S^+$  становить тільки 33.7% відносно  $S_2^+$ .

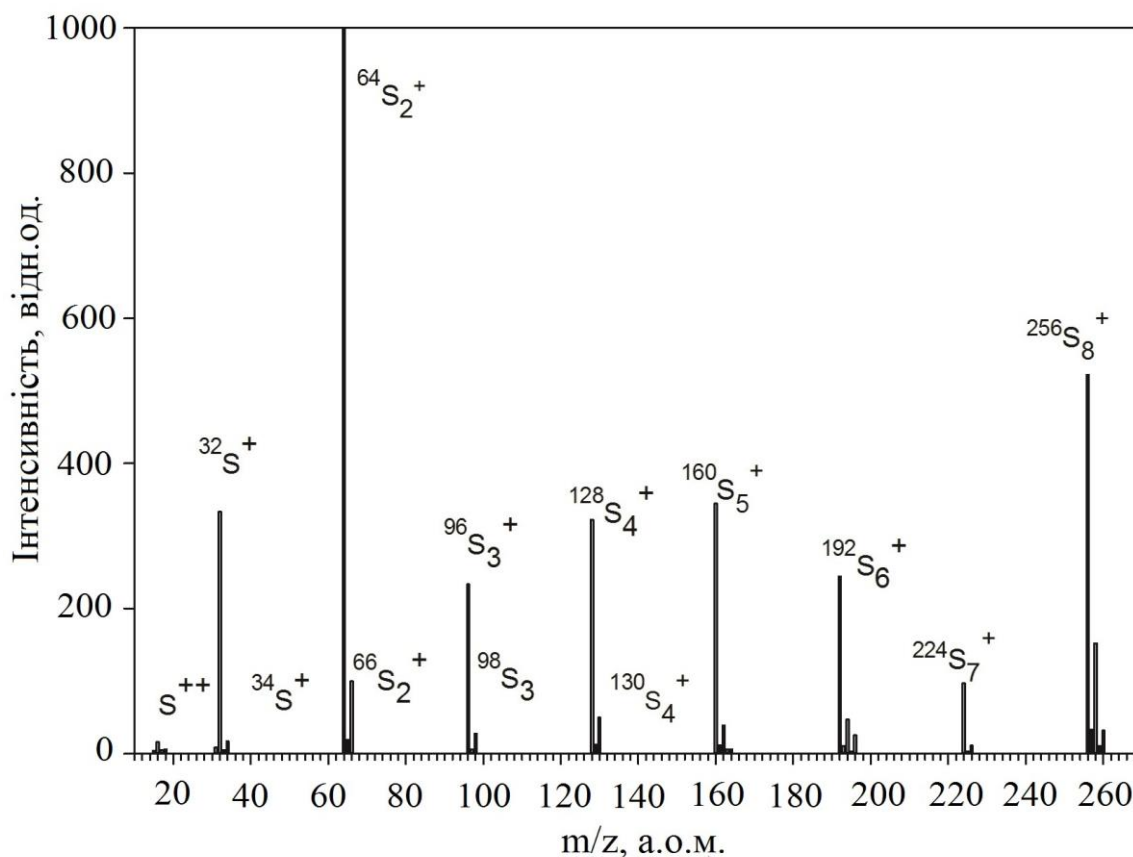


Рис. 2.1. Мас-спектр сірки при енергії електронів 70 еВ [36].

Напевно, іони  $\text{S}_2^+$  і  $\text{S}^+$  утворюються переважно за рахунок дисоціативної іонізації молекули  $\text{S}_8$ , оскільки за результатами роботи [9] ця молекула має найбільшу концентрацію при вказаній температурі. У табл. 2.1 наведені дані інтенсивності утворення атомарного та молекулярних іонів сірки, які були отримані в різних роботах методом електронного удару [61-63]. Як бачимо, при нормуванні інтенсивності іонів на пік молекулярного іона  $\text{S}_2^+$  результати, отримані нами, задовільно узгоджуються з даними бази даних NIST [63]. Що стосується даних інших авторів, то спостерігаються значні розбіжності у співвідношеннях ефективностей утворення тих чи інших іонів. Причина таких розбіжностей, очевидно, пов'язана з різною температурою випаровування сірки та способами отримання її парів. Як бачимо з рис. 2.1, у мас-спектрі чітко виділяються піки ізотопів атома та молекул сірки. Це свідчить про достатньо високу роздільну здатність нашого приладу.

Зазначимо, що в нашому спектрі спостерігається також пік при 16 а.о.м., що відповідає двозарядному атомарному іону сірки.

Таблиця 2.1

Відносні інтенсивності утворення атомарного та молекулярних іонів сірки при енергії електронів 70 еВ та їх порівняння з результатами інших робіт.

Іон	m/z, а.о.м.	Відносна інтенсивність утворення іонів, %			
		Наші результати	[61]	[62]	[63]
$S^+$	32	33.7	4.7	13.5	41.1
$S_2^+$	64	100	100	100	100
$S_3^+$	96	23.4	19.1	4.7	21.1
$S_4^+$	128	32.6	24.2	8.0	52.2
$S_5^+$	160	34.7	31.7	5.2	53.1
$S_6^+$	192	24.9	32.1	3.2	41.0
$S_7^+$	224	9.5	0.5	0.3	18.0
$S_8^+$	256	52.3	28.2	5.4	70.0

Мас-спектри сірки були також виміряні при різних енергіях електронів та сталій температурі ефузійного джерела з метою вивчення динаміки зміни інтенсивності іонів (див. рис. 2.2). Це дуже важливо для розуміння природи іонізації різних фрагментів і перерозподілу кількості утворення фрагментних іонів. Як бачимо на рисунку, зі збільшенням енергії електронів поступово зростає інтенсивність піків іонів  $S_2^+$  та  $S^+$ . Це пояснюється тим, що в процес включаються нові канали дисоціативної іонізації молекул  $S_n$  ( $n = 3-8$ ), в результаті яких утворюються такі іони. Пік іона  $S_2^+$  набирає найбільшу інтенсивність при енергії електронів 70 еВ, а при 90 еВ інтенсивність його піку уже починає спадати. Це свідчить про те, що вище енергії 70 еВ здійснюється фрагментація іонів  $S_2^+$ , що підтверджується зростанням інтенсивності піку іонів  $S^+$ . Також можна констатувати, що  $S_2^+$  є досить стабільним, оскільки при енергії 90 еВ він ще присутній у спектрі мас.

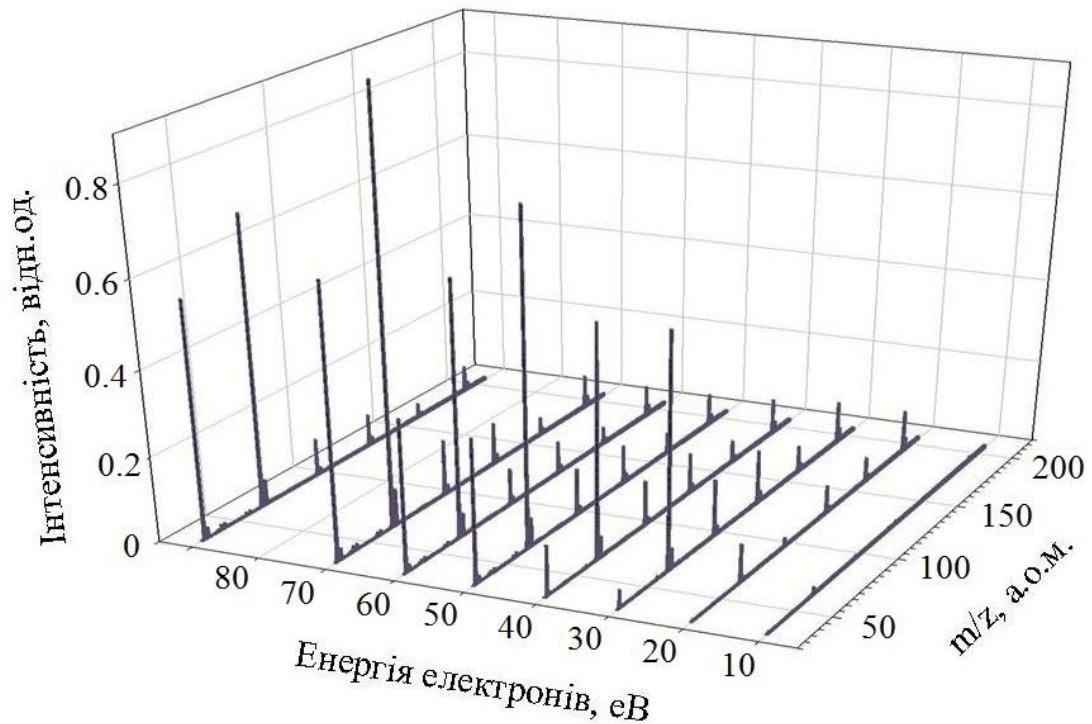


Рис. 2.2. Мас-спектри сірки при різних енергіях електронів при температурі 380 К [36].

**2.1.1. Температурні залежності утворення іонів  $S_n^+$  ( $n = 1-6$ ).** Нами були виміряні температурні залежності утворення іонів  $S_n^+$  ( $n = 1-6$ ) при зміні температури сірки в діапазоні 300-700 К і постійній температурі камери іонізації (див. рис. 2.3). Як бачимо, інтенсивність утворення окремих іонів значно зростає з температурою, а відношення їх інтенсивностей при різних температурах змінюється. У роботі [9] було виявлено, що залежність тиску насиченої пари сірки від температури обернено пропорційна числу атомів ( $n$ ) у молекулі, тобто зі зростанням температури спадає число молекул  $S_n$  ( $n < 8$ ), навіть при температурі 500 К тиск насиченої пари  $S_2$  становить тільки 0.1% від  $S_8$ . З цього випливає, що додатковий внесок в інтенсивність утворення іонів  $S_n^+$  ( $n = 1-5$ ) при температурах, нижче 400 К, головним чином дають процеси дисоціативної іонізації молекули  $S_8$  внаслідок взаємодії з електронами. На всіх залежностях спостерігається максимум при температурі близько 450 К, що найбільш імовірно пов'язаний з термічним руйнуванням

кристалічної ґратки сірки та розривом кільця молекули  $S_8$  з утворенням відкритих ланцюжків атомів [2]. Утворення молекули  $S_8$  зі структурою відкритого ланцюжка може дати пояснення суттєвого зростання інтенсивності піків іонів  $S_2^+$  та  $S^+$ , оскільки зв'язки між атомами в таких молекулах є більш слабкими, через те що розрив їх зв'язку при взаємодії з електронами відбувається більш ефективно. Що стосується іонів  $S_3^+$ ,  $S_4^+$ ,  $S_5^+$  і  $S_6^+$ , то вони мають подібну поведінку до температури 570 К. Вище від цієї температури інтенсивність утворення іонів  $S_6^+$  зростає повільніше, ніж для інших іонів. Це пояснюється тим, що із збільшенням температури включаються нові фрагментаційні канали  $S_6^+$ , які призводять до зменшення інтенсивності його утворення і разом з тим – до утворення нових фрагментних іонів  $S^+$ ,  $S_2^+$ ,  $S_3^+$ ,  $S_4^+$  і  $S_5^+$ . Слід зазначити, що за результатом роботи [64] вище 1000 К найбільшу концентрацію в парах сірки має молекула  $S_2$  внаслідок термічного розкладання молекул з великим числом атомів.

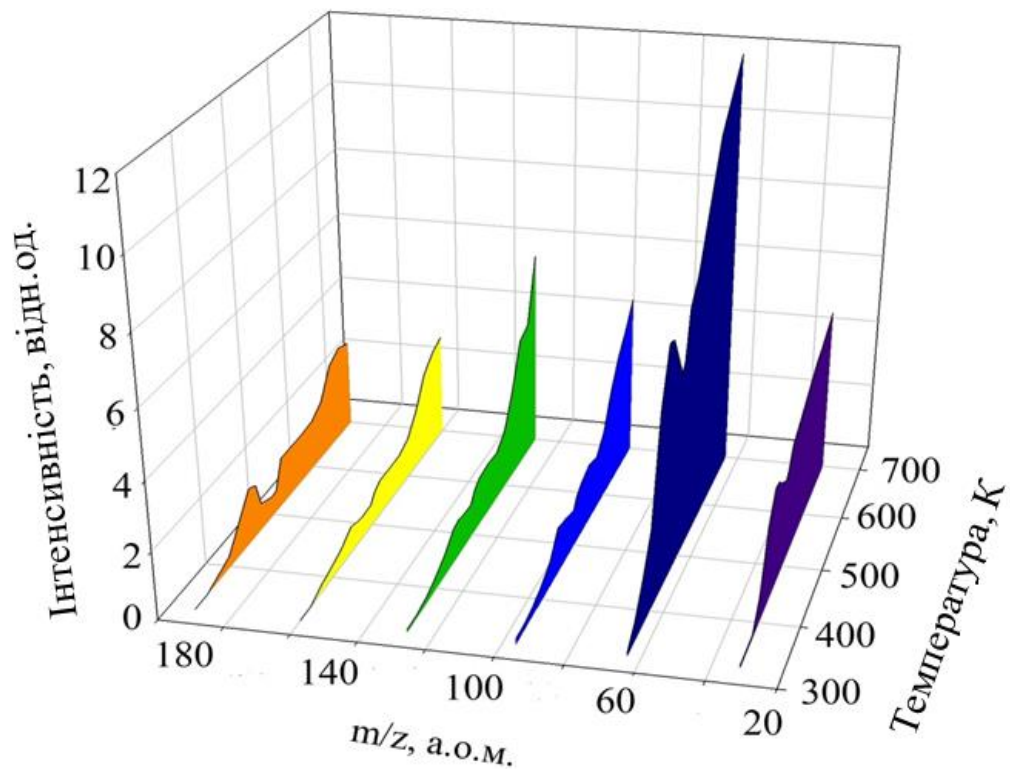


Рис. 2.3. Температурні залежності утворення іонів  $S_n^+$  ( $n = 1-6$ ) при енергії електронів 70 еВ [36].

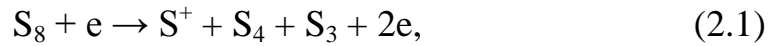
Молекули сірки можуть мати кільцеву, лацюжкову та розгалужену форму структури [2]. Слід зазначити, що для молекули  $S_4$  можливі всі три форми структури, а молекули сірки з понад п'ятьма атомами мають кільцеву структуру [2]. При зміні температури змінюється довжина зв'язків між атомами у молекулах, що може призвести до їх розривання і, як наслідок, до перетворення структури молекули.

## 2.2. Енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів сірки

Нами були виміряні енергетичні залежності ефективного перерізу утворення атомарного та молекулярних іонів сірки  $S_n^+$  ( $n = 1-6$ ) з метою визначення їх енергії появи та вивчення особливостей, які проявляються на енергетичних залежностях. Енергії появи іонів сірки визначено методом найменших квадратів, і вони для порівняння представлені в табл. 2.2 разом з результатами інших робіт. Як бачимо, енергії появи, визначені нами, задовільно узгоджуються з результатами [11, 9, 10], які були отримані різними методами. Енергії появи іонів сірки, визначені в роботі [10] при іонізації фотонами, мають меншу величину, що є характерним для методу фотоіонізації. Серед всіх іонів сірки  $S_5^+$  має найменшу енергію появи, що свідчить про те, що цей іон утворюється внаслідок прямої іонізації  $S_5$ .

На рис. 2.4 наведено енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів  $S^+$  та  $S_2^+$ . Як бачимо, на кривій  $S^+$  проявляються три особливості у формі злому при енергіях  $11.5 \pm 0.2$ ,  $13.8 \pm 0.2$  і  $16.7 \pm 0.2$  еВ. Зростання або спадання нахилу кривих у точках злому свідчить про включення процесів дисоціативної іонізації, фрагментації та збудження енергетичних рівнів іонів. У випадку особливостей при енергіях 11.5 і 13.8 еВ спостерігається зростання нахилу кривої, тобто відкриваються нові канали утворення іона  $S^+$ . Теоретичні розрахунки роботи [65], які були

проведені для дисоціативної іонізації молекул сірки, показали, що при енергії 11.07 і 13.8 еВ утворюється іон  $S^+$  при дисоціації молекул  $S_8$  і  $S_2$ , відповідно. Зважаючи на це, можна припустити, що особливості на кривій при 11.5 і 13.8 еВ з'являються в результаті дисоціативної іонізації молекул  $S_8$  і  $S_2$  згідно із пропонованими реакціями (2.1, 2.2), які наводяться в роботі [65]:



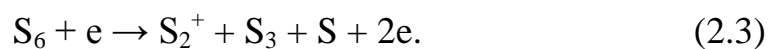
У випадку особливості при енергії 16.7 еВ спостерігається спадання нахилу кривої, тобто зменшується кількість утворених іонів  $S^+$ . Це найімовірніше є результатом включення додаткових процесів фрагментації родоначальних іонів  $S^+$ .

Таблиця 2.2

Енергії появи (в еВ) іонів сірки  $S_n^+$  ( $n = 1-6$ ) та їх порівняння з результатами інших робіт.

Іон	Наші результати	[11]	[9]	[10]
$S^+$	10.3±0.2	-	-	-
$S_2^+$	9.6±0.2	9.6	9.9	9.36
$S_3^+$	10.2±0.2	10.2	10.5	9.68
$S_4^+$	10.3±0.2	10.1	10.4	-
$S_5^+$	8.7±0.2	8.8	9.6	8.6
$S_6^+$	9.5±0.2	9.7	9.5	9.0

На енергетичній залежності ефективного перерізу утворення іонів  $S_2^+$  (рис. 2.4) з'являється тільки один злом при енергії 13.8±0.2 еВ та дві особливості у формі максимуму при енергіях 12.8 і 16.5±0.2 еВ. Енергія злomu відповідає енергії появи  $S_2^+$  внаслідок дисоціативної іонізації молекули  $S_6$  згідно з реакцією (2.3) [65].



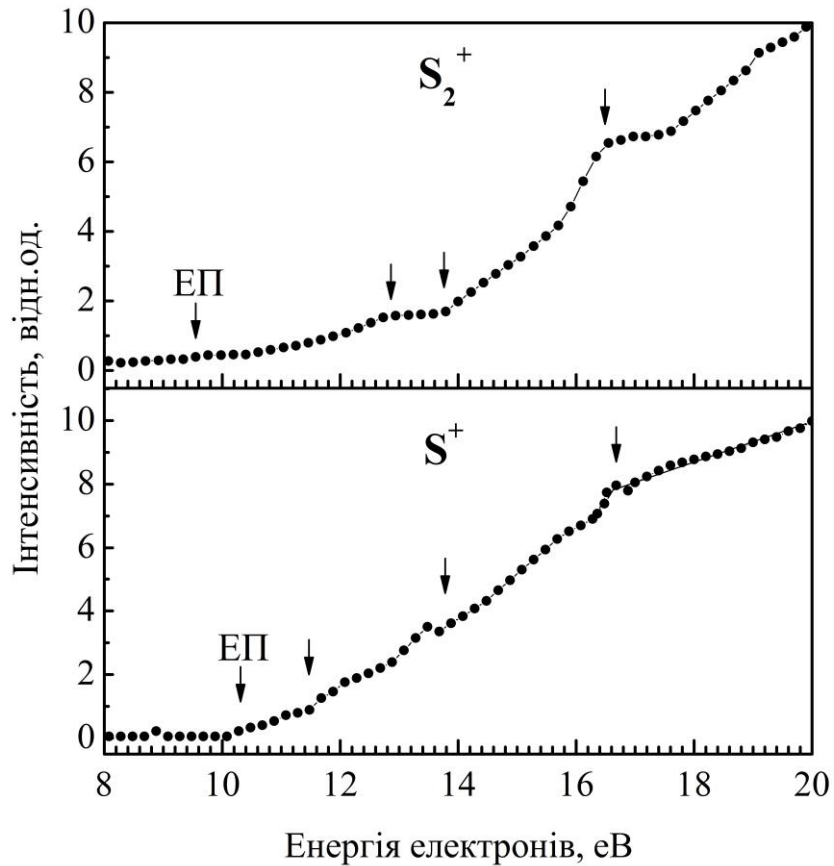


Рис. 2.4. Енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів  $S^+$  та  $S_2^+$  [36].

Більше того, при цьому зломі зростає нахил кривої, що свідчить про включення нового каналу утворення іонів  $S_2^+$ . Особливості у формі максимумів при енергіях 12.8 і 16.5 еВ, відповідно, виникають внаслідок збудження енергетичних рівнів  $S_2^+$ . Максимум при енергії 12.8 еВ за результатами роботи [11] можна ідентифікувати як внесок збудження стану  $^2\Pi_u$  іона  $S_2^+$ . При енергії, що відповідає другому максимуму (16.5 еВ), найбільш ймовірно збуджується один із вище розташованих станів цього молекулярного іона  $S_2^+$ .

### 2.3. Мас-спектр селену

Мас-спектр селену виміряний нами при енергії електронів, що налітають, 70 еВ та температурі 470 К у діапазоні  $m/z$  1-330 а.о.м. Подібно до сірки, у процесі випаровування селену також утворюються молекули з різним числом атомів  $Se_n$  ( $n = 2-8$ ). У роботі [14], в якій вивчалася температурна залежність молярної частки парів селену в процесі випаровування, виявлено, що до температури 800 К у парах селену домінують молекули  $Se_6$ , а при вищих температурах найбільшу концентрацію має двоатомна молекула селену  $Se_2$ . Саме у цьому полягає відмінність складу парів селену від парів сірки, оскільки у випадку сірки при низьких температурах молекула  $S_8$  утворюється в найбільшій кількості. Виміряний мас-спектр селену наведено на рис. 2.5. У зв'язку з тим, що використаний нами мас-спектрометр дає можливість вимірювати іони тільки в діапазоні  $m/z$  до 330 а.о.м., ми не змогли реєструвати молекулярних іонів селену з числом атомів понад чотири хоча вони і присутні в парі селену [12]. Як бачимо з рис. 2.5, у мас-спектрі селену наявні атомний іон  $Se^+$  та молекулярні іони  $Se_2^+$ ,  $Se_3^+$  і  $Se_4^+$ , серед яких пік іона  $Se_2^+$  має найбільшу інтенсивність, що є характерним для мас-спектрів селену, виміряних при бомбардуванні електронами при низьких температурах [13]. Однак у роботі [66], в якій вивчалася утворення позитивних іонів у парах селену фотонами, було виявлено, що найбільшу інтенсивність у мас-спектрі має пік іона  $Se_6^+$ . Ця відмінність у розподілі інтенсивності піків іонів селену порівняно з результатами, які були отримані електронним ударом [12, 63, 67], пояснюється тим, що при фотоіонізації використовувалися фотони з меншою енергією (10 еВ) для іонізації парів селену, і тому молекули  $Se_6$  не фрагментувалися так інтенсивно. З цього випливає, що велика інтенсивність піку іонів  $Se_2^+$  у нашому мас-спектрі має місце завдяки фрагментації молекули  $Se_6$ .

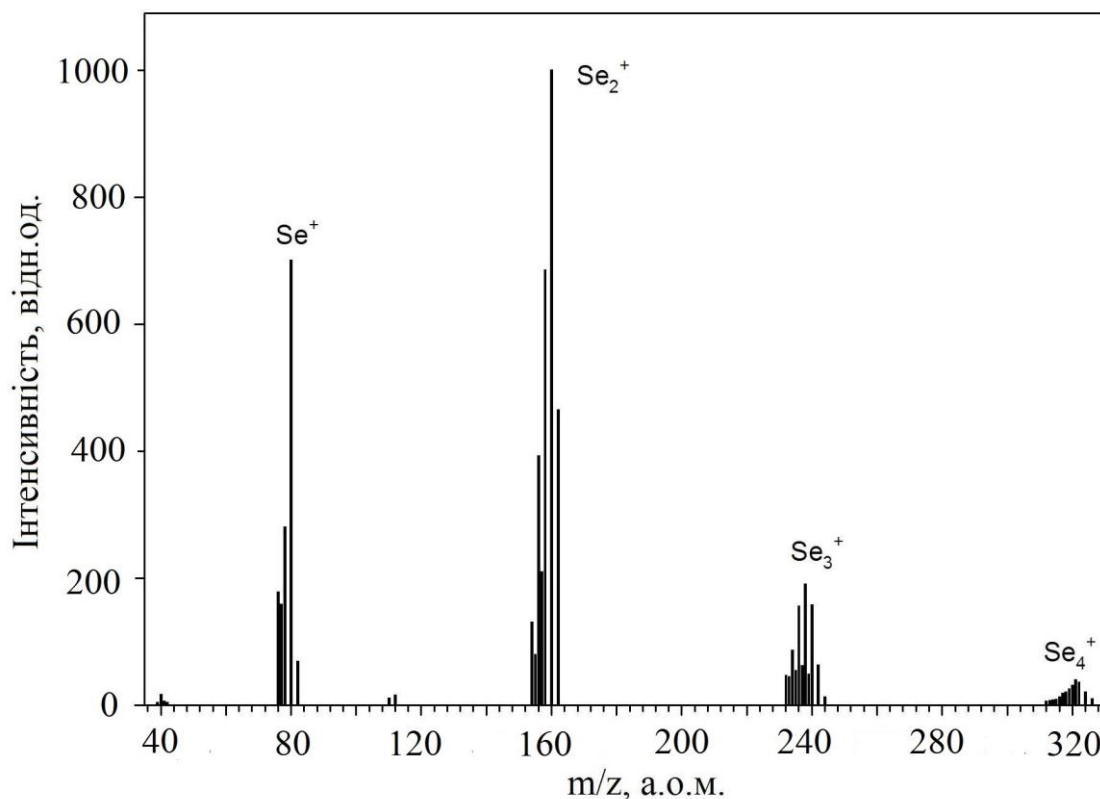


Рис. 2.5. Мас-спектр селену при енергії електронів 70 еВ [68, 69].

У табл. 2.3 наведено відносну інтенсивність утворення атомарного та молекулярних іонів селену, нормовану на інтенсивність піку  $\text{Se}_2^+$ , у порівнянні з результатами інших робіт. Як бачимо, у всіх наведених роботах утворення іона  $\text{Se}_2^+$  є найбільш ефективним. Що стосується інтенсивності утворення решти іонів, то можна зазначити певні розбіжності між результатами різних авторів. Група піків невеликої інтенсивності близько 40 а.о.м. відповідає двозарядному іону селену  $\text{Se}^{++}$  та його ізотопам. Низька інтенсивність піку цього іона свідчить про те, що його утворення є малоймовірним при енергії електронів 70 еВ.

Шість існуючих ізотопів атомів селену також спостерігаються у мас-спектрі, і їх піки добре відділяються від піків основного іона. Слід зазначити, що інтенсивність піків ізотопів збільшується зі зростанням числа атомів у молекулах. Цікаво, що це явище не спостерігалось нами у випадку сірки.

Таблиця 2.3

Порівняння відносної інтенсивності утворення іонів у мас-спектрі селену з результатами інших робіт.

Іон	m/z, а.о.м.	Відносна інтенсивність утворення іонів, %			
		Наші результати	[12]	[63]	[67]
Se <sup>+</sup>	80	70.1	34.9	69.0	19.5
Se <sub>2</sub> <sup>+</sup>	160	100	100	100	100
Se <sub>3</sub> <sup>+</sup>	240	15.3	31.2	15.7	23.2
Se <sub>4</sub> <sup>+</sup>	320	7.5	16.2	7.9	14.4

**2.3.1. Температурні залежності утворення іонів Se<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 1-4).** Нами були виміряні температурні залежності утворення іонів Se<sub>n</sub><sup>+</sup> (n = 1-4) при зміні температури ефузійного джерела в діапазоні 420-500 К і постійній температурі камери іонізації (див. рис. 2.6). Вивчення термодинамічних особливостей селену в широкому інтервалі температур проводилося в багатьох роботах, однак більшість із цих робіт було виконано в температурному діапазоні вище 500 К. Тому нами вивчено температурну залежність утворення іонів селену при низьких температурах. Як бачимо з рис. 2.6, на всіх залежностях спостерігається сильне зростання інтенсивності близько температури 440 К, що свідчить про включення нових процесів, які ведуть до зростання кількості утворених іонів. Оскільки при низькій температурі молекула Se<sub>6</sub> має найбільшу концентрацію у парах селену [12], можна вважати, що це явище пов'язане з розпадом саме цієї молекули. Теоретичні розрахунки показали, що кільцева форма молекули Se<sub>6</sub> є найбільш стабільною [12]. Тому можна припустити, що при температурі 440 К здійснюється трансформація кільцевої структури, в результаті чого молекула більш ефективно фрагментується при взаємодії з електронами.

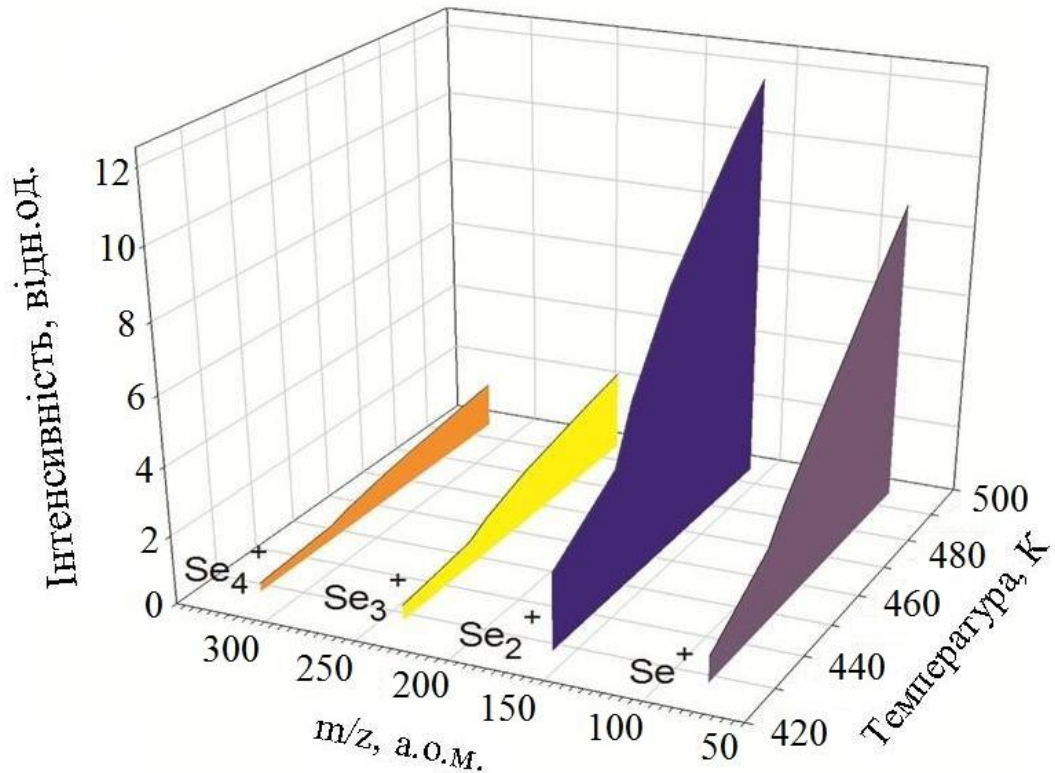


Рис. 2.6. Температурні залежності утворення іонів селену  $\text{Se}_n^+$  ( $n = 1-4$ ) при енергії електронів 70 еВ [68].

#### 2.4. Енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів селену

Нами виміряні енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів селену  $\text{Se}_n^+$  ( $n = 1-4$ ) з метою визначення їх енергії появи та вивчення особливостей, що проявляються на їхніх енергетичних залежностях. Енергії появи іонів  $\text{Se}_n^+$  ( $n = 1-4$ ), як і у випадку сірки, були визначені методом найменших квадратів. Вони наведені в табл. 2.4 разом з результатами інших робіт для порівняння. Як бачимо, енергії появи іонів селену задовільно узгоджуються з результатами інших робіт, що були отримані різними методами іонізації [12, 66, 67]. У випадку деяких іонів, наприклад  $\text{Se}_3^+$ , можна спостерігати велику розбіжність між значеннями енергії появи. Це

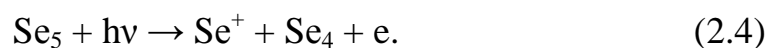
можна пояснити тим, що іони з більшими енергіями появи найбільш імовірно утворюються в результаті не прямої, а дисоціативної іонізації.

Таблиця 2.4

Енергії появи (в еВ) іонів селену  $Se_n^+$  ( $n = 1-4$ ) і їх порівняння з результатами інших робіт.

Іон	Наші результати	[12]	[67]	[66]
$Se^+$	$9.8 \pm 0.2$	-	11.5	9.75
$Se_2^+$	$9.0 \pm 0.2$	9.2	9.8	8.84
$Se_3^+$	$10.4 \pm 0.2$	10.4	11.7	9.58
$Se_4^+$	$10.3 \pm 0.2$	10.1	10.1	9.14
$Se^{++}$	$21.2 \pm 0.2$	-	-	-

На рис. 2.7 наведено енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів  $Se^+$  та  $Se_2^+$ . Як бачимо, вимірні криві суттєво відрізняються одна від одної, що говорить про відмінності формування  $Se^+$  і  $Se_2^+$ . Щодо  $Se^+$  енергетична залежність після порогу зростає повільно, що пояснюється низькою при такій температурі концентрацією атомів селену, які іонізуються безпосередньо в результаті зіткнень з електронами. Було знайдено два зломи на енергетичній залежності утворення  $Se^+$  при енергіях  $12.1 \pm 0.2$  і  $14.1 \pm 0.2$  еВ в точках, в яких нахил кривої показує зростання. Це є доказом того, що відкриваються нові канали формування  $Se^+$ . У роботі [66] на основі теоретичних розрахунків були запропоновані реакції фотодисоціації молекул селену  $Se_n$  ( $n = 3-7$ ), в результаті яких утворюються іони  $Se^+$ . Енергія виявленого злому при 12.1 еВ збігається з енергією фотодисоціації молекули  $Se_5$ , що становить 12.18 еВ, згідно з реакцією (2.4).



Енергетичне положення другого злому (14.1 еВ) добре узгоджується з енергіями фотодисоціації молекул  $Se_5$  та  $Se_6$ , що становить 14.28 і 13.85 еВ, відповідно, згідно з реакціями (2.5, 2.6).





Враховуючи, що молекули  $\text{Se}_5$  і  $\text{Se}_6$  є домінуючими в парах селену при низьких температурах [12], можна припустити, що у нашому експерименті відбуваються аналогічні процеси дисоціації за участі електронів.

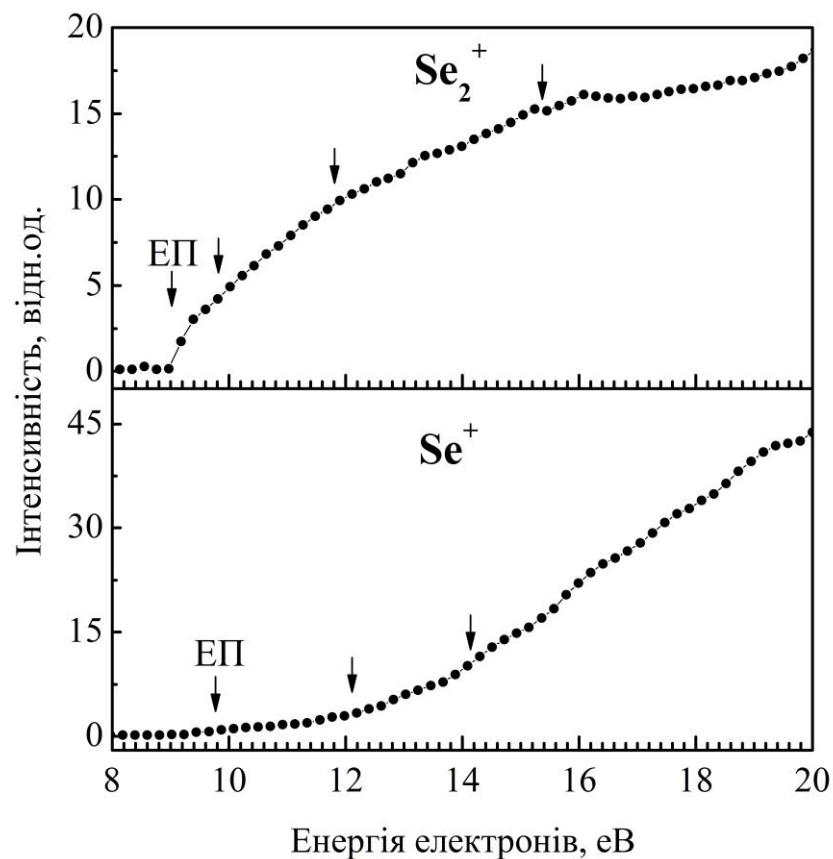


Рис. 2.7. Енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів  $\text{Se}^+$  та  $\text{Se}_2^+$  [68].

Перейдемо до розгляду енергетичної залежності ефективного перерізу утворення іонів  $\text{Se}_2^+$  (див. рис. 2.7). На відміну від  $\text{Se}^+$ , інтенсивність утворення іонів  $\text{Se}_2^+$  стрімко зростає зразу від порогу іонізації. Аналіз одержаної кривої показав, що на ній формуються три зломи при енергіях  $9.8 \pm 0.2$ ,  $11.8 \pm 0.2$  і  $15.4 \pm 0.2$  eV. У всіх трьох випадках при точках зломів спостерігається спадання нахилу кривої, що вказує на включення різних каналів фрагментації самого  $\text{Se}_2^+$  або його родоначальних іонів.

Цікавим результатом є те, що енергія першого злому (9.8 еВ) збігається з енергією появи  $\text{Se}^+$ . На підставі цього можна припустити, що іон  $\text{Se}^+$  утворюється в результаті фрагментації іона  $\text{Se}_2^+$ . Це також підтверджується спаданням нахилу кривої, що вказує на фрагментацію цього іона при такій енергії. Що стосується зломів при енергіях 11.8 і 15.4 еВ, вони найбільш ймовірно формуються завдяки фрагментації родоначальних іонів  $\text{Se}_2^+$ , оскільки спостерігається зменшення відносної інтенсивності утворення цього іона.

У нашій роботі вперше виміряно енергетичну залежність ефективного перерізу утворення двозарядного атомарного іона  $\text{Se}^{++}$  (див. рис. 2.8).

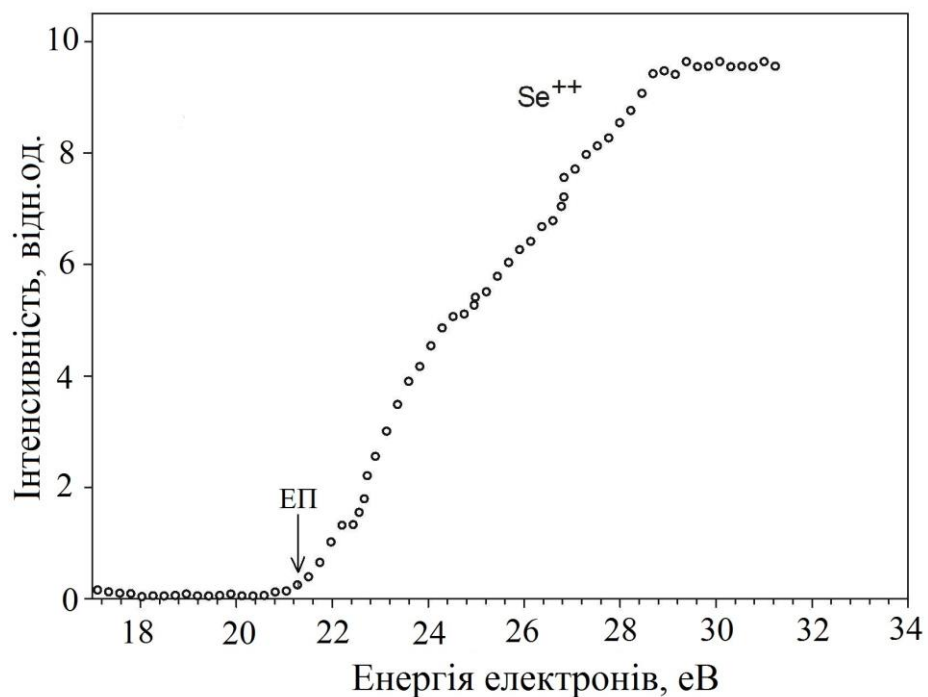
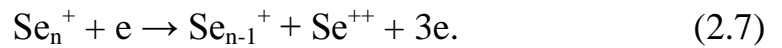


Рис. 2.8. Енергетична залежність ефективного перерізу утворення двозарядного атомарного іона  $\text{Se}^{++}$  [68].

Методом найменших квадратів було визначено енергію появи цього іона, що становить  $21.2 \pm 0.2$  еВ. Найбільш ймовірно двозарядний іон  $\text{Se}^{++}$

утворюється внаслідок фрагментації іона молекули селену  $\text{Se}_n^+$  з  $n$  числом атомів згідно з реакцією (2.7):



Як бачимо з рис. 2.8, ефективний переріз утворення іонів  $\text{Se}^{++}$  після порогу монотонно зростає до енергії 29 еВ, де він досягає максимальної інтенсивності і виходить в насичення. На наш погляд, особливості на вимірній кривій у вигляді зломів при енергіях 22.5, 25 і 27 еВ свідчать про збудження енергетичних рівнів двозарядного іона селену.

## Висновки до розділу 2

1. Ретельний аналіз вимірних мас-спектрів сірки і селену при температурах 380 і 470 К, відповідно, дав змогу встановити, що в процесі випаровування утворюються як атоми, так і молекули досліджуваних речовин.

2. Отримані нами температурні залежності вказують на складний характер утворення атомарних та молекулярних іонів сірки і селену, співвідношення яких в мас-спектрах суттєво залежить від температури.

3. На основі вимірних енергетичних залежностей ефективного перерізу утворення атомарних та молекулярних іонів сірки і селену визначені енергії їх появи за спеціальною методикою. Встановлено, що енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів мають немонотонну поведінку, яка зумовлена включенням нових каналів реакції з ростом енергії іонізуючих електронів.

4. Вперше експериментально досліджено енергетичну залежність ефективного перерізу утворення двозарядного іона  $\text{Se}^{++}$  у парах селену при зіткненні з електронами та визначено його енергію появи, що становить  $21.2 \pm 0.2$  еВ.

### РОЗДІЛ 3

## ЕЛЕКТРОННЕ ЗБУДЖЕННЯ ПАРІВ СІРКИ І СЕЛЕНУ

Важливе місце серед елементарних процесів займає збудження енергетичних рівнів атомів, молекул та іонів електронним ударом. Збудженням атома називається процес, коли його електрон переходить з основного стану на більш високий (збуджений). У збудженому стані атом перебуває скінченний час. При переході в основний стан він випромінює квант електромагнітного поля (фотон). У випадку молекул ситуація більш складна, оскільки можуть збуджуватися не лише електронні, а й коливні та обертальні рівні молекул. Тому вивчення збуджених рівнів молекул є більш складним завданням. З енергетичної точки зору існує таке співвідношення між електронним ( $\Delta E_{el} \sim 1-10$  еВ), коливним ( $\Delta E_k \sim 0.1-0.01$  еВ) і обертальним ( $\Delta E_{об} \sim 0.001-0.0001$  еВ) переходами:  $\Delta E_{el} > \Delta E_k > \Delta E_{об}$ . Слід зазначити, що збудження атомів або молекул в деяких випадках може привести до дисоціації. Такий процес називається дисоціативним збудженням [70].

Інформацію про збудження енергетичних рівнів атомів та молекул можна отримати оптичним методом, а саме вивченням спектрів оптичного випромінювання в різних областях довжин хвиль. Вимірювання оптичних функцій збудження спектральних ліній та молекулярних смуг, які виявлені у спектрах випромінювання, дає додаткову інформацію про процеси збудження, а вимірювання порогів збудження частинок допомагає визначати енергії збуджених станів, в яких опиняється та чи інша частинка в процесі взаємодії [71].

Серед методів збудження атомів та молекул найбільш поширеним і простим є збудження електронним ударом, яке дозволяє виявити і надійно вивчити так звану “тонку структуру” на оптичних функціях збудження, що проявляється в немонотонності кривих у вигляді ряду вузьких максимумів і

мінімумів в області біля порогу. Подібна структура може утворюватися в результаті таких процесів: каскадні переходи з вищерозташованих рівнів, резонанси (утворення і розпад короткоживучих станів негативних іонів), взаємодія після зіткнення повільного розсіяного і вибитого внаслідок автоіонізації електронів тощо [72].

У цьому розділі представлені результати наших досліджень оптичних спектрів випромінювання парів сірки і селену в різних умовах збудження, наведені оптичні функції збудження найбільш інтенсивних молекулярних смуг, а також атомарних та іонних ліній сірки і селену.

### **3.1. Спектри випромінювання парів сірки**

Слід зауважити, що в літературі дуже мало як експериментальних, так і теоретичних робіт, в яких би досліджувалися спектри оптичного випромінювання парів сірки в області видимого та ультрафіолетового випромінювання при зіткненнях з електронами. Нам відомі лише роботи [22] і [23]. Автори праці [22] вивчали збудження атомів сірки в ультрафіолетовій області спектра, а в роботі [23] досліджено спектри випромінювання сірки у високовольтному розряді в області довжин хвиль 280-620 нм.

Нами досліджено спектри оптичного випромінювання парів сірки в діапазоні 270-550 нм при їх збудженні моноенергетичними електронами фіксованих енергій 8, 20 і 50 еВ. Спектри записувалися з кроком сканування довжини хвилі 0.55 нм і спектральним розділенням  $\Delta\lambda = 2$  нм. Температура резервуара з сіркою підтримувалася сталою з точністю  $\pm 3$  К в околі 330 К. На рис. 3.1 наведено одержані спектри при різних енергіях електронів. Як бачимо, спектри є досить складними, а зі зміною енергії збудження вони ще ускладнюються – на них з'являються нові дискретні лінії, особливо в діапазоні 480-550 нм.

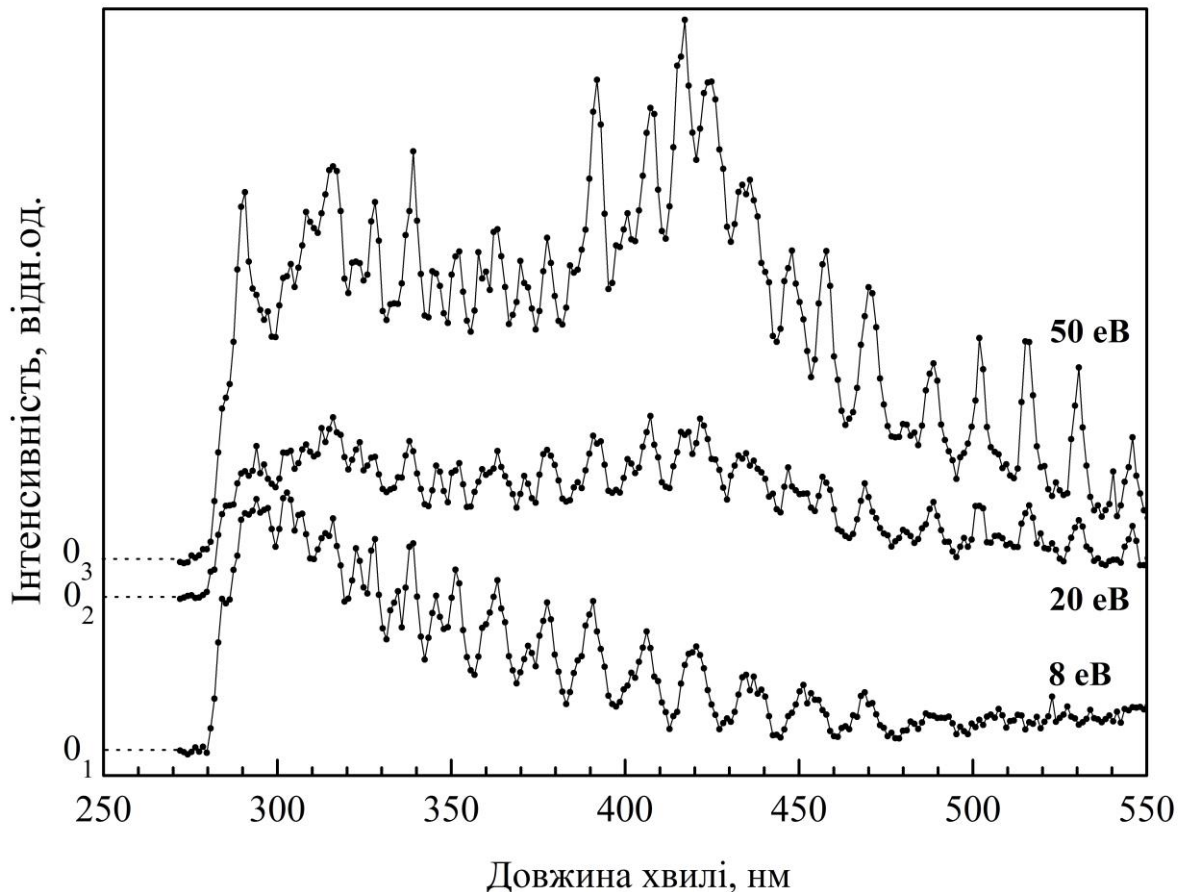


Рис. 3.1. Спектри випромінювання парів сірки при енергіях електронів 8, 20 і 50 еВ [38].

Спектр оптичного випромінювання при енергії електронів 8 еВ. Аналіз цього спектра показав, що немає жодної лінії, яку можна віднести до збудження енергетичних рівнів атомарної сірки. Із цього можна констатувати, що цей спектр пов'язаний зі збудженням молекул сірки. Як показали наші мас-спектроскопічні дослідження (див. розділ 2), при вказаній вище температурі найбільш ефективно утворюються молекулярні іони  $S_2$ , тому можна припустити, що аналізований спектр з великою ймовірністю зумовлений збудженням двоатомних молекул сірки. Необхідно зазначити, що наш спектр має структуру та форму, подібну до спектра, представленого в роботі [23] (див. рис. 3.2). Виявлені авторами цієї роботи молекулярні смуги були ідентифіковані як збудження електронно-коливних рівнів стану  $B^3\Sigma_u^-$

молекули  $S_2$ . У цій роботі також виявлені переходи між електронно-коливними рівнями  $B^3\Sigma_u^- (v' = 9)$  і  $X^3\Sigma_g^- (v'' = 32)$  ( $v'$  – коливні рівні верхнього стану,  $v''$  – коливні рівні основного стану). Довжини хвиль смуг, виявлених нами в спектрі, добре узгоджуються з результатами роботи [23]. На підставі цього можна стверджувати, що у нашому спектрі молекулярні смуги переважно утворюються в результаті збудження електронно-коливних рівнів  $B^3\Sigma_u^-$  стану молекули  $S_2$ .

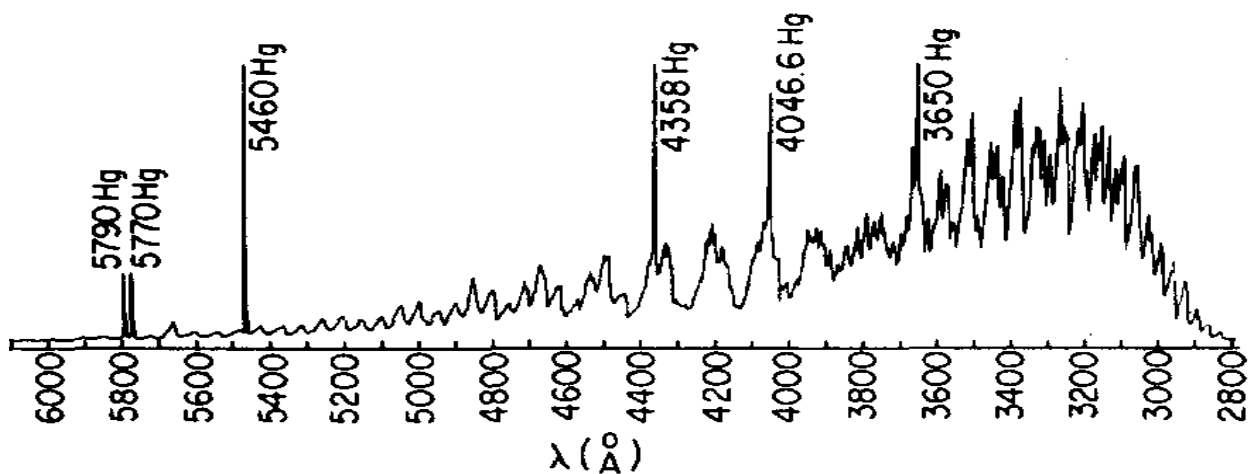
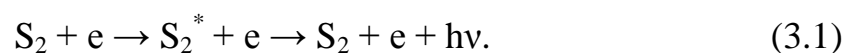


Рис. 3.2. Спектр оптичного випромінювання сірки у високовольтному розряді (інтенсивні спектральні лінії виникають від ртутної лампи, яка використовувалася для калібрування довжини хвилі спектра) [23].

Зважаючи на те що спектр випромінювання переважно зумовлений збудженням молекули  $S_2$ , можна припустити, що при взаємодії електронів з парами сірки мають місце такі елементарні процеси за участі молекули  $S_2$ , що домінують в парах сірки при даній температурі:

1. Утворення збуджених молекул  $S_2$  з подальшими випромінювальними переходами в основні стани:



2. Утворення збуджених молекулярних іонів  $S_2^{+*}$  в процесі прямої іонізації:



Звідси випливає, що при енергії 50 еВ переважно утворюються атомарні іони сірки у збудженому стані в результаті взаємодії електронів з парами сірки.

Таблиця 3.1

Спектроскопічна ідентифікація ліній атомарного іона сірки, що спостерігаються у спектрі випромінювання при енергії електронів 50 еВ.

$\lambda$ , нм (наші рез.)	$\lambda$ , нм [73]	Енергія верхнього рівня, еВ [73]	Переходи
290.4	288.6	19.4	$3s^23p^2(^1D)4s-3s^23p^2(^1S)4p$
315.6	314.7	21.3	$3s^23p^2(^1D)3d-3s^23p^2(^1D_2)4f$
322.4	321.4	20.1	$3s^23p^2(^3P)4p-3s^23p^2(^1D)5s$
327.4	328.6	20.0	$3s^23p^2(^3P)3d-3s^23p^2(^3P_2)4f$
339.2	339.7	19.9	$3s^23p^2(^3P)3d-3s^23p^2(^3P_1)4f$
345.8	346.6	19.8	$3s^23p^2(^3P)4p-3s^23p^2(^3P)4d$
351.7	352.7	21.4	$3s^23p^2(^1D)3d-3s^23p^2(^1D_2)4f$
359.3	358.4	20.0	$3s^23p^2(^3P)3d-3s^23p^2(^3P_2)4f$
362.7	362.6	20.0	$3s^23p^2(^3P)3d-3s^23p^2(^3P_2)4f$
370.0	370.8	19.6	$3s^23p^2(^3P)3d-3s^23p^2(^3P)5p$
377.8	378.1	19.9	$3s^23p^2(^3P)3d-3s^23p^2(^3P_1)4f$
392.0	393.4	19.4	$3s^23p^2(^3P)4p-3s^23p^2(^3P)4d$
400.5	400.5	19.0	$3s^23p^2(^3P)4p-3s^23p^2(^3P)4d$
407.2	406.6	16.2	$3s^23p^2(^3P)3d-3s^23p^2(^3P)4p$
416.4	415.3	18.9	$3s^23p^2(^3P)4p-3s^23p^2(^3P)4d$
424.8	425.1	20.4	$3s^23p^2(^1D)4p-3s^23p^2(^1D)4d$
434.9	434.4	18.7	$3s^23p^2(^3P)4p-3s^23p^2(^3P)5s$
448.3	446.5	18.7	$3s^23p^2(^1D)3d-3s^23p^2(^3P_2)4f$
457.6	456.3	19.9	$3s^23p^2(^1D)3d-3s^23p^2(^3P_1)4f$
470.2	470.2	18.8	$3s^23p^2(^3P)4p-3s^23p^2(^3P)5s$
481.0	480.5	16.2	$3s^23p^2(^3P)4s-3s^23p^2(^3P)4p$
488.6	488.5	16.5	$3s^23p^2(^3P)4p-3s^23p^2(^3P)5s$
502.1	502.8	15.6	$3s^23p^2(^3P)3d-3s^23p^2(^3P)4p$
515.5	514.4	15.6	$3s^23p^2(^3P)3d-3s^23p^2(^3P)4p$
540.7	540.2	18.8	$3s^23p^2(^3P)4p-3s^23p^2(^3P)5s$
545.7	545.5	15.9	$3s^23p^2(^3P)4s-3s^23p^2(^3P)4p$

### 3.2. Оптичні функції збудження атомних і іонних спектральних ліній сірки та молекулярних смуг $S_2$

Оптичні функції збудження (ОФЗ) виміряні нами для найбільш інтенсивних ліній атома й атомарного іона сірки та молекулярних смуг  $S_2$  у різних ділянках спектра при температурі 330 К, струмі електронів 10-15 мкА і розкиді їх за енергіями  $\Delta E_{1/2} = 0.4-0.5$  еВ.

На рис. 3.3 наведено ОФЗ молекулярних смуг  $S_2$  при довжинах хвиль 282.9, 290, 293 і 336.9 нм, які утворюються згідно з реакціями (3.1). Як бачимо, всі ОФЗ мають різкий поріг збудження при енергії  $4.3 \pm 0.3$  еВ з максимумом при енергії  $\sim 10$  еВ. Із подальшим збільшенням енергії електронів спостерігається спад інтенсивності перерізу збудження. Така поведінка ОФЗ молекулярних смуг характерна для збудження триплетних станів молекули [74, 75].

Слід зазначити, що нами також виміряні спектри постійних залишкових енергій електронів при їх взаємодії з сіркою у газовій фазі і була виявлена особливість при енергії 5.05 еВ [35]. Ця особливість за її поведінкою ідентифікувалася як триплетний стан молекули  $S_2$ . У роботі [76] були проведені розрахунки для вивчення збудження низькорозташованих станів молекули  $S_2$  електронним ударом, використовуючи  $R$ -матричний метод. При енергії 5.03 еВ виявлено триплетний  $B^3\Sigma_u^-$  стан молекули  $S_2$ . Інтегральний переріз збудження цього стану за характером і формою є близьким до ОФЗ, виміряних нами (див. рис. 3.4). Це є додатковим підтвердженням ідентифікації виявлених молекулярних смуг.

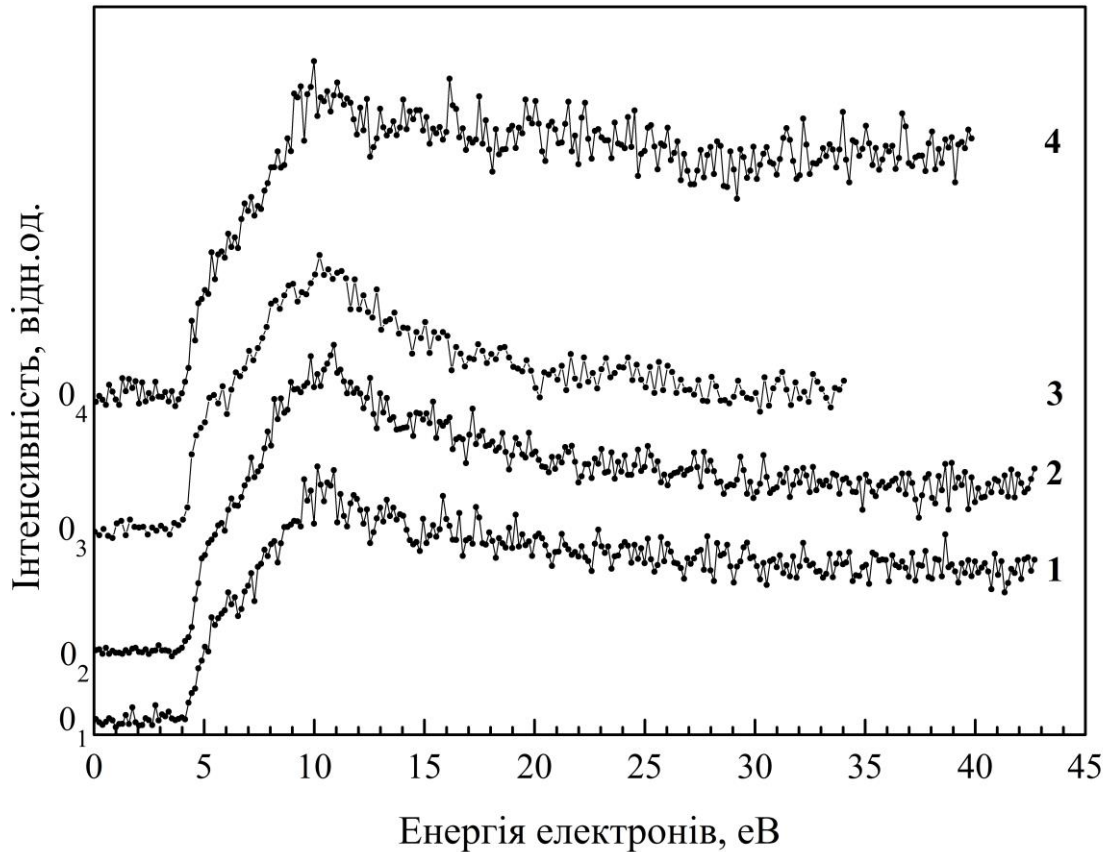


Рис. 3.3. Оптичні функції збудження молекулярних смуг молекули  $S_2$ : 1 –  $\lambda = 282.9$  нм, 2 –  $\lambda = 290$  нм, 3 –  $\lambda = 293$ , 4 –  $\lambda = 336.9$  нм [38].

Варто зазначити, що оптичне випромінювання переходу  $B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$  молекули  $S_2$  використовується для виявлення присутності цієї молекули в різних середовищах. До того ж, завдяки високій ефективності цього переходу та зручній області його випромінювання (від 250 до 700 нм), молекула  $S_2$  використовується як робоча речовина для різних видів ламп та лазерів [77, 78].

На рис. 3.5 наведено ОФЗ спектральних ліній атома сірки при 469.6 і 528 нм. Енергії порогів збудження цих ліній відповідно рівні 9.16 і 9.21 еВ [73]. Перша функція має чіткий поріг при енергії 4.3 еВ і менш чіткий поріг – при енергії 13.6 еВ. Крім цього, з'являються особливості у вигляді максимумів в області енергії 10-15 еВ. Слід зазначити, що ця спектральна лінія має фонову складову (див. рис. 3.1) – суцільну складову спектра,

зумовлену збудженням електронно-коливних рівнів молекули  $S_2$ . Так, поріг на функції збудження при енергії  $4.3 \pm 0.3$  еВ якраз свідчить про це. На ОФЗ спектральної лінії 528 нм, яка міститься у “хвості” області суцільної складової спектра, фонові складові практично відсутні і достатньо чітко спостерігається її збудження при енергії  $13.6 \pm 0.3$  еВ. Визначені нами пороги збудження даних ліній відрізняються від їх істинних значень з основного стану атома сірки на величину 4.47 еВ, що відповідає енергії дисоціації молекули  $S_2$  (4.4 еВ) [79]. Звідси випливає, що збудження вихідних рівнів цих спектральних ліній атома сірки здійснюється згідно з реакцією (3.3), тобто за рахунок дисоціативного збудження молекули  $S_2$ .

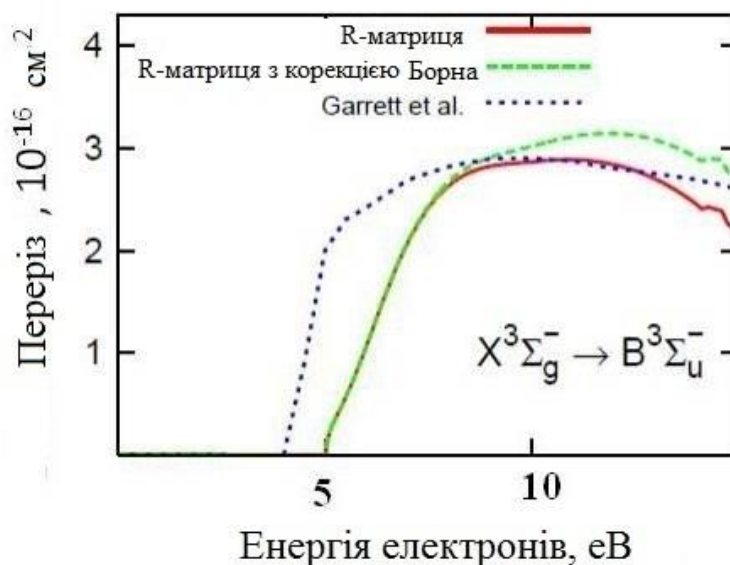


Рис. 3.4. Інтегральний переріз збудження стану  $B^3\Sigma_u^-$  молекули  $S_2$  (суцільна лінія) [76].

Можна припустити, що дисоціація молекули  $S_2$  з великою ймовірністю відбувається в результаті збудження  $B^3\Sigma_u^-$  стану. Для підтвердження цього припущення на рис. 3.6 наведено криві потенціальної енергії з роботи [80] для основного та низько розташованих збуджених станів молекули  $S_2$ . З рис. 3.6 видно, що дисоціація цієї молекули на два атоми здійснюється саме внаслідок збудженого  $B^3\Sigma_u^-$  стану.

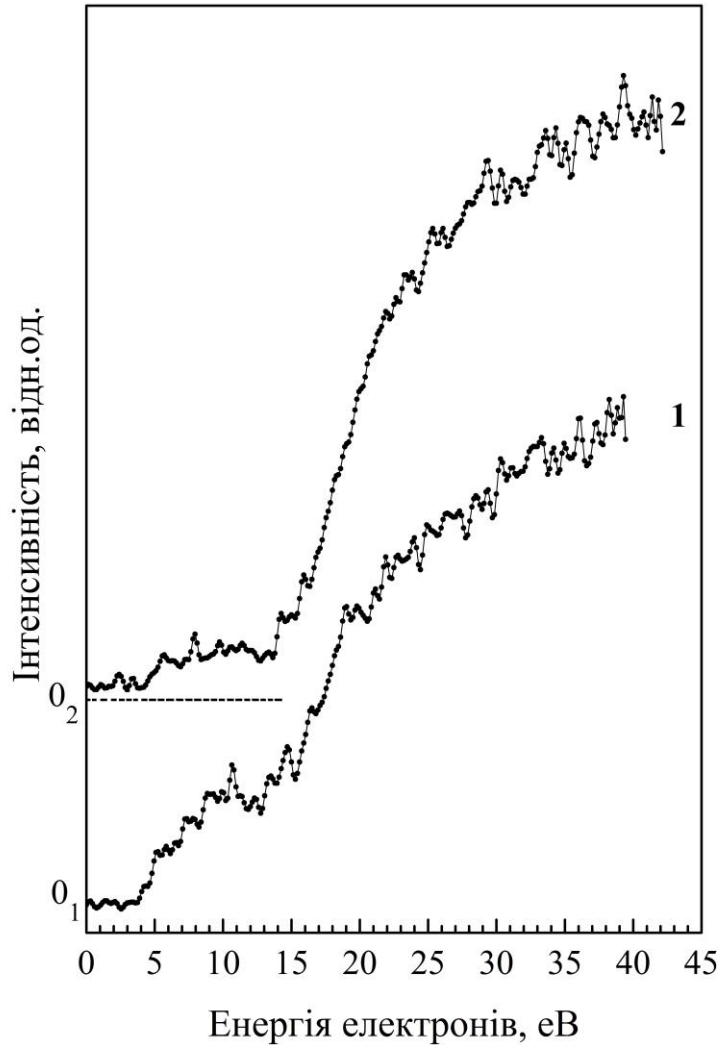


Рис. 3.5. Оптичні функції збудження спектральних ліній атома сірки: 1 –  $\lambda = 469.6$  нм, 2 –  $\lambda = 528$  нм [81].

Як бачимо з рис. 3.5, ефективність процесу зростає зі збільшенням енергії електронів до значення 25-30 еВ. Наявність ряду особливостей у вигляді максимумів та зломів на ОФЗ спектральних ліній свідчить про включення додаткових механізмів збудження, якими можуть бути резонансні явища, каскадні переходи з вище розташованих рівнів, утворення і розпад високозбуджених молекулярних іонних станів, а також із включенням реакції (3.6). На жаль, на нинішньому етапі досліджень ймовірність таких процесів не відома.

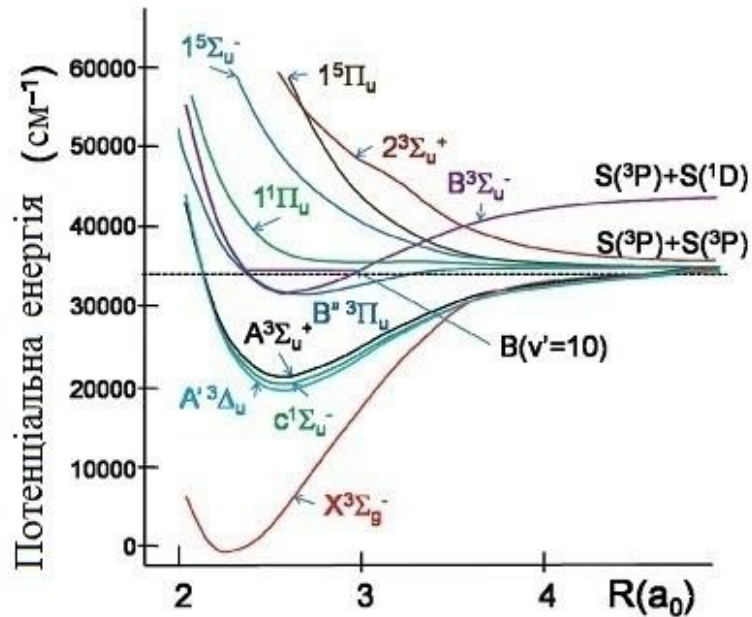


Рис. 3.6. Криві потенціальної енергії основного та низько розташованих станів молекули  $S_2$  [71].

На рис. 3.7 наведено ОФЗ спектральних ліній атомарного іона сірки 392, 416.4 і 545.7 нм. Ці лінії були ідентифіковані як переходи із збуджених енергетичних рівнів  $3s^23p^2(^3P)4d$ ,  $3s^23p^2(^3P)4d$  і  $3s^23p^2(^3P)4p$  атомарного іона сірки, відповідно. Енергії порогів цих ліній становлять 19.4, 18.9 і 15.9 еВ [73]. На ОФЗ ліній 392 і 416.4 нм, як і у випадку атома сірки, чітко проявляється поріг при енергії  $4.3 \pm 0.3$  еВ. Крім цього, для обох функцій збудження характерні різкий ріст інтенсивності до енергії  $\sim 5$  еВ та особливості у вигляді зломів і максимумів при енергіях  $\sim 7, 9$  і 18-25 еВ. Складний характер функцій збудження цих ліній і нечіткі реальні порого збудження їх вихідних рівнів пояснюються накладанням інтенсивних молекулярних смуг  $S_2$  при 393.8 і 419.3 нм, відповідно. На ОФЗ спектральної лінії 545.7 нм більш чітко спостерігається поріг її збудження при енергії  $15.8 \pm 0.3$  еВ, оскільки на неї не накладається молекулярна смуга. Слід зазначити, що, на відміну від спектральних ліній атома сірки, тут не спостерігається зміщення порогів ліній на енергію дисоціації молекули сірки  $S_2$ . Оскільки ці лінії з'являються при енергії вище 20 еВ, можна вважати, що

включаються нові процеси, в результаті яких формуються атомарні іони сірки. Можливо, що відбувається дисоціація молекул сірки з більшим числом атомів згідно з реакцією (3.6), які мають меншу енергію дисоціації, і тому не спостерігається значне зміщення порогів збудження ліній атомарного іона сірки.

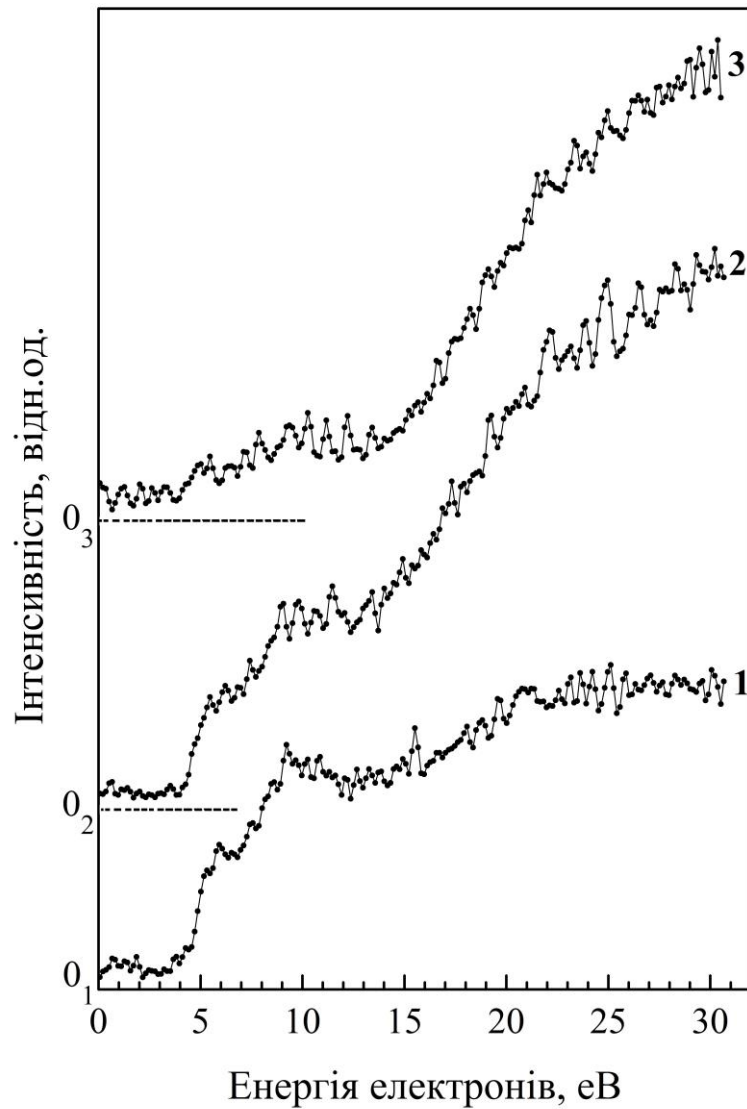


Рис. 3.7. Оптичні функції збудження спектральних ліній атомарного іона сірки: 1 –  $\lambda = 392$  нм, 2 –  $\lambda = 416.4$  нм, 3 –  $\lambda = 545.7$  нм [38].

### 3.3. Спектри випромінювання парів селену

Відомо небагато робіт, що стосуються дослідження процесів збудження парів селену вимірюванням спектрів його оптичного випромінювання. У роботах [24, 25] досліджувалося збудження атомів та атомарних іонів селену при взаємодії електронів з молекулами селену  $\text{Se}_2$ . Спектри випромінювання були отримані тільки в таких областях довжин хвиль: 200-220, 323-363 та 450-540 нм. В отриманих спектрах було виявлено смуги молекули  $\text{Se}_2$  та спектральні лінії атома й атомарного іона селену. У цих роботах основний акцент зроблено на вивченні збудження атома та атомарного іона селену, а смуги молекули  $\text{Se}_2$  не обговорювалися.

Нами були виміряні спектри випромінювання парів селену в області 200-590 нм при фіксованих енергіях електронів 20, 30 і 50 еВ [37] (рис. 3.8). Спектри записувалися з кроком сканування довжини хвилі 1.37 нм і спектральним розділенням  $\Delta\lambda = 2$  нм. Температура резервуара з селеном підтримувалася сталою, з точністю  $\pm 5$  К в околі 440 К.

На відміну від спектрів сірки, на спектрах селену спостерігається широка суцільна смуга в області 300-550 нм, яку можна розділити на дві смуги з максимумами 310-320 нм і 400-420 нм. Із мас-спектрометричних досліджень (див. підрозділ 2.3) відомо, що при даній температурі двоатомні іони селену утворюються в найбільшій кількості. На основі цього можна вважати, що суцільна молекулярна смуга утворюється в результаті збудження електронно-коливних станів молекули  $\text{Se}_2$ . Найбільш ймовірно збуджуються електронно-коливні рівні  $V^3\Sigma_u^-$  стану, які, подібно до сірки, збуджуються дуже ефективно серед низькорозташованих станів. Однак не можна виключати можливість збудження C і E станів молекули  $\text{Se}_2$  або станів інших молекул  $\text{Se}_n$ , які присутні в парах селену при цій температурі. Відмінність спектрів селену від спектрів сірки, де чітко розділяються молекулярні смуги, можна пояснити накладанням смуг від збудження різних станів молекули  $\text{Se}_2$ ,

а також молекул  $Se_n$  з більшим числом атомів  $n$ . Крім того, оскільки відстань між коливними рівнями  $Se_2$  значно менша, ніж у молекули сірки  $S_2$ , роздільна здатність нашої установки не дала змогу розділити коливну структуру.

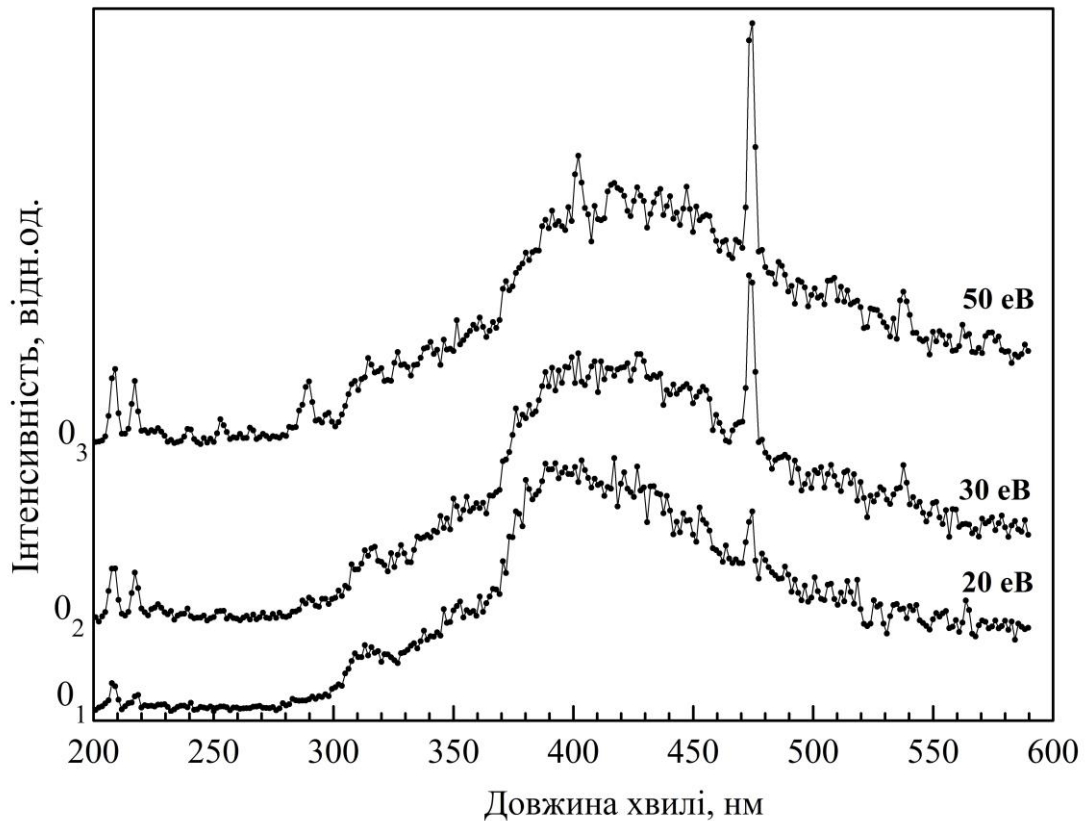


Рис. 3.8. Спектри випромінювання парів селену при енергіях електронів 20, 30 і 50 еВ.

На спектрі, вимірюваному при енергії електронів 20 еВ, крім молекулярних смуг знайдено і лінії атома селену при довжинах хвиль 207.5, 216.4 і 473.1 нм. Як видно на спектрах, інтенсивність цих ліній зростає зі збільшенням енергії електронів. Зазначимо, що нами виявлено ще одну інтенсивну лінію атома селену при 537 нм у спектрах, виміряних при енергіях електронів 30 і 50 еВ. Ці спектральні лінії були ідентифіковані, і вони відповідають таким переходам атома селену [82]:

$$\lambda = 207.5 \text{ нм } (4p^{43}P_2 - 4p^35s^5S_2^0),$$

$$\lambda = 216.4 \text{ нм } (4p^{43}P_1 - 4p^35s^5S_2^0),$$

$$\lambda = 473.1 \text{ нм } (4p^3 5s^5 S_2^0 - 4p^3 6p^5 P_3) \text{ і}$$

$$\lambda = 537 \text{ нм } (4p^3 5s^5 S_2^0 - 4p^3 6p^5 P_2).$$

Як бачимо, у спектрі, отриманому при енергії 50 еВ, з'являється багато додаткових спектральних ліній. Аналіз цих ліній показав, що дев'ять з них, як і у випадку сірки, відповідають збудженню енергетичних рівнів атомарного іона селену (див. табл. 3.2) [83].

Таблиця 3.2

Спектроскопічна ідентифікація ліній атомарного іона селену, що спостерігаються у спектрі випромінювання при енергії електронів 50 еВ.

$\lambda$ , нм (наші рез.)	$\lambda$ , нм [83]	Енергія верхнього рівня, еВ [83]	Переходи
288.9	288.8	15.0	?
297.9	296.3	14.8	$4P_{1/2} - 4S_{1/2}$
314.4	314.1	14.6	$4s4p^4(^4P_{1/2}) - 4s^2 4p^2(^3P)5p^2 S_{1/2}$
360.6	361.1	15.9	$4s4p^4(^2P) - 4p^2(^1D)5p^2 F^o$
402.0	401.9	17.5	$4s^2 4p^2(^3P)5p^4 D_{2/2} - 6s^2 P_{1/2}$
416.5	416.6	14.2	?
455.7	455.3	17.8	?
562.0	562.3	14.0	$4s^2 4p^2(^3P)5s^4 P_{1/2} - 4s^2 4p^2(^3P)5p^4 P_{1/2}$
574.0	574.7	14.4	$4s^2 4p^2(^3P)5s^4 P_{2/2} - 4D_{2/2}$

### 3.4. Оптичні функції збудження спектральних ліній атома селену та молекулярних смуг $Se_2$

Оптичні функції збудження виміряні нами для найбільш інтенсивних атомних ліній та молекулярних смуг – так, як у випадку сірки. На рис. 3.9 наведено ОФЗ чотирьох молекулярних смуг з довжинами хвиль 360, 383, 449 і 489 нм. Усі ОФЗ мають низькі пороги збудження:  $3.7 \pm 0.3$ ,  $3.2 \pm 0.3$ ,  $2.7 \pm 0.3$  і  $2.5 \pm 0.3$  еВ, відповідно. У роботі [32] теоретично отримано енергії збудження семи низько розташованих станів молекули  $Se_2$ , включаючи  $V^3\Sigma_u^-$  стан,

енергія збудження якого становить 2.5 еВ, що є близьким до порогів ОФЗ, виміряних нами. На основі цього можна констатувати, що ці молекулярні смуги утворюються завдяки збудженню електронно–коливних рівнів  $B^3\Sigma_u^-$  стану молекули  $Se_2$ , згідно з реакцією (3.1).

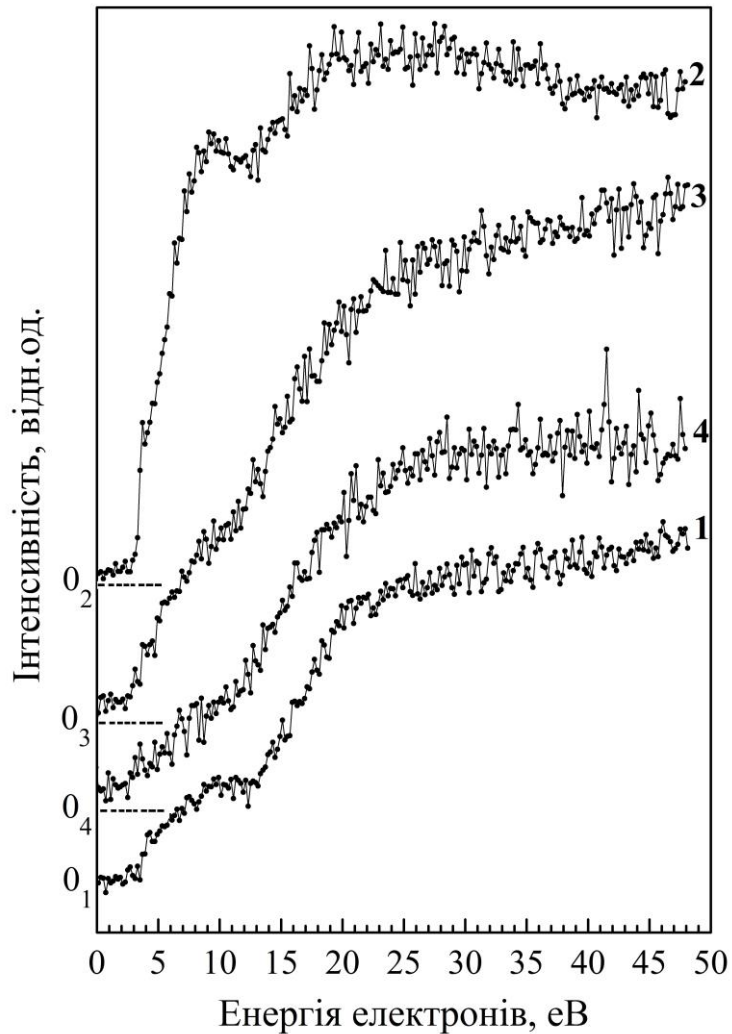


Рис. 3.9. ОФЗ молекулярних смуг молекули  $Se_2$ : 1 –  $\lambda = 360$  нм, 2 –  $\lambda = 383$  нм, 3 –  $\lambda = 449$  нм, 4 –  $\lambda = 489$  нм [84].

Слід зазначити, що поблизу порогу збудження майже на всіх функціях збудження спостерігається різкий ріст інтенсивності з максимумом при енергії 10 еВ. Як бачимо з наведених кривих, зі збільшенням енергії електронів (близько 13 еВ) інтенсивність ОФЗ починає знову різко зростати і

поступово виходить в насичення. Варто зазначити, що така поведінка ОФЗ не спостерігалась у випадку молекулярних смуг сірки. Оскільки атом та атомарний іон селену мають спектральні лінії з довжинами хвиль, значення яких близькі до довжин хвиль молекулярних смуг, тому, можливо, має місце накладання атомарних ліній на молекулярні смуги. Цим можна пояснити різке зростання інтенсивності на ОФЗ молекулярних смуг, що фактично є порогом збудження відповідної атомарної лінії.

На рис. 3.10 наведено ОФЗ спектральних ліній атома селену з довжинами хвиль 207.5, 216.4, 473.1 і 537 нм. Перші дві лінії відповідають резонансному переходу атома селену. Зауважимо, що ці спектральні лінії зареєстровані в роботі [25] при вивченні збудження атома селену в процесі дисоціації молекули  $\text{Se}_2$  електронами. Енергії порогів вказаних спектральних ліній з основного стану атома становлять: 5.97, 5.97, 8.59 і 8.62 еВ [82]. Особливістю перших двох ліній є те, що в цій області спектра відсутнє випромінювання молекулярних смуг, тобто відсутній фон на функціях збудження. Дві інші лінії виділяються на фоні значної інтенсивності. Як і слід було очікувати, ОФЗ спектральних ліній при 207.5 і 216.4 нм, що випромінюють зі спільного верхнього рівня, практично збігаються. Як бачимо, на функціях збудження цих ліній спостерігається чіткий поріг збудження при енергії  $9.6 \pm 0.3$  еВ, стрімке зростання інтенсивності функції збудження з максимумом при енергії  $\sim 17$  еВ і подальшим ростом, починаючи з енергії  $\sim 22$  еВ до енергії  $\sim 35$  еВ.

Відхилення істинного порогу збудження цих ліній від виміряного нами свідчить про дисоціативне збудження енергетичних рівнів атома селену, що здійснюється за реакцією, аналогічною реакції (3.3). Поріг такої реакції визначається, як і у випадку сірки, енергією вихідного рівня спектральної лінії (5.97 еВ) і енергією дисоціації молекули  $\text{Se}_2$  (3.41 еВ) [85], тобто його величина становить 9.38 еВ. Енергія виміряних порогів спектральних ліній 207.5 і 216.4 нм становить 9.6 еВ, що підтверджує велику ймовірність реакції

(3.3). У той же час подальше зростання інтенсивності ОФЗ цих ліній, починаючи від енергії  $\sim 23$  еВ, пояснюється збудженням атомарного іона селену за реакцією (3.5).

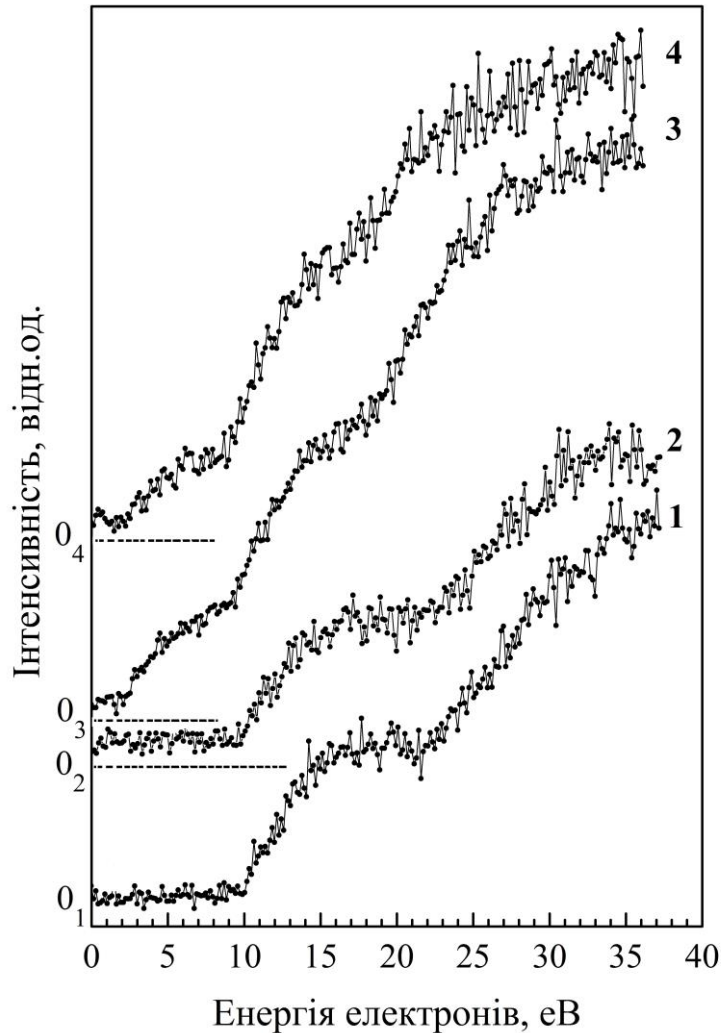


Рис. 3.10. Оптичні функції збудження спектральних ліній атома селену: 1 –  $\lambda = 207.5$  нм, 2 –  $\lambda = 216.4$  нм, 3 –  $\lambda = 473.1$  нм, 4 –  $\lambda = 537$  нм [37].

ОФЗ спектральних ліній на довжині хвиль 473.1 і 537 нм також мають подібну поведінку. Від порогу збудження при енергії  $3.6 \pm 0.3$  еВ до енергії  $\sim 12$  еВ вони, очевидно, відтворюють функцію збудження молекулярних емісій. При більших енергіях має місце різке зростання інтенсивності, зумовлене збудженням вихідних рівнів цих ліній згідно з реакцією (3.3). Починаючи з енергії 23 еВ має місце повторення поведінки ОФЗ

спектральних ліній 207.5 і 216.4 нм. У випадку цих ліній також спостерігається зміщення істинного порогу від виміряного на енергію дисоціації молекули  $\text{Se}_2$ .

Ми припустимо, що дисоціація молекули  $\text{Se}_2$ , як і у випадку сірки, пов'язана з її збудженим  $B^3\Sigma_u^-$  станом. Автори роботи [32] побудували криві потенціальної енергії низько розташованих станів молекули  $\text{Se}_2$  (див. рис. 3.11) і виявили, що крива потенційної енергії  $B^3\Sigma_u^-$  стану перетинається з кривими потенціальної енергії  $^1\Pi_u$  і  $^5\Pi_u$  станів, результуючи дисоціацію молекули  $\text{Se}_2$ . Це підтверджує наше припущення.

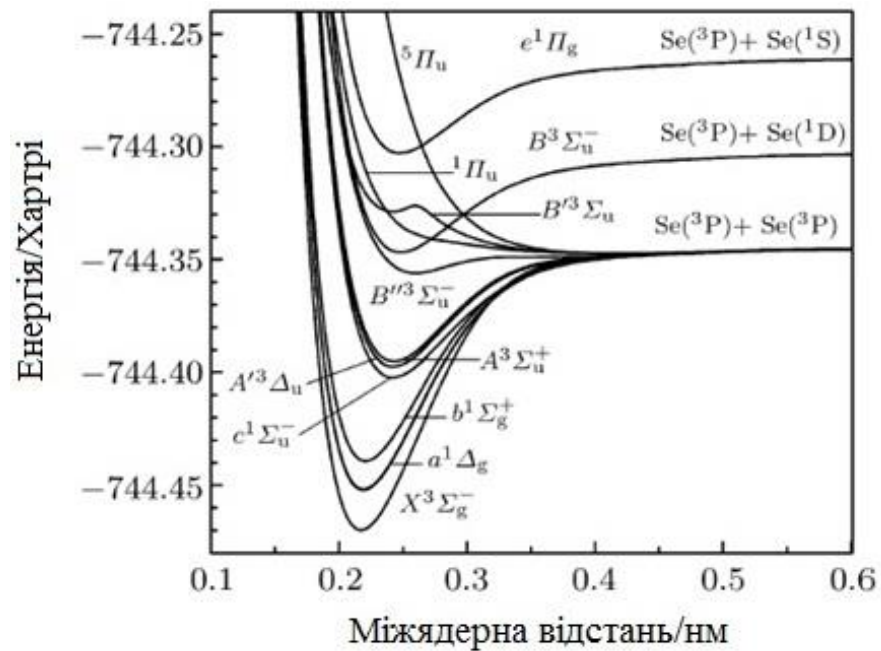


Рис. 3.11. Криві потенціальної енергії основного та низькорозташованих станів молекули  $\text{Se}_2$  [32].

### Висновки до розділу 3

1. Вперше виміряно спектри оптичного випромінювання парів сірки в діапазоні довжин хвиль 270-550 нм при їх збудженні моноенергетичними електронами фіксованих енергій 8, 20 і 50 еВ.

2. Виявлено, що при енергії електронів 8 еВ ефективно збуджуються електронно-коливні рівні  $V^3\Sigma_u^-$  стану молекули  $S_2$ , а при енергії 50 еВ – атоми та атомарні іони сірки. У вимірних спектрах знайдено й ідентифіковано дві спектральні лінії атома сірки та 26 спектральних ліній атомарного іона сірки.

4. Вперше було виміряно спектри оптичного випромінювання парів селену в діапазоні довжин хвиль 200-590 нм при їх збудженні моноенергетичними електронами фіксованих енергій 20, 30 і 50 еВ.

5. Встановлено, що при енергії електронів 20 еВ в основному збуджуються електронно-коливні рівні  $V^3\Sigma_u^-$  стану молекули  $Se_2$ , а при енергії 50 еВ – атоми та атомарні іони селену. У вимірних спектрах знайдено й ідентифіковано чотири спектральні лінії атома селену та 9 спектральних ліній атомарного іона селену.

7. На підставі вимірних оптичних функцій збудження спектральних ліній атомів сірки і селену однозначно встановлено, що атоми досліджуваних речовин утворюються в збудженому стані у процесі дисоціації молекул  $S_2$  і  $Se_2$ .

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ УТВОРЕННЯ ПОЗИТИВНИХ І НЕГАТИВНИХ ІОНІВ У ПАРАХ СІРКИ І СЕЛЕНУ

При іонізації електронним ударом від атома або молекули відривається один або декілька електронів, у результаті чого утворюється іон з позитивним зарядом [86]. У разі електрон-молекулярної взаємодії можуть відбуватися такі процеси:

- пряма іонізація:  $AB + e \rightarrow AB^+ + 2e,$   
 $AB + e \rightarrow AB^{+*} + 2e;$
- дисоціативна іонізація:  $AB + e \rightarrow AB^{+*} + 2e \rightarrow A + B^+ + 2e,$   
 $AB + e \rightarrow AB^{+*} + 2e \rightarrow A^+ + B + 2e;$
- багатократна іонізація:  $AB + e \rightarrow AB^{(n+)*} + (n+1)e;$

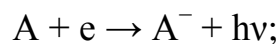
тут  $AB$  – молекула,  $e$  – електрон, що взаємодіє.

Важливою характеристикою процесу іонізації є енергія іонізації – найменша енергія, яка необхідна для відриву електрона [87]. І. Ленгмюр і Г. Джонс у 1928 році були першими, хто визначили енергію іонізації молекул ряду газів трансмісійним методом [88]. Цю роботу можна вважати піонерською у напрямі вивчення іонізації молекул електронним ударом. Якщо йдеться про енергію іонізації молекул, важливо розрізнити адіабатичну та вертикальну енергії іонізації. Адіабатична енергія іонізації визначається як різниця між енергіями утвореного іона та вихідної молекулярної частинки в основних енергетичних станах [55]. Вона також характеризує міцність зв'язку електрона в атомі або молекулі. Про вертикальну енергію іонізації можна говорити при іонізації молекули, що супроводжується збудженням коливних енергетичних рівнів утвореного іона [55]. Різниця між адіабатичною і вертикальною енергіями іонізації може становити 0.1-0.7 eV, що призводить до неточності у визначенні енергії іонізації [89].

Утворення негативних іонів відбувається шляхом захоплення електрона

атомом або молекулою. Характерною рисою цього процесу є те, що він має місце в області низьких енергій (0-10 eV), коли бомбардуючі електрони не є дуже швидкими, тому і можливе їх захоплення потенціалом певного стану атома або молекули [90]. Існування цього процесу вперше було припущено авторами роботи [91] у 1921 році. Основними механізмами утворення негативного іона є такі:

- радіаційне захоплення вільного електрона нейтральним атомом:



- дисоціативне захоплення вільного електрона:



- біполярна іонізація з утворенням позитивного та негативного іонів:



Тут А – атом, АВ – молекула, е – електрон, що налітає.

Про утворення негативного іона в результаті тимчасового захоплення електрона атомом або молекулою часто говорять як про резонанс. З таких міркувань резонанс можна представити як квазістаціонарний стан з часом життя більшим, ніж час, за який електрон, що взаємодіє, пройде відстань порядку атомних чи молекулярних розмірів. Розділяють два типи резонансів [90]:

1) резонанси, які лежать нижче родоначального стану атома або молекули;

2) резонанси, які розташовані вище родоначального стану атома або молекули.

Резонанси першого типу отримали назву резонансів закритого каналу, або резонансів Фешбаха [92]. Їх розпад у родоначальний стан є енергетично забороненим, а розпад в інші стани пов'язаний зі зміною конфігурації атома чи молекули. Резонанси Фешбаха мають відносно великий час життя ( $\sim 10^{-10}$  с) внаслідок сильної взаємодії між первинним електронем і атомом чи молекулою у збудженому стані.

Резонанси другого типу називають ще “резонансами форми”, через те що для захоплення електрона потенціал атома чи молекули повинен мати визначену форму [93]. У цьому разі електрон, що налітає, захоплюється потенціальною ямою, обмеженою бар’єром, який формується доцентровим відштовхувальним потенціалом. Резонанси форми характеризуються коротким часом життя ( $\sim 10^{-15}$  с) внаслідок слабкої взаємодії між електроном і атомом або молекулою.

Утворення позитивних і негативних іонів при взаємодії електронів з речовинами у газовій фазі має важливе значення в різних процесах плазми природного та технічного походження. Експериментальне дослідження цих процесів здійснюється вимірюванням їх диференціального та повного ефективних перерізів. У зв’язку з тим, що сірка і селен є поширеними елементами в природі [94, 95], які знайшли також широке застосування в різних галузях науки і техніки [96, 97], особливо важливим є вивчення повного перерізу утворення позитивних і негативних іонів в їх парах, що дає змогу отримати інформацію про ймовірність перебігу цих процесів. Для вимірів повного перерізу утворення позитивних і негативних іонів нами використовувався гіпоциклоїдальний електронний спектрометр, який здатний формувати пучок електронів з високою моноенергетичністю, що є важливою вимогою для прецизійного вивчення процесів формування іонів. Великою перевагою цього спектрометра є те, що він дає змогу вимірювати як позитивні, так і негативні іони в одному експерименті, тобто при збереженні однакових умов.

У цьому розділі наведено результати наших досліджень процесів утворення позитивних та негативних іонів у парах сірки при взаємодії з електронами [36]. Варто зазначити, що нам не відомі експериментальні роботи, в яких вивчалися б повні перерізи цих процесів для сірки.

#### 4.1. Повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах сірки

На рис. 4.1 наведено повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах сірки, виміряний у діапазоні енергій електронів від 8 до 16 еВ при температурі випаровування сірки 330 К. При вимірах моноенергетичність електронів у пучку становила 0.1-0.15 еВ. Слід зазначити, що особлива увага приділялася стабільності і повторюваності корисного сигналу. Це контролювалося багаторазовим вимірюванням енергетичних залежностей та їх подальшим порівнянням. Крок сканування енергії електронів становив 0.05 еВ.

Як бачимо з рисунку, після порогу енергетична залежність зростає повільно до енергії 12 еВ, а потім зростання стає більш різким. Аналіз показав, що на вимірній кривій наявні особливості у вигляді зломів. Такі особливості показують зміну відносної інтенсивності виміряного сигналу (зменшення або збільшення) через включення таких процесів як дисоціативна іонізація, фрагментація та збудження енергетичних рівнів іонів. Як і у разі мас-спектрометричних досліджень, енергію зломів визначено методом лінійної апроксимації окремої ділянки вимірної кривої. Хороша статистика (менше 3%) вимірних точок дає змогу використати цей метод також для визначення порогу іонізації сірки, що становить  $9.5 \pm 0.1$  еВ. Ця енергія збігається з енергією появи  $S_2^+$ , що найбільш ймовірно утворюється внаслідок дисоціативної іонізації молекули  $S_8$  [11]. У біляпороговій області проявляється ще одна особливість при енергії  $10.4 \pm 0.1$  еВ, яка відповідає енергії появи  $S^+$  [11]. Величини цих енергій добре узгоджуються з результатами, які отримані в наших мас-спектрометричних дослідженнях – 10.3 еВ для  $S^+$  і 9.6 еВ – для  $S_2^+$ . Було виявлено ще три особливості при енергіях  $11.4 \pm 0.1$ ,  $12.5 \pm 0.1$  і  $13.2 \pm 0.1$  еВ. Зауважимо, що у всіх трьох випадках у точках зломів зростає нахил кривої. Це свідчить про включення

нових каналів іонізації, внаслідок чого збільшується кількість утворених іонів. Найбільш ймовірно має місце дисоціативна іонізація молекул сірки з великим числом атомів  $S_n$ . Слід нагадати, що на енергетичній залежності ефективного перерізу утворення  $S^+$  (див. рис. 2.4) також спостерігається особливість при енергії 11.5 еВ, яка пов'язана з дисоціативною іонізацією молекули  $S_8$  з утворенням  $S^+$ .

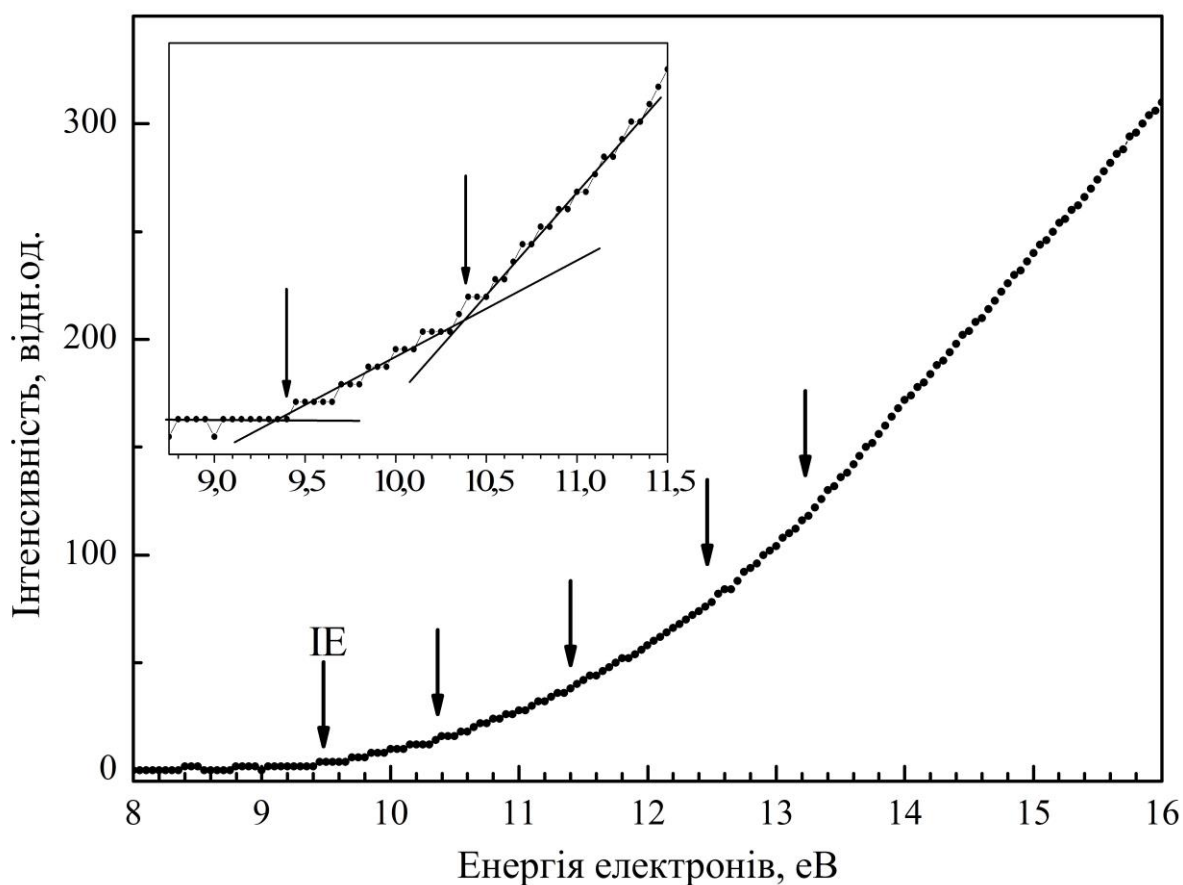


Рис. 4.1. Енергетична залежність повного ефективного перерізу утворення позитивних іонів в парах сірки. Вставка – лінійна апроксимація кривої у біляпороговій області енергій електронів [36].

## 4.2. Повний ефективний переріз утворення негативних іонів у парах сірки

На рис. 4.2 наведено енергетичну залежність повного ефективного перерізу утворення негативних іонів у парах сірки в діапазоні енергій електронів від 0 до 10 еВ при температурі випаровування сірки 330 К. Стабільність і повторюваність виміряного сигналу перевірялася проведенням контрольних вимірів. Крок сканування енергії електронів становив 0.05 еВ. Зазначимо, що для негативних іонів вимірний сигнал був менший, ніж для позитивних іонів. Тому для покращання статистики експериментальних даних струм електронного пучка збільшено до 200 нА, у зв'язку з чим моноенергетичність електронів становила 0.15-0.2 еВ. Це пов'язано з величиною ефективного перерізу утворення негативних іонів яка на два порядки менша порівняно з позитивними іонами [98]. На детектор іонів подавався позитивний потенціал. Для того щоби запобігти потраплянню електронів пучка на детектор іонів, перед ним встановлена спеціальна заземлена сітка з високою пропускнуою здатністю. Контрольні виміри показали, що в діапазоні енергій 0-10 еВ електронний струм на детекторі іонів відсутній.

Як бачимо з рис. 4.2, на енергетичній залежності наявні три чіткі максимуми при енергіях  $0.1 \pm 0.1$ ,  $3.5 \pm 0.3$  і  $7.1 \pm 0.3$  еВ. Перший вузький максимум в області енергії біля нуля має майже на два порядки більшу інтенсивність, ніж другий і третій. Крім цього енергетична ширина першого максимуму, що становить 0.15 еВ, практично збігається з розкидом електронів за енергією в пучку. Це є доказом резонансної природи походження цього максимуму, тобто він утворюється внаслідок резонансного захоплення електронів низької енергії атомами та молекулами сірки  $S_n$  ( $n = 1-8$ ), серед яких молекула  $S_8$  має найбільшу концентрацію при даній температурі. Зважаючи на складність складу пари досліджуваної речовини,

інтерпретація виявлених особливостей є важкою задачею. Однак у роботі [18] мас-спектрометричним методом у діапазоні енергій 0-11 еВ вивчалось утворення негативного іона атома сірки в процесі дисоціативного захоплення електрона молекулою  $S_2$ , а також утворення всіх негативних іонів у парах сірки при температурі її випаровування 388 К, яка близька до температури нашого експерименту. Було виявлено, що іони  $S^-$  ефективно утворюються за рахунок дисоціації молекули  $S_2$  при енергіях 2.4 і 4.55 еВ внаслідок захоплення електронів.

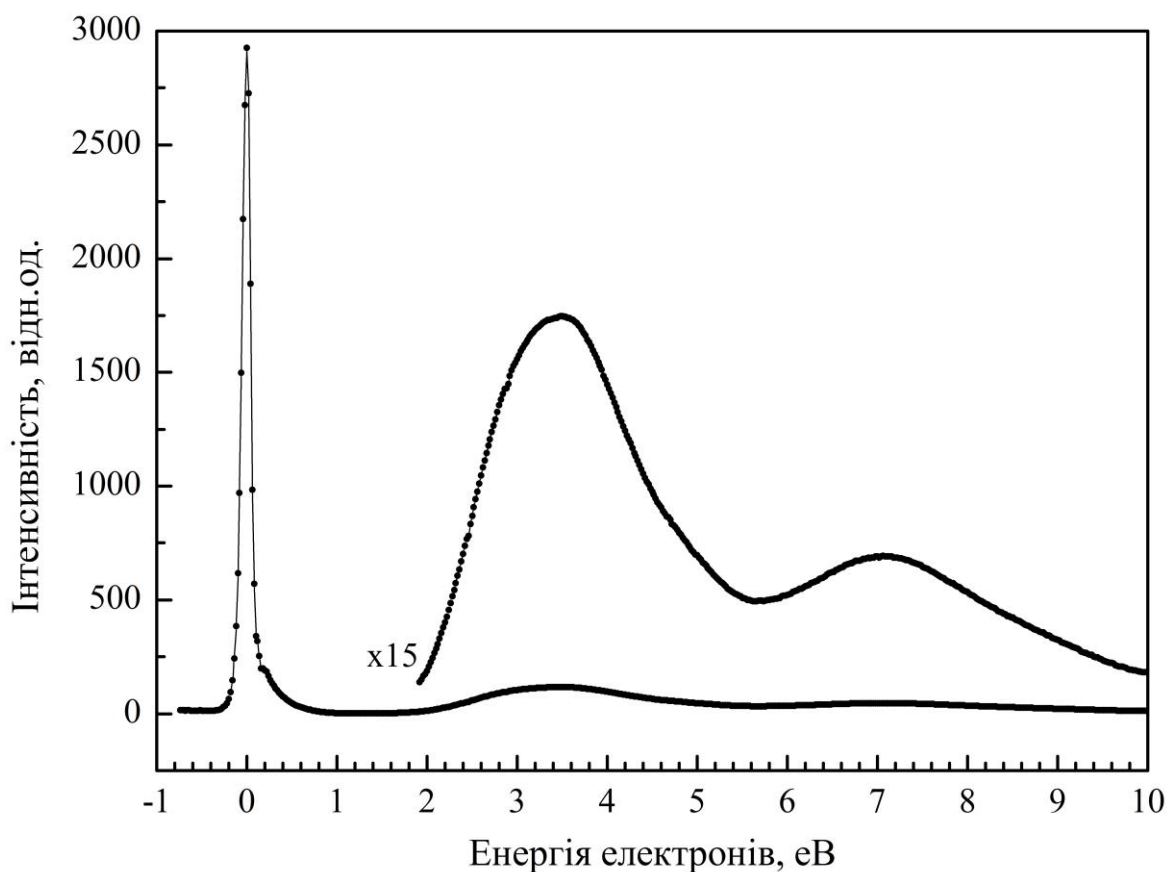


Рис. 4.2. Енергетична залежність повного ефективного перерізу утворення негативних іонів у парах сірки [36].

Вивчаючи кутовий розподіл утворених іонів  $S^-$ , автори роботи [18] показали, що іони, які з'являються при енергії 2.4 еВ, утворюються завдяки резонансу форми  $^4\Sigma_u^-$  стану молекули  $S_2^-$ , а іони, що з'являються при енергії

4.55 eV, – за рахунок резонансу Фешбаха  $^2\Pi_u$  стану. Що стосується утворення всіх негативних іонів у парах сірки, у цій роботі було виміряно енергетичну залежність перерізу утворення іонів  $S_n^-$  ( $n = 1-8$ ) для кожного  $n$ , які присутні у парах. Повний переріз утворення негативних іонів визначався як сума перерізів утворення окремих іонів сірки. Виявилось, що найбільший внесок у повний переріз утворення негативних іонів у парах сірки дають молекулярні іони  $S_2^-$  (13.2%),  $S_3^-$  (49.8%),  $S_4^-$  (24.3%) і  $S_5^-$  (7.8%). Слід зазначити, що наведені в роботі [18] енергетичні залежності перерізу утворення іонів  $S^-$  і  $S_3^-$  за формою і енергетичними положеннями особливостей схожі на повний переріз, виміряний нами (див. рис. 4.3). На основі результатів роботи [18] можна стверджувати, що у повний ефективний переріз утворення негативних іонів у парах сірки переважно дають внески вказані вище молекулярні іони сірки.

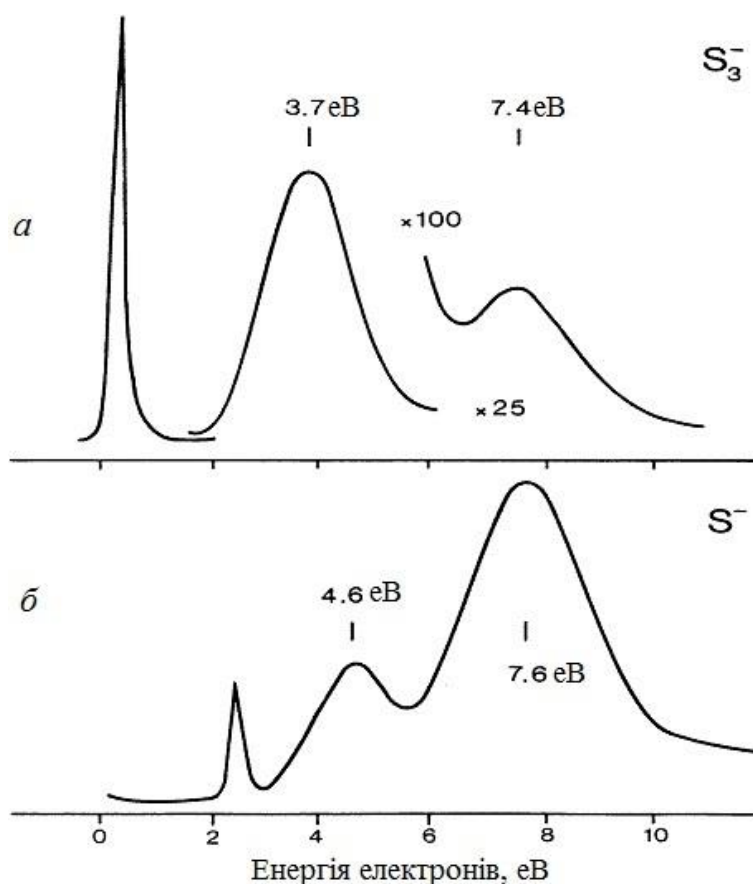


Рис. 4.3. Енергетична залежність перерізу утворення негативних іонів  $S_3^-$  (а) і  $S^-$  (б) [18].

### 4.3. Повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах селену

Розглянемо результати досліджень процесів утворення позитивних та негативних іонів у парах селену при взаємодії з електронами. Нагадаємо, що, як і у випадку сірки, до наших досліджень були відсутні експериментальні роботи, в яких вивчалися повні перерізи цих процесів для селену.

На рис. 4.4 наведено енергетичну залежність повного ефективного перерізу утворення позитивних іонів у парах селену в діапазоні енергій електронів від 7.5 до 16 еВ при температурі випаровування 400 К. При вимірах моноенергетичність електронів у пучку становила 0.10-0.15 еВ. Стабільність і повторюваність корисного сигналу перевірялася проведенням контрольних вимірів. Крок сканування енергії електронів становив 0.03 еВ.

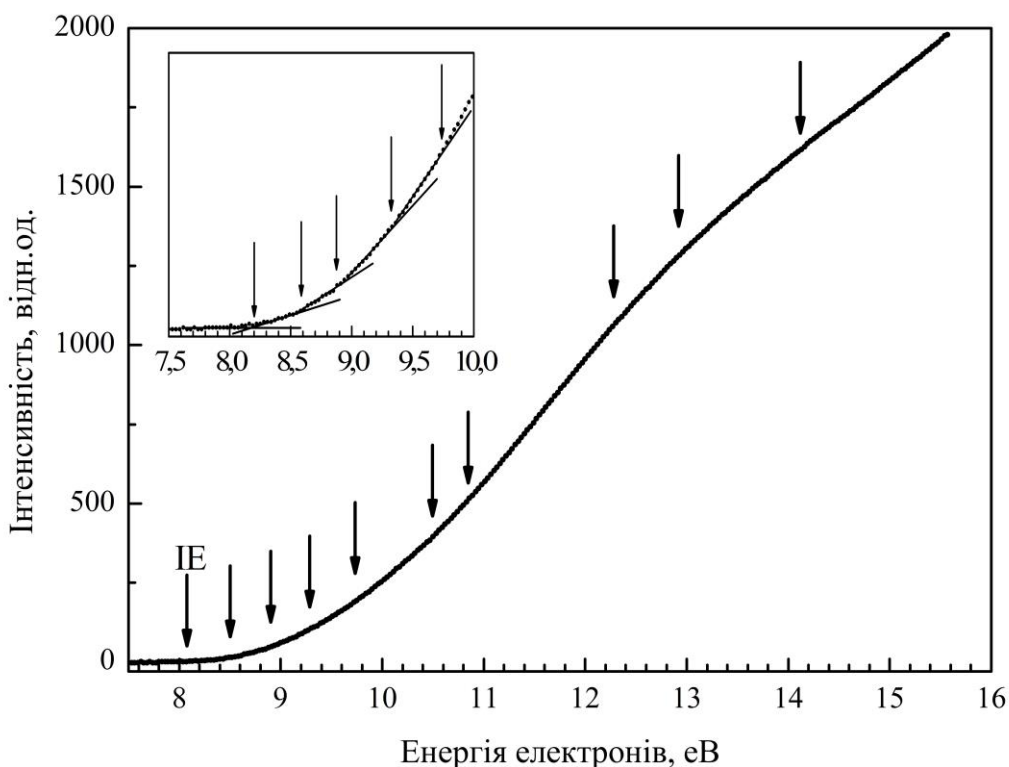


Рис. 4.4. Енергетична залежність повного ефективного перерізу утворення позитивних іонів в парах селену. Вставка – лінійна апроксимація в біляпороговій області енергій електронів [99].

Як бачимо з рис. 4.4, на відміну від сірки, енергетична залежність у випадку селену після порогу зростає стрімко до енергії 12 еВ, а потім спостерігається зменшення відносної інтенсивності виміряного сигналу. Поріг енергетичної залежності визначався методом лінійної апроксимації. Визначене значення порогу виявилось рівним  $8.2 \pm 0.1$  еВ. Це добре узгоджується з енергією появи  $\text{Se}_8^+$  [66]. Завдяки високій моноенергетичності електронного пучка і малому кроку сканування енергії іонізуючих електронів нам вдалося знайти у біляпороговій області ще чотири особливості у вигляді зломів при енергіях  $8.5 \pm 0.1$ ,  $8.9 \pm 0.1$ ,  $9.3 \pm 0.1$  і  $9.8 \pm 0.1$  еВ. Енергії цих особливостей були ідентифіковані як енергії появи  $\text{Se}_6^+$ ,  $\text{Se}_2^+$ ,  $\text{Se}_4^+/\text{Se}_3^+$  та  $\text{Se}^+$ , відповідно [66]. Енергії появи іонів  $\text{Se}^+$  та  $\text{Se}_2^+$  добре збігаються з тими, які були отримані в нашому мас-спектричному дослідженні. Однак у випадку  $\text{Se}_4^+$  і  $\text{Se}_3^+$  спостерігається розбіжність на 1 еВ (див. табл. 2.3). Це можна пояснити тим, що у мас-спектрометричному дослідженні найбільш ймовірно реєструвалися іони, утворені в результаті не прямої, а дисоціативної іонізації молекул селену з великим числом атомів. Вище біляпорогової області енергії електронів знайдено п'ять особливостей при енергіях  $10.5 \pm 0.1$ ,  $10.9 \pm 0.1$ ,  $12.2 \pm 0.1$ ,  $13.0 \pm 0.1$  і  $14.1 \pm 0.1$  еВ. При 10.5 і 10.9 еВ спостерігається зростання нахилу кривої, що свідчить про включення нових процесів іонізації, внаслідок яких збільшується кількість утворених іонів. Напевно, відбувається дисоціативна іонізація молекул селену  $\text{Se}_n$  ( $n = 3-8$ ) з утворенням іонів  $\text{Se}^+$  і  $\text{Se}_2^+$ . Щодо решти особливостей спостерігається спадання нахилу кривої, тобто зменшується кількість утворених іонів. Припускаємо, що це є результатом фрагментації іонів  $\text{Se}_2^+$ ,  $\text{Se}_4^+/\text{Se}_3^+$  і  $\text{Se}_6^+$ , які дають найбільший внесок у повний переріз утворення іонів.

#### 4.4. Повний ефективний переріз утворення негативних іонів у парах селену

На рис. 4.5 наведено енергетичну залежність повного ефективного перерізу утворення негативних іонів у парах селену в діапазоні енергій електронів від 0 до 8 еВ при температурі випаровування селену 430 К. Крок сканування енергії електронів становив 0.05 еВ. Моноенергетичність електронів становила 0.15-0.2 еВ при величині струму електронів 200 нА.

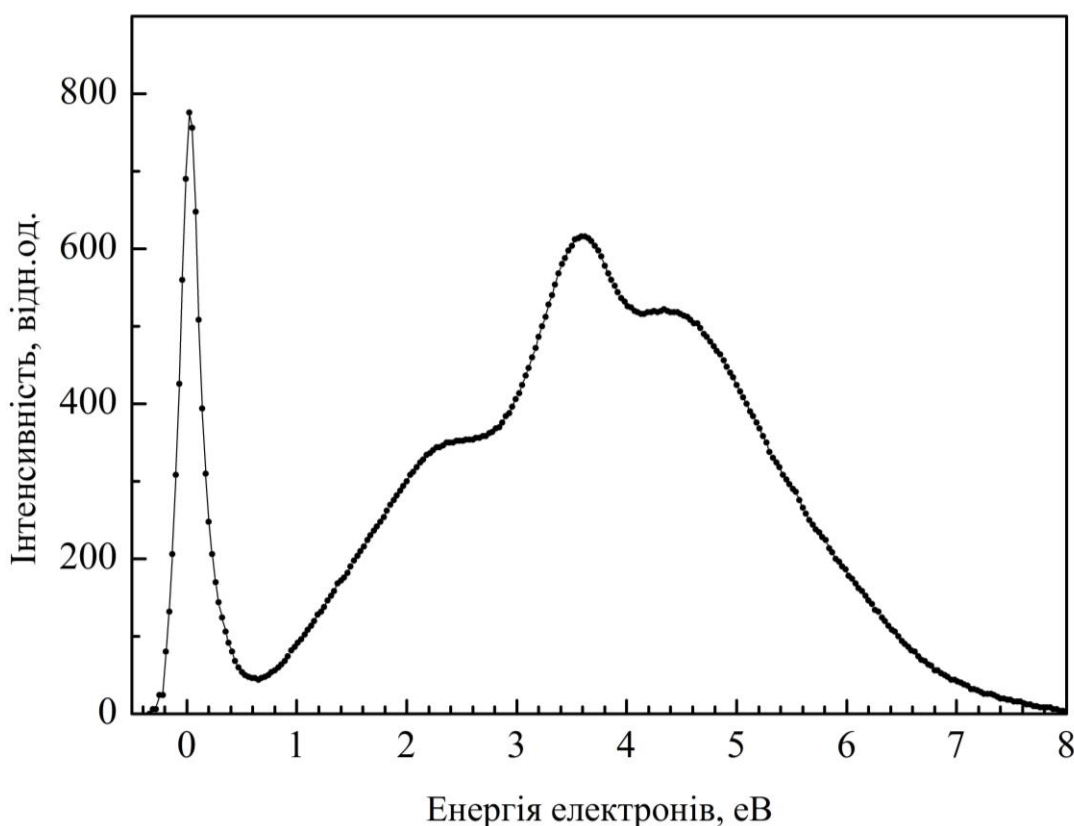


Рис. 4.5. Енергетична залежність повного ефективного перерізу утворення негативних іонів у парах селену [99].

Як бачимо з рис. 4.5, на вимірній кривій виявлено чотири особливості у формі максимумів при енергіях  $0.1 \pm 0.1$ ,  $2.1 \pm 0.3$ ,  $3.5 \pm 0.3$  і  $4.3 \pm 0.3$  еВ. Перший максимум, як і у випадку сірки, є вузьким і має найбільшу інтенсивність. На відміну від сірки, наступні максимуми мають такий же порядок

інтенсивності, що і перший максимум. Це свідчить про велику ймовірність утворення негативних іонів при більш високих енергіях. Щодо селену відсутні наукові роботи, в яких вивчалось б утворення негативних іонів селену в його парах електронним ударом. Однак у роботі [100] досліджували мас-спектри негативних іонів парів селену методом лазерної абляції. У вимірних мас-спектрах проявляються як атомарні, так і молекулярні іони селену  $Se_n^-$  ( $n = 1-5$ ).

Таким чином, ми можемо стверджувати, що, як і у випадку сірки, при енергіях електронів 0, 3.5 і 4.3 еВ головним чином утворюються молекулярні іони селену  $Se_n^-$  ( $n = 2-5$ ), а при енергії 2.1 еВ найбільш ймовірно утворюються атомарні іони селену в результаті дисоціативного захоплення електронів молекулами  $Se_2$ .

## Висновки до розділу 4

1. Вперше виміряно повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах сірки електронним ударом у діапазоні енергій від 8 до 16 еВ. Визначено поріг іонізації сірки ( $9.5 \pm 0.1$  еВ), що відповідає енергії появи молекулярного іона  $S_2^+$ . На енергетичній залежності в біляпороговій області енергій електронів ідентифіковано енергію появи атомарного іона  $S^+$ .

2. Вперше виміряно повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах селену електронним ударом у діапазоні енергій від 7.5 до 16 еВ. Визначено поріг іонізації селену ( $8.2 \pm 0.1$  еВ), що відповідає енергії появи молекулярного іона  $Se_8^+$ . На енергетичній залежності в біляпороговій області енергій електронів визначено енергії появи молекулярних іонів  $Se_6^+$ ,  $Se_2^+$ ,  $Se_4^+/Se_3^+$  та атомарного іона  $Se^+$ .

3. Вперше виміряно повний ефективний переріз утворення негативних іонів в парах сірки і селену при взаємодії з електронами в діапазоні енергій електронів 0-10 еВ. Виявлено, що в дослідженій області енергій має місце резонансне захоплення електронів компонентами парів сірки і селену. Показано, що процес захоплення електронів відбувається найефективніше при енергіях електронів, близьких до нульових, де повний ефективний переріз утворення негативних іонів набуває максимального значення.

## ВИСНОВКИ

Ця дисертаційна робота присвячена експериментальному дослідженню складу сірки і селену у газовій фазі, утворенню позитивних та негативних іонів у їх парах, а також їх збудженню. До основних результатів та висновків роботи можна віднести такі:

1. Вперше проведено комплексні дослідження елементарних процесів зіткнень електронів з сіркою і селеном у газовій фазі методами мас-спектрометрії, фотонної та електронної спектроскопії.

2. Ретельний аналіз вимірних мас-спектрів сірки і селену при температурах 380 і 470 К, відповідно, дав можливість встановити, що в процесі випаровування утворюються як атоми, так і молекули речовин, що досліджувалися. Отримані нами температурні залежності вказують на складний характер утворення атомарних та молекулярних іонів сірки і селену, співвідношення яких в мас-спектрах суттєво змінюється від температури. Встановлено, що процеси фрагментації і дисоціативної іонізації мають велике значення при взаємодії електронів з молекулами сірки і селену.

3. На основі вимірних енергетичних залежностей ефективних перерізів утворення позитивних атомарних та молекулярних іонів сірки і селену з використанням спеціальної методики визначені енергії їх появи. Встановлено, що енергетичні залежності ефективного перерізу утворення іонів сірки і селену мають немонотонну поведінку, яка зумовлена включенням нових каналів реакції з ростом енергії іонізуючих електронів.

4. Вперше експериментально досліджено енергетичну залежність ефективного перерізу утворення двозарядного іона  $\text{Se}^{++}$  у парах селену при зіткненні з електронами та визначено його енергію появи, що становить  $21.2 \pm 0.2$  eV.

5. Вперше досліджено спектри оптичного випромінювання парів сірки в діапазоні 270-550 нм при їх збудженні моноенергетичними електронами

фіксованих енергій 8, 20 і 50 еВ. Виявлено, що при енергії електронів 8 еВ ефективно збуджуються електронно-коливні рівні  $B^3\Sigma_u^-$  стану молекули  $S_2$ , а при енергії 50 еВ має місце збудження енергетичних рівнів  $S$  та  $S^+$ . У спектрах знайдено та ідентифіковано дві спектральні лінії  $S$  та 26 спектральних ліній  $S^+$ .

6. Вперше досліджені спектри оптичного випромінювання парів селену в діапазоні 200-590 нм при їх збудженні моноенергетичними електронами фіксованих енергій 20, 30 і 50 еВ. Показано, що при енергії електронів 20 еВ в основному збуджуються електронно-коливні рівні стану  $B^3\Sigma_u^-$  молекули  $Se_2$ , а при енергії 50 еВ збуджуються енергетичні рівні  $Se$  та  $Se^+$ . У спектрах знайдено та ідентифіковано 4 спектральні лінії  $Se$  та 9 спектральних ліній  $Se^+$ .

7. Ретельний аналіз оптичних функцій збудження спектральних ліній атомів сірки і селену дав змогу однозначно встановити, що атоми досліджуваних речовин утворюються в збудженому стані у процесі дисоціативного збудження молекул  $S_2$  і  $Se_2$ .

8. Вперше виміряно повний ефективний переріз утворення позитивних іонів у парах сірки і селену при взаємодії з електронами в діапазоні енергій від порогу до 16 еВ. Визначено пороги іонізації сірки ( $9.5\pm 0.1$  еВ) та селену ( $8.2\pm 0.1$  еВ), які відповідають енергіям появи  $S_2^+$  і  $Se_8^+$ , відповідно.

9. Вперше виміряно повний ефективний переріз утворення негативних іонів у парах сірки і селену при взаємодії з електронами в діапазоні енергій 0-10 еВ. Виявлено, що в дослідженій області енергії має місце резонансне захоплення електронів компонентами парів сірки і селену. Показано, що процес захоплення електронів відбувається найефективніше при енергіях електронів, близьких до нульових, де повний ефективний переріз утворення негативних іонів сягає максимального значення.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Massey H.S.W. *Electronic and Ionic Impact Phenomena V. 1* / H.S.W. Massey, E.H.S. Burhop. – Oxford University Press, 1969. – 664 p.
2. Meyer B. *Elemental sulfur* / B. Meyer // *Chem. Rev.* – 1976. – V. 76, №. 3. – P. 367–388.
3. Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics* / David R. Lide. – CRC Press, 2004. – 2475 p.
4. Mompean F.J. *Chemical Thermodynamics of Selenium* / F.J. Mompean, J. Perrone. – Elsevier, Amsterdam, 2005. – 851 p.
5. Teo B.K. *A Perspective on the Science of Clusters* / B.K. Teo // *J. Clust. Sci.* – 2014. – V. 25. – P. 5–28.
6. Kawazoe Y. *Clusters and Nanomaterials* / Y. Kawazoe, T. Kondow, K. Ohno. – Springer-Verlag, 2002. – 345 p.
7. Braune H. *Die Dissoziation des Schwefeldampfes II* / H. Braune, E. Steinbacher // *Z. Naturforsch.* – 1952. – V. 7a. – P. 486–493.
8. Peter S. *Über die Bildung des unlöslichen Schwefels aus der Dampfphase und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung im Schwefeldampf* / S. Peter // *Z. Elektrochem.* – 1953. – V. 57, Issue 4. – P. 289–293.
9. Berkovitz J. *Equilibrium Composition of Sulfur Vapor* / J. Berkovitz, J.R. Marquart // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 39. – P. 275–283.
10. Berkowitz J. *Photoionization of High Temperature Vapors. II. Sulfur Molecular Species* / J. Berkowitz, C. Lifshitz // *J. Chem. Phys.* – 1968. – V. 48. – P. 4346–4350.
11. Rosinger W. *Electron Impact Induced Excitation Processes Involving the Sulfur Clusters S<sub>2</sub> to S<sub>8</sub>* / W. Rosinger, M. Grade, W. Hirschwald // *Phys. Chem.* – 1983. – V. 87. – P. 536–542.
12. Berkowitz J. *Equilibrium Composition of Selenium Vapor; the*

- Thermodynamics of the Vaporization of HgSe, CdSe, and SrSe / J. Berkowitz, W.A. Chupka // *J. Chem. Phys.* – 1966. – V. 45. – P. 4289–4294.
13. Fujisaki H. Mass spectrometric study of subliming selenium / H. Fujisaki, J.B. Westmore, A.W. Tickner // *Can. J. Chem.* – 1966. – V. 44. – P. 3063–3071.
  14. Rau H. Vapour composition and critical constants of selenium / H. Rau // *J Chem. Thermodyn.* – 1974. – V. 6. – P. 525–535.
  15. Tribollet B. Experimental studies on selenium cluster structures / B. Tribollet, A. Benamar, D. Rayane, P. Melinon, M. Broyer // *Z. Phys. D* – 1993. – V. 26. – P. 352–354.
  16. Bréchnignac C. Photothermodissociation of selenium clusters / C. Bréchnignac, Ph. Cahuzac, N. Kébaili, J. Leygnier // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – P. 10197–10203.
  17. Viswanathan R. Vaporization studies on elemental tellurium and selenium by Knudsen effusion mass spectrometry / R. Viswanathan, R. Balasubramanian, D. Darwin Albert Raj, M. Sai Baba, T.S. Lakshmi Narasimhan // *J. Alloy Compd.* – 2014. – V. 603. – P. 75–85.
  18. Le Coat Y. Negative ion formation by electron attachment in S<sub>2</sub> and in the sulphur vapour / Y. Le Coat, L. Bouby, J.P. Guillotin, J.P. Ziesel // *J. Phys. B.* – 1996. – V. 29. – P. 545–553.
  19. Snodgrass J.T. Photoelectron spectroscopy of selenium- and tellurium-containing negative ions: SeO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Se<sub>2</sub><sup>-</sup>, and Te<sub>2</sub><sup>-</sup> / J.T. Snodgrass, J.V. Coe, K.M. McHugh, C.B. Freidhoff, K.H. Bowen // *J. Phys. Chem.* – 1989. – V. 93. – P. 1249–1254.
  20. Hearley A.K. Mass spectrometric identification of singly-charged anionic and cationic sulfur, selenium, tellurium and phosphorus species produced by laser ablation / A.K. Hearley, B.F.G. Johnson, J.S. McIndoe, D.G. Tuck // *Inorg. Chim. Acta* – 2002. – V. 334. – P. 105–112.
  21. Brotton S.J. Electron-impact dissociative excitation of S<sub>2</sub> / S.J. Brotton,

- J.W. McConkey // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2011. – V. 44. – P. 2152021–8.
22. Brotton S.J. Dissociative excitation and fragmentation of  $S_8$  by electron impact / S.J. Brotton, J.W. McConkey // *J. Chem. Phys.* – 2011. – V. 134 – P. 204301–9.
23. Peterson D.A. Sulfur discharges and spectra / D.A. Peterson, L.A. Shlie. // *J. Chem. Phys.* – 1980. – V. 73. – P. 1551–1566.
24. Smirnov Yu.M. Dissociative Excitation of Selenium Atoms in Collisions of Electrons with  $Se_2$  Molecules / Yu.M. Smirnov // *High Temperature* – 2006. – V. 44, № 5. – P. 656–664.
25. Smirnov Yu.M. Formation of Singly Charged Selenium Ions in  $e-Se_2$  Collisions / Yu.M. Smirnov // *Opt. Spectrosc.* – 2006. – V. 100. – P. 728–736.
26. Saha H.P. Ab initio calculation for low-energy elastic scattering of electrons from sulfur atoms / H.P. Saha, Dong Lin // *Phys. Rev. A.* – 1997. – V. 56, № 3. – P. 1897–1903.
27. Garrett B.C. Electronic excitation and dissociation of  $O_2$  and  $S_2$  by electron impact / B.C. Garrett, L.T. Redmon, C.W. McCurdy, M.J. Redmon // *Phys. Rev. A.* – 1985. – V. 32, № 6. – P. 3366–3375.
28. Peterson K.A. An ab initio study of the low-lying electronic states of  $S_3$  / K.A. Peterson, J.R. Lyons, J.S. Francisco // *J. Chem. Phys.* – 2006. – V. 125. – P. 0843141–8.
29. Bing Y. Electron impact excitation of tetrasulfur  $S_4$  molecule / Yan Bing, Pan Shou-Fu, Yu Jun-Hua // *Chin. Phys.* – 2007 – V. 16, № 7. – P. 1956–1959.
30. Palma A.A. Electronic energy levels of the  $S_8$  molecule / A.A. Palma, N.V. Cohaon // *Revista Mexicana de Física* – 1970. – V. 19. – P. 15–22.
31. Rao P.S. Potential energy curves and dissociation energy of the diatomic selenium molecule / P.S. Rao, R. R. Reddy, T.V.R. Rao // *Acta Physica Hungarica* – 1984. – V. 56. – P. 3–8.

32. Bing Y.  $B^3\Sigma_u-X^3\Sigma_g$  – transition in selenium dimer: ab initio multireference configuration interaction calculations / Yan Bing, Liu Li-Li, Wei Chang-Li, Guo Jing, Zhang Yu-Juan // *Chin. Phys. B* – 2011. – V 20, № 4. – P. 043101.
33. Li Z.Q. Electronic states and stability of selenium clusters / Z.Q. Li, J.Z. Yu, K. Ohno, B.L. Gu, R. Czajka, A. Kasuya, Y. Nishina, Y. Kawazoe // *Phys. Rev. B* – 1995. – V. 52, № 3. – P. 1524–1527.
34. Маркуш П.П. Іонізація парів селену повільними електронами / П.П. Маркуш // *Науковий вісник УжНУ* – 2013. – № 34. – С. 149–153.
35. Маркуш П.П. Спектри постійних залишкових енергій електронів при їх взаємодії з сіркою у газовій фазі / П.П. Маркуш // *Науковий вісник УжНУ* – 2012. – № 32. – С. 24–29.
36. Завилопуло А.Н. Ионизация и диссоциативная ионизация серы в газовой фазе электронным ударом / А.Н. Завилопуло, П.П. Маркуш, О.Б. Шпеник, М.И. Микита // *ЖТФ*. – 2014. – Т. 84, Вып. 7. – С. 8–14.
37. Erdevdy M. Excitation of the gas-phase selenium by electron impact / M. Erdevdy, P. Markush, O. Shpenik, V. Zvenihorodsky // *Eur. Phys. J. D* – 2015. – V. 69, 17. – P. 1–3.
38. Эрдевди Н.М. Возбуждение паров серы электронным ударом / Н.М. Эрдевди, О.Б. Шпеник, П.П. Маркуш // *ЖПС*. – 2015. – Т. 82, № 1. – С. 22–28.
39. Эрдевди Н.М. Возбуждение паров селена электронным ударом / Н.М. Эрдевди, О.Б. Шпеник, П.П. Маркуш // *Опт. и спектр.* – 2015. – Т. 119, № 5. – С. 776–82.
40. Шпеник О.Б. Електронне збудження та іонізація парів сірки, селену, телуру / О.Б. Шпеник, М.М. Ердевді, П.П. Маркуш, Є.Е. Контрош, І.В. Чернишова // *Укр. фіз. журн.* – 2015. – Т. 60, № 3. – С. 217–224.
41. Vestal M.L. Methods of Ion Generation / M.L. Vestal // *Chem. Rev.* – 2001. – V. 101. – P. 361–375.

42. Griffiths J. A Brief History of Mass Spectrometry / J. Griffiths // *Anal. Chem.* – 2008. – V. 80, № 15. – P. 5678–5683.
43. Завилопуло А.Н. Ионизация молекулы глицерина электронным ударом / А.Н. Завилопуло, О.Б. Шпенник, П.П. Маркуш, Е.Э. Контрош // *Письма в ЖТФ* – 2014. – Т. 40, Вып. 19. – С. 1–10.
44. Chernyshova I. Electron impact ionization of the gas-phase sorbitol / I. Chernyshova, P. Markush, A. Zaviropulo, O. Shpenik // *Eur. Phys. J. D* – 2015. – V. 69. – P. 1–7.
45. Монопольный масс-спектрометр МХ-7304А. Описание и Инструкция по эксплуатации / Сумы: SELMI. – 2002.
46. Stano M. Electron impact ionization of CH<sub>4</sub>: ionization energies and the temperature effects / M. Stano, S. Matejcik, J.D. Skalny, T.D. Maerk // *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* – 2003. – V. 36. – P. 261–271.
47. Hanel G. Isotope effects in the electron impact ionization of H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O, and C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> near threshold / G. Hanel, B. Gstir, T. Fiegele // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 116. – P. 2456–2463.
48. Margreiter D. Electron Impact Ionization Cross Sections of Molecules / D. Margreiter, H. Deutsch, M. Schmidt, T.D. Märk // *Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc.* – 1990. – V.100, № 1. – P. 157–176.
49. Слободенюк Г. М. Квадрупольные масс-спектрометры / Слободенюк Г.М. – М.: Атомиздат, 1971. – 222 с.
50. Касандрова О.Н. Обработка результатов наблюдений / О.Н. Касандрова, В.В. Лебедев. – Москва: Наука, 1970. – 109 с.
51. Фриш С.З. Оптические спектры атомов / С.З. Фриш. – М., Л.: Ф.М., 1963. – 640 с.
52. Reinert F. Photoemission spectroscopy – from early days to recent applications / F. Reinert, S. Hüfner // *New J. Phys.* – 2005. – V. 7. – P. 1–34.
53. Скубенич В.В. Возбуждение двухатомных молекул при столкновениях с

- моноэнергетическими электронами / В.В. Скубенич, И.П. Запесочный // Химия высоких энергий – 1975. – Т. 9, № 5. – С. 387–395.
54. Завілопуло А.М. Метастабільні атоми і молекули / А.М. Завілопуло, Є.Ю. Ремета, О.В. Снігурський, О.Б. Шпенник. – Львів: Євросвіт, 2001. – 440 с.
55. Märk T.D. Electron Impact Ionization / T.D. Märk, G.H. Dunn. – Vienna: Springer, 1985. – 375 p.
56. Romanyuk M.I. Crossed-field (trochoidal) electron monochromators and their optimization / M.I. Romanyuk and O.B. Shpenik // Meas. Sci. Technol. 1994. – V. 5. – P. 239–46.
57. Rosinger W. Detection of ion states of  $S_2$  to  $S_8$  by electron impact / W. Rosinger, M. Grade, W. Hirschwald // Int. J Mass Spectrom. Ion. Phys. – 1983. – V. 47. – P. 239–242.
58. OriginPro 7.5 SR1 [електронний ресурс]: <http://www.OriginLab.com>.
59. Margreiter D. Electron Impact Ionization Cross Sections of Molecules / D. Margreiter, H. Deutsch, M. Schmidt, T.D. Märk. – Int. J. Mass Spectr. Ion. Proc. – 1990. – V. 100, № 1. – P. 157–176.
60. Gross J. Mass Spectrometry: A textbook 2nd edition / J. Gross. – Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2011. – 753 p.
61. Dudek G. The Mass Spectrum of Sulfur / G. Dudek, E.P. Dudek // J. Chem. Educ. – 1969. – V. 66, № 4. – P. 304–306.
62. Bradt P. Mass spectrum of sulfur vapor / P. Bradt, F.L. Mohler, V.H. Dibeler // J. Res. Natl. Bur. Stand. – 1956. – V. 57, № 4. – P. 223–225.
63. NIST Standard Reference Database. (<http://www.webbook.nist.gov>).
64. Hertel I.V. An atomic beam oven with very low associated magnetic field / I.V. Hertel, K.J. Ross // Journal of Physics E: Scientific Instruments –1968. – V. 1. – P. 1245–1246.
65. Demesh Sh. Appearance Energies of  $S_k^+$  Ions from  $S_n$  Molecules Studied Ab

- Initio / Sh.Sh. Demesh, E.Yu. Remeta // Abstract of contributed papers – XLIC 3rd General meeting – Debrecen, Hungary. – 2015. – P. 33.
66. Kooser K. Size selective spectroscopy of Se microclusters / K. Kooser, D.T. Ha, E. Itälä, J. Laksman, S. Urpelainen, E. Kukk // The Journal of Chemical Physics – 2012. – V. 137. – P. 044304–9.
67. Yamdagni R. Mass Spectrometric and Torsion Effusion Studies of the Evaporation of Liquid Selenium / R. Yamdagni, R.F. Porter // J. Electrochem. Soc. – 1968. – V. 115. – P. 601–604.
68. Zavilopulo A. Study of selenium molecular beam by electron impact / A. Zavilopulo, O. Shpenik, P. Markush, O. Pylypchynets // Abstracts of Contributed Papers. – 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons. – Frankfurt, Germany. – 2016. – P. 324.
69. Завилопуло А.М. Мас-спектроскопічне вивчення сірки і селену у газовій фазі електронним ударом / А.М. Завилопуло, П.П. Маркуш, О.Б. Шпенник, // В зб.: Програма і тези доповідей Конференції молодих учених та аспірантів “ІЕФ-2017”. – Ужгород. – 2017. – С. 105–106.
70. Шимони К. Физическая электроника / К. Шимони. – М. Энергия, 1977. – 608 с.
71. Berman P.R. Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics / P.R. Berman, C.C. Lin. – Academic Press, 2005. – 411 p.
72. Ердевди Н.М. Прецизионные измерения оптических функций возбуждения атомов кадмия / Н.М. Ердевди, О.Б. Шпенник, В.С. Вукстич // Опт. и спектр. – 2004. – Т. 97, № 2. – С. 1 – 8.
73. Kaufman V. Wavelengths and Energy Level Classification for the Spectra of Sulfur ( $S_I$  through  $S_{XVI}$ ) / V. Kaufman, W.C. Martin // J. Phys. Chem. Ref. Data – 1993. – V. 22, № 2. – P. 279–375.
74. Brotton S.J. Dissociative excitation and fragmentation of  $S_8$  by electron impact / S.J. Brotton, J.W. McConkey // J. Chem. Phys. – 2011. – V. 134, Iss. 20. –

- P. 204301–9.
75. Скубенич В.В. Сечение возбуждения уровней окиси углерода столкновениями электронов / В.В. Скубенич // *Опт. и спектр.* – 1967. – Т. 23. – С. 990–991.
76. Motomichi T. Electron impact excitations of S<sub>2</sub> molecules / T. Motomichi // *Chem. Phys. Lett.* – V. 453, Iss. 4–6. – P. 145–149.
77. Johnston C.W. An improved LTE model of a high pressure sulfur discharge / C.W. Johnston, H.W.P. van der Heijden, A. Hartgers, K. Garloff, J. van Dijk, J.J. A. M. van der Mullen // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2004. – V. 37. – P. 211–220.
78. Girardeau-Montaut J.P. Optically pumped superfluorescence S<sub>2</sub> molecular laser / J.P. Girardeau-Montaut, G. Moreau // *Appl. Phys. Lett.* – 1980. – V. 36. – P. 509–511.
79. Berkowitz J. Photoionization of High Temperature Vapors. VI. S<sub>2</sub>, Se<sub>2</sub>, and Te<sub>2</sub> / J. Berkowitz, W.A. Chupka // *J. Chem. Phys.* – 1969. – V. 50. – P. 4245–4250.
80. Frederix P.W.J.M. Photodissociation imaging of diatomic sulfur (S<sub>2</sub>) / P.W.J.M. Frederix, C.H. Yang, G.C. Groenenboom, D.H. Parker, K. Alnama, C.M. Western, A.J. Orr-Ewing // *J. Phys. Chem.* – 2009. – A. 113. – P. 14995–15005.
81. Erdevdy M. Excitation of sulphur by slow electrons / M. Erdevdy, O. Shpenik, P. Markush, V. Zvenihorodsky // *Abstracts of Contributed Papers.* – 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. – Bratislava, Slovakia. – 2014. – P. 79–80.
82. Ruedy J. E. The Arc Spectrum of Selenium / J. E. Ruedy, R.C. Gibbs // *Phys. Rev.* – 1934. – V. 46. – P. 880–888.
83. Martin D.C. Analysis of the Spectrum of Se II / D.C. Martin // *Phys. Rev.* – 1935. – V. 48. – P. 938–944.
84. Erdevdy M. Excitation of selenium in gas-phase by electron impact /

- M. Erdevdy, O. Shpenik, P. Markush, V. Zvenihorodsky // Abstracts of Contributed Papers. – 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. – Bratislava, Slovakia. – 2014. – P. 77–78.
85. Smoes S. Determination by the mass spectrometric knudsen cell method of the dissociation energies of the group IB chalcogenides / S. Smoes, F. Mandy, A. Vander Auwera-Mahieu, J. Drowart // Bull. Soc. Chim. – 1972. – V. 81. – P. 45–56.
86. Gross J. Mass Spectrometry: A textbook 2nd edition / J. Gross. – Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2011. – 753 p.
87. Märk T.D. Fundamental Aspects of Electron Impact Ionization / T.D. Märk // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. – 1982. – V. 45. – P. 125–145.
88. Langmuir I. Collision between Electrons and Gas Molecules / I. Langmuir, H.A. Jones // Phys. Rev. – 1928. – V. 31. – P. 357–404.
89. Beynon J.H. Gas Phase Ion Chemistry / J.H. Beynon, J.R. Gilbert. – Academic Press: New York, 1979. – 346 p.
90. Schulz G.J. Resonances in Electron Impact on Diatomic Molecules / G.J. Schulz // Rev. Mod. Phys. – 1973. – V. 45, № 3. – P. 423–486.
91. Franck J. Bemerkungen über angeregte Atome / J. Franck, W. Grotrian // Z. Phys. – 1921. – V. 4. – P. 89–99.
92. Feshbach H. A unified theory of nuclear reactions. II / H. Feshbach // Ann. Phys. – 1962. – V. 19, Iss. 2. – P. 287–313.
93. Taylor H.S. Qualitative Aspects of Resonances in Electron-Atom and Electron-Molecule Scattering, Excitation, and Reactions / H.S Taylor, G.V. Nazarov, A. Golebiewski // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 45. – P. 2872.
94. Kim S.J. The rotational structure of the B–X system of sulfur dimers in the spectra of Comet Hyakutake / S.J. Kim, M.F. A'Hearn, D.D Wellnitz, R. Meier, Y.S. Lee // Icarus – 2003. – V. 166. – P. 157–166.

95. Ahrens L.H. Spectrochemical Analysis, 2nd Edn./ L.H. Ahrens, S.R. Taylor. – Pergamon Press, Oxford, 1961. – 93 p.
96. L. St-Onge On the formation and loss of S<sub>2</sub> molecules in a reactive ion etching reactor operating with SF<sub>6</sub> / L. St-Onge, N. Sadeghi, J.P. Booth, J. Margot, C. Barbeau // J. Appt. Phys. – 1995. – V. 78. – P. 6957–6966.
97. Powell H.T. Photodissociation lasers using forbidden transitions of selenium atoms / H.T. Powell, J.J. Ewing // Appl. Phys. Lett. 1978. V. 33. – P. 165–167.
98. Shafranyosh I.I. Absolute cross sections of positive- and negative-ion production in electron collision with cytosine molecules / I.I. Shafranyosh, M.I. Sukhoviya, M.I. Shafranyosh // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys – 2006. – V. 39. – P. 4155–4162.
99. Markush P.P. Positive and negative ion formation in the selenium vapor by electron impact / P.P. Markush, I.V. Chernyshova, J.E. Kontros, O.B. Shpenik // Abstract of contributed papers. – XXVII Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions. – Lanzhou, China. – 2013. – P. 18564.
100. Hearley A.K. Mass spectrometric identification of singly-charged anionic and cationic sulfur, selenium, tellurium and phosphorus species produced by laser ablation / A.K. Hearley, B.F.G. Johnson, J.S. McIndoe, D.G. Tuck // Inorganica Chimica Acta – 2002. – V. 334. – P. 105–112.

## Додаток А

**СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ  
ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Маркуш П.П. Іонізація парів селену повільними електронами / П.П. Маркуш // Науковий вісник УжНУ – 2013. – № 34. – С. 149–153.
2. Маркуш П.П. Спектри постійних залишкових енергій електронів при їх взаємодії з сіркою у газовій фазі / П.П. Маркуш // Науковий вісник УжНУ – 2012. – № 32. – С. 24–29.
3. Завилопуло А.Н. Ионизация и диссоциативная ионизация серы в газовой фазе электронным ударом / А.Н. Завилопуло, П.П. Маркуш, О.Б. Шпеник, М.И. Микита // ЖТФ. – 2014. – Т. 84, Вып. 7. – С. 8–14.
4. Erdevdy M. Excitation of the gas-phase selenium by electron impact / M. Erdevdy, P. Markush, O. Shpenik, V. Zvenihorodsky. Eur. Phys. J. D – 2015. – V. 69, 17. – P. 1–3.
5. Эрдевди Н.М. Возбуждение паров серы электронным ударом / Н.М. Эрдевди, О.Б. Шпеник, П.П. Маркуш // ЖПС. – 2015. – Т. 82, № 1. – С. 22–28.
6. Эрдевди Н.М. Возбуждение паров селена электронным ударом / Н.М. Эрдевди, О.Б. Шпеник, П.П. Маркуш // Опт. и спектр. – 2015. – Т. 119, № 5. – С. 776–82.
7. Шпеник О.Б. Електронне збудження та іонізація парів сірки, селену, телуру / О.Б. Шпеник, М.М. Ердевді, П.П. Маркуш, Є.Е. Контрош, І.В. Чернишова // Укр. фіз. журн. – 2015. – Т. 60, № 3. – С. 217–224.
8. Маркуш П.П. Утворення позитивних і негативних іонів при взаємодії парів сірки з моноенергетичними електронами / П.П. Маркуш, І.В. Чернишова, Є.Е. Контрош, О.Б. Шпеник // В зб.: Програма і тези доповідей Міжнародної конференції “Новітні напрями в атомній фізиці та

- спектроскопії” (до 90-річчя від дня народження проф. І.П. Запісочного і 20-річчя створення ІЕФ). – Ужгород.– 2012. – С. 56.
9. Маркуш П.П. Спектри постійних залишкових енергій електронів при їх взаємодії з сіркою у газовій фазі / П.П. Маркуш, І.В. Чернишова, Є.Е. Контрош, О.Б. Шпенік // В зб.: Програма і тези доповідей Міжнародної конференції “Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії” (до 90-річчя від дня народження проф. І.П. Запісочного і 20-річчя створення ІЕФ). – Ужгород.– 2012. – С. 68.
  10. Маркуш П.П. Іонізація селену повільними електронами у газовій фазі / П.П. Маркуш // В зб.: Програма і тези доповідей Конференції молодих учених та аспірантів “ІЕФ-2013”. – Ужгород. – 2013. – С. 59.
  11. Markush P.P. Positive and negative ion formation in the selenium vapor by electron impact / P.P. Markush, I.V. Chernyshova, J.E. Kontros, O.B. Shpenik // Abstract of contributed papers. – XXVII Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions. – Lanzhou, China. – 2013. – P. 18564.
  12. Erdevdy M. Excitation of selenium in gas-phase by electron impact / M. Erdevdy, O. Shpenik, P. Markush, V. Zvenihorodsky // Abstracts of Contributed Papers. – 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. – Bratislava, Slovakia. – 2014. – P. 77–78.
  13. Erdevdy M. Excitation of sulphur by slow electrons / M. Erdevdy, O. Shpenik, P. Markush, V. Zvenihorodsky // Abstracts of Contributed Papers. – 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. – Bratislava, Slovakia. – 2014. – P. 79–80.
  14. Zaviropulo A. Study of selenium molecular beam by electron impact / A. Zaviropulo, O. Shpenik, P. Markush, O. Pylypchynets // Abstracts of Contributed Papers. – 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons. – Frankfurt, Germany. – 2016. – P. 327.
  15. Маркуш П.П. Мас-спектроскопічне вивчення сірки і селену у газовій фазі

електронним ударом / П.П. Маркуш, О.Б. Шпенник, А.М. Завилопуло // В зб.: Програма і тези доповідей Конференції молодих учених і аспірантів “ІЕФ-2017”. – Ужгород. – 2017. – С. 105–106.

### **АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

1. Маркуш П.П. Утворення позитивних і негативних іонів при взаємодії парів сірки з моноенергетичними електронами / П.П. Маркуш, І.В. Чернишова, Є.Є. Контрош, О.Б. Шпенник // В зб.: Програма і тези доповідей Міжнародної конференції “Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії” (до 90-річчя від дня народження проф. І.П. Запісочного і 20-річчя створення ІЕФ). – Ужгород.– 2012. – С. 56. – стендова доповідь.
2. Маркуш П.П. Спектри постійних залишкових енергій електронів при їх взаємодії з сіркою у газовій фазі / П.П. Маркуш, І.В. Чернишова, Є.Є. Контрош, О.Б. Шпенник // В зб.: Програма і тези доповідей Міжнародної конференції “Новітні напрями в атомній фізиці та спектроскопії” (до 90-річчя від дня народження проф. І.П. Запісочного і 20-річчя створення ІЕФ). – Ужгород.– 2012. – С. 68. – стендова доповідь.
3. Маркуш П.П. Іонізація селену повільними електронами у газовій фазі / П.П. Маркуш // В зб.: Програма і тези доповідей Конференції молодих учених та аспірантів “ІЕФ-2013”. – Ужгород. – 2013. – С. 59. – усна доповідь.
4. Markush P.P. Positive and negative ion formation in the selenium vapor by electron impact / P.P. Markush, I.V. Chernyshova, J.E. Kontros, O.B. Shpenik // Abstract of contributed papers. – XXVII Int. Conf. on Photonic, Electronic and Atomic Collisions. – Lanzhou, China. – 2013. – P. 18564. – стендова доповідь.
5. Erdevdy M. Excitation of selenium in gas-phase by electron impact / M. Erdevdy, O. Shpenik, P. Markush, V. Zvenihorodsky // Abstracts of Contributed Papers. – 6th Conference on Elementary Processes in Atomic

- Systems. – Bratislava, Slovakia. – 2014. – P. 77–78. – стендова доповідь.
6. Erdevdy M. Excitation of sulphur by slow electrons / M. Erdevdy, O. Shpenik, P. Markush, V. Zvenihorodsky // Abstracts of Contributed Papers. – 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems. – Bratislava, Slovakia. – 2014. – P. 79–80. – стендова доповідь.
  7. Zaviropulo A. Study of selenium molecular beam by electron impact / A. Zaviropulo, O. Shpenik, P. Markush, O. Pylypchynets // Abstracts of Contributed Papers. – 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons. – Frankfurt, Germany. – 2016. – P. 327. – стендова доповідь.
  8. Маркуш П.П. Мас-спектроскопічне вивчення сірки і селену у газовій фазі електронним ударом / П.П. Маркуш, О.Б. Шпенник, А.М. Завилопуло // В зб.: Програма і тези доповідей Конференції молодих учених і аспірантів “ІЕФ-2017”. – Ужгород. – 2017. – С. 105–106. – усна доповідь.

Я дуже вдячний своєму науковому керівникові академіку НАН України О.Б. Шпенику за його неоціненний інтелектуальний внесок у мою дисертаційну роботу і, мабуть, навіть більше – за його, таку важливу для мене психологічну й моральну підтримку протягом усіх років нашого знайомства.

Проведення дослідження і написання цієї дисертаційної роботи було б неможливим без заохочення і інтелектуальної підтримки А.М. Завілопуло, М.М. Ердевді, Є.Є. Контроша, І.В. Чернишової, М.І. Микити та В.В. Звенигородського, яким я надзвичайно вдячний.

Також щиро подяку хочу висловити науковим співробітникам Інституту електронної фізики НАН України за доброзичливе ставлення та підтримку, особливо Г.М. Гомонай, О.В. Снігурському, В.А. Кельману, О.О. Боровику, Є.Ю. Реметі, Т.Ю. Попик та Р.О. Ортікову.

Своїм рідним я дуже вдячний за розуміння, постійну підтримку та їх терпіння.