

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

Демеш Шандор Шандорович



УДК 530.145; 539.14/16/18;
539.182/184/186/189

**БАГАТОАТОМНІ СТРУКТУРИ ТА ПОТЕНЦІАЛЬНЕ РОЗСІЮВАННЯ
ЕЛЕКТРОНА НА МОЛЕКУЛАХ**

спеціальність 01.04.04 – фізична електроніка

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Ужгород – 2018

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі електронних процесів і елементарних взаємодій Інституту електронної фізики Національної академії наук України.

Науковий керівник:

доктор фізико-математичних наук,
Ремета Євген Юрійович,
старший науковий співробітник Інституту електронної
фізики Національної академії наук України.

Офіційні опоненти:

доктор фізико-математичних наук, професор
Лазур Володимир Юрійович,
декан фізичного факультету, ДВНЗ “Ужгородський
національний університет” МОН України (м. Ужгород);

кандидат фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Ізмайлов Ігор Олександрович,
Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова
Національної академії наук України (м. Київ)

Захист відбудеться “17” січня 2019 р. о 11 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 61.051.01 у ДВНЗ “Ужгородський національний університет” Міністерства освіти і науки України за адресою: 88000, м. Ужгород, вул.. Волошина, 54, ауд. 181.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці ДВНЗ “Ужгородський національний університет” (м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий “06” грудня 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 61.051.01
доктор фіз.-мат. наук, професор



Грабар О.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Сучасні дослідження у фізиці молекул включають експериментальні та теоретичні методи вивчення їх будови і спектрів, а також взаємодії молекул із іншими частинками – фотонами, електронами, атомами та іонами – у процесах зіткнень та у різноманітних реакціях. Дослідження цих процесів на фундаментальному рівні є важливими для розуміння явищ, які проходять, наприклад, у різних плазмових середовищах та які вивчають у певних галузях фізики та хімії. Одним із найбільш інтенсивно досліджуваних процесів є взаємодія вільних електронів з молекулярними системами [1*]. Хоча у цій галузі на теперішній час розроблені складні і достатньо надійні експериментальні і теоретичні методи, опис цих процесів часто залишається недостатньо повним внаслідок їх надвисокої складності. Особливо складними є дослідження взаємодії низькоенергетичних електронів, з енергією від декількох сотих до кількох електронвольт (eV), із молекулярними мішенями. У цих процесах електрон, що налітає, під час зіткнень зумовлює низку змін у молекулі – поступово збуджує її обертальні, коливні та електронні стани, а вище порогу іонізації може призводити до іонізації, в т.ч. до дисоціативної (ДІ) [2*]. Такі процеси є складними, і вони часто взаємозв'язані. Тому зрозуміло, що їх кількісний та якісний опис є нетривіальною задачею навіть на теперішньому етапі розвитку науки.

Детальний опис процесів взаємодії електрона з різноманітними молекулярними системами суттєво поглиблює знання як про перебіг складних процесів ДІ, так і про характеристики пружного та непружного розсіювання електронів. Наприклад, з теоретичного аналізу цих процесів за різними каналами дисоціації визначають повний енергетичний баланс між вихідною молекулою та кінцевими фрагментами. Це часто єдиний можливий шлях, за яким можна дати повну картину процесів фрагментації, разом із характеристиками станів утворених нейтральних та іонних продуктів. Так, аналіз порогових енергій появи конкретного іонного фрагмента за різними каналами може бути корисним для інтерпретації експериментів, в яких часто не можна виміряти характеристики нейтральних продуктів реакції. Водночас, імовірнісний опис перебігу тих чи інших каналів ДІ є занадто складною задачею, яку практично неможливо розв'язати використовуючи теоретичні підходи з перших принципів [2*].

Теоретичний опис процесів розсіювання електрона на молекулярних мішенях є фундаментально важливим, особливо для порівняння, доповнення та аналізу експериментальних даних [3*]. Основними характеристиками в цих процесах є перерізи зіткнення, особливо диференціальні за кутами розсіювання або за енергією зіткнення. Експериментальні методи мають свої обмеження – при малих (поблизу 0° , при розсіюванні вперед) і великих кутах (в околі 180° , при розсіюванні назад). Однак, теоретичні методи дають інформацію при всіх кутах розсіювання, тому вони, як правило, можуть завбачити значення для величин перерізів там, де експерименти важко або неможливо проводити.

Дослідження процесів зіткнень електронів із різними молекулярними мішенями має широке практичне значення, наприклад у таких прикладних сферах: плазми штучного та природного походження, нанотехнологія, а також біофізи-

ка, радіаційна медицина та астрофізика [4*]. У різних високоенергетичних процесах з іонізуючим випромінюванням завжди утворюються електрони низьких енергій, які зумовлюють так звані вторинні ефекти. Вторинні ефекти (процеси, реакції) виникають в результаті пружних або непружних зіткнень повільних електронів із речовиною – газами, кристалами, біотканинами, і т.п. – на молекулярному або атомарному рівні [2*]. Тому опис процесів розсіювання електронів молекулами та процесів дисоціативної іонізації, що обумовлені ними, є важливою задачею з практичної точки зору. Знаючи перерізи або імовірності перебігу таких процесів можна покращити контроль промислових плазмових джерел, удосконалити джерела іонізуючого випромінювання в медицині, детально вивчати астрофізичні об'єкти тощо. Наведені фундаментальні і прикладні аспекти досліджень обумовлюють інтерес до розробки та модифікації теоретичних методів і підтверджують **актуальність** теми дисертації.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась у відділі теорії елементарних взаємодій Інституту електронної фізики НАН України. Дані дослідження були пов'язані з основними науковими напрямами діяльності інституту і виконувалися у рамках науково-дослідницьких тем, затверджених розпорядженнями Бюро Відділення фізики і астрономії НАН України:

1. “Вплив ефектів, зумовлених кореляційною взаємодією, на параметри збудження атомних, молекулярних систем та процесів розсіювання лептонів на них” – 2009-2013 р.р., № Держреєстрації 0109U001501;
2. “Фізичні процеси і явища при взаємодії електронів і фотонів з речовиною в конденсованому і газовому станах” – 2012-2016 р.р., № Держреєстрації 0112U002079;
3. “Ефекти багаточастинкової взаємодії у квантових системах та у процесах їх зіткнень з електронами і позитронами” – 2014-2018 р.р., № Держреєстрації 0113U004475;
4. “Динаміка процесів взаємодії електронів низьких енергій з атомними, іонними та молекулярними системами” – 2014-2018 р.р., № Держреєстрації 0113U004473;
5. “Електронна, фотонна та мас-спектрометрія багатоелектронних атомів та складних молекул при зіткненнях з електронами” – 2014-2018 р.р., № Держреєстрації 0113U004472.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи полягала в отриманні нових теоретичних даних про процеси дисоціативної іонізації та пружного розсіювання, які мають місце при взаємодії повільних електронів з багатоелектронними молекулами різної складності.

Для досягнення поставленої мети у процесі виконання роботи необхідно було вирішити такі **наукові завдання**:

1. Дослідити основні енергетичні характеристики (енергії іонізації та спорідненості до електрона, енергії дисоціації на іонні фрагменти за різними каналами) нейтральних та заряджених молекулярних систем SF_j ($j = 1-6$), S_k ($k=2-8$),

CH_l ($l = 1-4$) та C_mH_n ($m = 1-2$, $n = 1-6$), використовуючи ефективні *ab initio* теоретичні підходи – теорії функціонала густини (ТФГ), теорії збурень та зв'язаного кластера.

2. Дослідити особливості зміни енергій появи іонних фрагментів з молекулярних систем SF_j ($j = 1-6$), S_k ($k=2-8$), CH_l ($l = 1-4$) та C_mH_n ($m = 1-2$, $n = 1-6$), в залежності від типу і кількості кінцевих продуктів реакції. Провести порівняння розрахованих енергій появи з експериментальними даними з метою визначення можливих каналів проходження реакції дисоціативної іонізації.

3. Розрахувати в рамках методу оптичного потенціала парціальні фазові зсуви та амплітуди пружного розсіювання електрона на атомах – P, Sb, S, C, F, які є складовими молекул-мішеней.

4. Дослідити особливості кутових та енергетичних залежностей перерізів розсіювання електрона на гомоядерних P_k , Sb_k і S_k ($k = 2-4$) та гетероядерних CF_n ($n = 1-4$) і SF_m ($m = 1-6$) молекулах у двох наближеннях підходу незалежних атомів. Провести порівняльний аналіз розрахованих перерізів розсіювання з наявними в літературі експериментальними та теоретичними даними.

Об'єктами дослідження були процеси розсіювання електронів вільними молекулами і явища обміну, кореляції, динамічної поляризації, поглинання енергії, які їх супроводжують, а також структура багатоатомних молекул та їх позитивних і негативних іонів.

Предметом дослідження є повні енергії та міжатомні відстані нейтральних та іонізованих молекулярних систем, а також фундаментальні характеристики пружного розсіювання електронів молекулами: оптичні потенціали взаємодії, диференціальні та інтегральні перерізи.

Методи досліджень. Для вирішення поставлених завдань були використані методи теоретичної, математичної та обчислювальної фізики. Серед них, зокрема, для опису потенціального розсіювання електрона атомами застосована теорія неоднорідного електронного газу, локальне і локальне спінове наближення ТФГ, метод оптичного потенціала та, у випадку молекул, наближення підходу моделі незалежних атомів (МНА). Для структурних розрахунків молекул застосовані ТФГ з різними обмінно-кореляційними функціоналами, а також теорії збурень та зв'язаного кластера в рамках програмних пакетів GAMESS-US та GAUSSIAN.

Наукова новизна дослідження визначається тим, що більшість із результатів роботи отримана вперше.

1. Запропоновано та реалізовано методику розрахунку енергетичних характеристик молекул та енергій появи їх нейтральних та іонізованих фрагментів у процесах дисоціації і дисоціативної іонізації. Повні електронні та коливні енергії молекул розраховані з використанням високоточних *ab initio* підходів.

2. Вперше розраховано енергії появи іонних фрагментів з молекулярних систем SF_n ($n = 1-6$), S_m ($m=2-8$), CH_4 та C_2H_6 . Це дозволило провести інтерпрета-

цію експериментальних результатів та визначити канали фрагментації при дисоціативній іонізації.

3. Дано енергетичний опис низки можливих каналів перебігу процесу дисоціативної іонізації вказаних вище молекулярних систем, які включають позитивні, в тому числі двократно іонізовані, негативні та електронно збуджені продукти реакції.

4. Запропоновано опис потенціального розсіювання електрона на молекулі в моделі незалежних атомів за допомогою безпараметричних дійсних та комплексних оптичних потенціалів взаємодії електрона з атомом. Складові оптичних потенціалів – статичний, спин-орбітальний, обмінний, поляризаційний, скалярно-релятивістський, поглинання – знаходять у локальному і локальному спіновому наближеннях ТФГ.

5. Вперше, у двох наближеннях моделі незалежних атомів розраховано диференціальні та інтегральні перерізи розсіювання електрона на гомоядерних P_k , Sb_k та S_k ($k = 2-4$) і гетероядерних молекулах CF_n ($n = 1-4$) та SF_m ($m = 1-6$) у широкому інтервалі енергій зіткнень. Проведено їх аналіз та порівняння з наявними експериментальними та теоретичними даними.

Достовірність результатів забезпечувалась використанням широко апробованих методів розрахунку електронної структури молекулярних систем на основі ТФГ, теорії збурень та зв'язаного кластера, які характеризуються високим рівнем точності. Вона також підтверджена хорошою узгодженістю наших результатів із експериментальними даними для енергії іонізації, спорідненості до електрона та дисоціації. Достовірність застосованого нами методу розрахунку перерізів розсіювання електрона молекулами підтверджено хорошою якісною та, при певних енергіях, кількісною їх узгодженістю з експериментальними та теоретичними даними.

Практичне значення одержаних результатів. Представлені в дисертаційній роботі результати і дані є важливими для розуміння як міжчастинкової взаємодії у вільних молекулярних системах, так і особливостей її прояву при зіткненнях електрона з ними.

Отримані в роботі значення енергій появи іонних фрагментів та перерізів пружного розсіювання електронів на молекулах можуть бути використані у наукових групах академічних та освітніх установ в Україні та за кордоном.

Отримані в дисертації результати можуть знайти застосування в таких задачах різних розділів науки і техніки: для передбачення та інтерпретації експериментальних результатів з вимірювання енергій появи заряджених фрагментів в процесах дисоціативної іонізації; для інтерпретації результатів експериментів з дослідження процесу пружного розсіювання електронів на молекулах, кластерах, поверхнях і для електронного аналізу у матеріалознавстві; для моделювання кінетики у плазмі, фізиці і хімії газів.

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

- автором обґрунтовано та залучено теоретичні методи розрахунку енергетичних характеристик молекул та їх фрагментів у процесах дисоціативної іонізації молекул електронним ударом, а також методи для розрахунку перерізів пружного розсіювання електрона молекулами різної структури та складності;
- автором, за його активною та безпосередньою участю, у співробітництві з працівниками відділів теорії елементарних взаємодій, іонних процесів та електронних процесів Інституту електронної фізики НАН України отримано теоретичні наукові результати, проведено їх аналіз, обговорення та інтерпретацію;
- здобувачем, за його активною та безпосередньою участю, у співробітництві з працівниками Інституту досліджень атомного ядра НАН Угорщини, Дебрецен, отримано теоретичні наукові результати для аналізу процесу зіткнення іонів H^+ з молекулами етану, проведено їх аналіз та інтерпретацію;
- автором самостійно написані наукові статті [1, 2]; йому належить основний внесок у написанні статей [3, 4]; підготовлено спільно із Є.Ю. Реметою та В.І. Келеменом [5–8]; з О.В. Паппом, Є. Тамулієне, Л.Г. Романовою, В.С. Вукстичем та О.В. Снігурським – стаття [9].
- здобувач особисто представляв результати на конференціях та йому належить провідна роль у підготовці всіх публікацій.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційного дослідження оприлюднено у вигляді усних та стендових доповідей на: міжнародній конференції з фізики електронних, фотонних і атомних зіткнень “ICPEAC XXIX” (м. Толедо, Іспанія, 2015 р.); міжнародній конференції з атомної спектроскопії “EGAS 50” (м. Краків, Польща, 2018 р.); міжнародних конференціях з елементарних процесів в атомних систем “CERAS 6” (м. Братислава, Словаччина, 2014 р.), “CERAS 7” (м. Пругоніце, Чехія, 2017 р.); європейській конференції з атомів, молекул і фотонів “ECAMP 12” (м. Франкфурт-на-Майні, Німеччина, 2016 р.); міжнародних генеральних засідань “XLIC 3” (м. Дебрецен, Угорщина, 2015 р.), “XLIC 4” (м. Прага, Чехія, 2017 р.); міжнародних конференціях молодих вчених та аспірантів “ІЕФ-2015” (м. Ужгород, 2015 р.), “ІЕФ-2017” (м. Ужгород, 2017 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 30 наукових праць, 9 статей у фахових журналах, а також 21 тез доповідей на міжнародних форумах.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаних джерел. Загальний обсяг роботи становить 202 сторінок, з яких 162 становлять основний текст дисертації. Робота містить 27 рисунків, з яких 24 вмонтовано в текст, а 3 розміщено окремо на 3 сторінках, а також 15 таблиць, з яких 13 вмонтовано в текст, а 2 розміщено окремо на 3 сторінках, список використаних джерел із 276 найменувань на 23 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

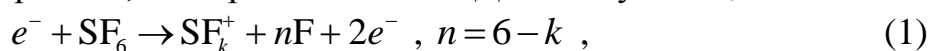
У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету роботи та коротко викладено завдання для її досягнення, зроблено короткий огляд теоретичних методів, що використовуються у фізиці молекул та у процесах їх зіткнень з електронами, відзначено наукову новизну і наукову та практичну цінність одержаних результатів. Також представлено структуру і обсяг дисертації, подано інформацію щодо апробації результатів досліджень з теми дисертації та особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** представлено загальний огляд методів, що використовуються для вивчення молекулярних структур різної складності. Проаналізовані основні методи дослідження процесів ДІ молекул у зіткненнях з повільними електронами з використанням *ab initio* теорій. Розглянуті основні аспекти найбільш часто вживаних квантово-хімічних методів – від теорії Хартрі-Фока і ТФГ до методів теорії збурень і зв'язаного кластера. Описані основи застосування гаусових базисних функцій в рамках наближення ЛКАО. Коротко розглянуто відомі обчислювальні програми GAUSSIAN, GAMESS, MOLPRO та їх основні алгоритми, переваги і недоліки.

Окремий підрозділ присвячено розгляду найбільш поширених методів дослідження процесу потенціального розсіювання електрона на молекулах. Серед них варто відмітити методи сильного зв'язку каналів, *R*-матриці, багатоканальний метод Швінгера, а також підходи з використанням оптичних потенціалів – модель незалежних атомів (без та з урахуванням SCAR поправки), сферичне і одноцентрове наближення.

У **другому розділі** на основі комплексу програм GAMESS-US та GAUSSIAN наведено результати розрахунків енергій появи позитивних іонних фрагментів з молекул SF_n ($n = 1 \div 6$), S_m ($m=2 \div 8$), CH_4 та C_2H_6 у процесі їхньої ДІ електронним ударом [1, 3, 4, 10, 17–19, 27, 28]. Проведено ретельне порівняння теоретичних результатів з наявними експериментальними даними. На основі переходу Франка-Кондона та автоіонізаційних електронних термів дано інтерпретацію та пояснення існуючим розбіжностям між ними. Проаналізовані різноманітні канали перебігу процесів ДІ, включаючи канали з утворенням збуджених та негативно заряджених фрагментів.

Енергії появи розраховані, як різниця повних енергій вихідних та кінцевих продуктів реакції. Наприклад, для простих каналів ДІ молекули SF_6



енергії появи E_{AP} можна представити та розрахувати за формулами [3, 4]:

$$\begin{aligned} E_{AP}[(SF_k^+ - nF) / SF_6] &= E_t(SF_k^+) + nE_t(F) - E_t(SF_6) \\ &= D[(SF_k - nF) / SF_6] + I(SF_k) \end{aligned} \quad (2)$$

Тут величини E_t , D та I – це повна енергія основного стану молекули або атома, енергія дисоціації та іонізації молекули, відповідно.

На рис. 1 показані експериментальні і розраховані енергії появи фрагментів SF_k^+ з молекули SF_6 , як функції числа k (число атомів фтору, які залишилися) [3]. Розраховані дані відповідають реакції типу (2), тобто E_{AP} іонів у випадку,

коли продукти реакції в основних станах. Аналогічною поведінкою характеризуються і енергії появи фрагментів від вихідних молекул SF_n ($n=1-5$).

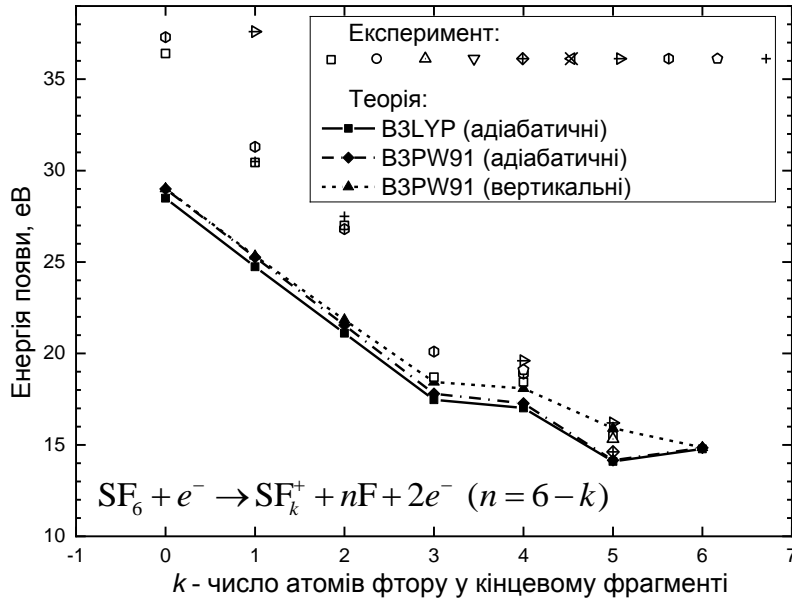


Рис. 1. Енергія появи $E_{AP}(SF_k^+ / SF_6)$, як функція числа k атомів фтору ($k \leq 6$) в кінцевому фрагменті. При $k = 6$ використано енергію іонізації SF_6 .

розрахунки добре описують величину E_{AP} навіть у таких процесах ДІ, коли утворюються багатократно заряджені позитивні іони або іонні пари.

Третій розділ присвячено запропонованому опису потенціального розсіювання електрона на молекулі в рамках МНА за допомогою безпараметричних дійсних та комплексних оптичних потенціалів (ОП) взаємодії електрона з атомом. Детально розглянуто характеристики (амплітуди, фази, перерізи та оптичні потенціали) розсіювання електрона окремими атомами, які використовують у МНА [3*]. Диференціальний переріз (ДП) розсіювання можна виразити через амплітуди розсіювання f_m та g_m електрона на m -му атомі молекули у такому вигляді [2, 5–8] (всюди застосовані атомні одиниці (а.о.) $\hbar = e = m_e = 1$):

$$\frac{d\sigma_{el}^{IAM}}{d\Omega} = \sum_m \left[|f_m(\theta, k)|^2 + |g_m(\theta, k)|^2 \right] + \sum_m \sum_{n \neq m} \left[f_m(\theta, k) f_n^*(\theta, k) + g_m(\theta, k) g_n^*(\theta, k) \right] \cdot \exp(-\ell_{mn}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{nm})}{sr_{nm}}, \quad (3)$$

де ℓ_{mn} , r_{nm} амплітуда коливання та відстань між n -м та m -м атомами молекули, відповідно, $s(\theta, k) = 2k \sin(\theta / 2)$, $k = \sqrt{2E}$, E – енергія зіткнення. Переріз розсіювання у наближенні правила додавання (МНА-ПД), яке задовольняє оптичній теоремі, визначають сумою атомних ДП: $d\sigma_{el}^{IAM-AR} / d\Omega = \sum_{n=1}^N d\sigma_{el,n} / d\Omega$ [8]. Суттєво зауважити, що поведінка та особливості ДП розсіювання електрона на молекулі у рамках МНА визначаються саме кутовою та енергетичною залежностями розсіювання електрона на окремих атомах молекули.

Для визначення E_{AP} позитивних фрагментів з молекул сірки S_m ($m=2-8$), метану CH_4 та етану C_2H_6 були проведені подібні розрахунки. Незалежно від молекули-мішені розраховані величини енергії появи дуже близькі до експериментально вимірюваних, коли утворюються іонні фрагменти із малою кількістю побічних нейтральних фрагментів. Із ростом числа кінцевих продуктів реакції, теоретичні результати в більшості випадків дещо менші за експериментальні дані. Незважаючи на це,

У підході МНА інтегральні перерізи (ІП) потенціального розсіювання зв'язані між собою. Їх можна обчислити прямим інтегруванням відповідних ДП по кутах розсіювання. Перерізи передачі імпульсу та в'язкості визначають, застосовуючи вагові функції $(1 - \cos \theta)$ і $\sin^2 \theta$, відповідно [7, 8].

Перерізи розсіювання електрона на атомі визначають з використанням парціально-хвильового розкладу амплітуд розсіювання. У спін-неполяризованому наближенні з комплексним ОП процес розсіювання описується комплексними парціальними фазовими зсувами [5*, 8]:

$$\delta_\ell^\pm(E) = \varepsilon_\ell^\pm(E) + i\mu_\ell^\pm(E) . \quad (4)$$

За цими фазами обчислюють пряму амплітуду:

$$f(\theta, E) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left\{ (\ell+1) \left[\frac{\exp(2i\varepsilon_\ell^+)}{\exp(2\mu_\ell^+)} - 1 \right] + \ell \left[\frac{\exp(2i\varepsilon_\ell^-)}{\exp(2\mu_\ell^-)} - 1 \right] \right\} P_\ell^0(\cos \theta) , \quad (5)$$

і амплітуду, яка описує переворот спіну електрона:

$$g(\theta, E) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=1}^{\infty} \left[\frac{\exp(2i\varepsilon_\ell^-)}{\exp(2\mu_\ell^-)} - \frac{\exp(2i\varepsilon_\ell^+)}{\exp(2\mu_\ell^+)} \right] P_\ell^1(\cos \theta) . \quad (6)$$

Тут $P_\ell^0(\cos \theta)$ і $P_\ell^1(\cos \theta)$ – приєднані поліноми Лежандра порядку 0 і 1.

Парціальні фазові зсуви для початкових значень орбітального моменту електрона, що налітає $\ell < \ell_{\min}$, отримують з розв'язку фазових рівнянь для дійсної або комплексної фазової функції, відповідно з дійсним або комплексним ОП [6*, 7, 8]. Асимптотичні значення фазових зсувів для $\ell_{\max} > \ell^{\text{as}} > \ell_{\min}$ розраховуємо за виразом:

$$\text{tg} \delta_\ell^{\text{as}} = \frac{\pi \cdot \alpha_d(0) \cdot k^2}{(2\ell+3) \cdot (2\ell+1) \cdot (2\ell-1)} . \quad (7)$$

Тут $\alpha_d(0)$ – дипольна статична поляризованість відповідного атома молекули.

Точною основою опису потенціального, пружного розсіювання є метод ОП [5*, 6*, 8]. В основі нашого підходу лежить єдиний опис розсіювання на базі ТФГ атома молекулярної мішені і потенціалів взаємодії електрона з ним. Так, для розсіювання електрона атомом це такі локальні ОП (RSEPA- та RSEP-наближення) [2, 7, 8]:

$$V_{\text{opt}}^\pm(r, E) = V^\pm(r, E) + iV_A(r, E) \quad (8)$$

$$V^\pm(r, E) = V_S(r) + V_E(r, E) + V_P(r, E) + V_R(r, E) + V_{\text{SO}}^\pm(r, E) .$$

Статичний потенціал атома $V_S(r)$ описує пряму електростатичну взаємодію електрона, що налітає з атомним ядром і з електронною оболонкою. Якщо $\rho(r)$ – електронна густина атома, то цей потенціал має такий вигляд:

$$V_S(r) = -\frac{Z}{r} + V_H(r) = -\frac{Z}{r} + \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} . \quad (9)$$

Потенціал спін-орбітальної взаємодії $V_{\text{SO}}^\pm(r, E)$ визначається повним j , орбітальним ℓ і спіновим $s = 1/2$ кутовими моментами електрона, що налітає та пов'язаний з центральним або статичним потенціалом виразом (див. [7, 8]):

$$V_{\text{so}}^{\pm}(r, E) = \xi^{\pm}(j, \ell) \cdot \chi / r \cdot dV_s/dr, \quad (10)$$

де $\chi = \alpha^2 / [2 + \alpha^2(E - V_s)]$, ($\alpha = 1/c$ – стала тонкої структури, c – швидкість світла), а функція-множник $\xi^+(\ell + 1/2, \ell) = \ell/2$, $\xi^-(\ell - 1/2, \ell) = -(\ell + 1)/2$.

З метою найбільш повного врахування різних релятивістських ефектів вводять еквівалентний ефективний релятивістський потенціал $V_R(r, E)$. Ми застосовуємо скалярний релятивістський потенціал $V_R(r, E)$, що має вигляд:

$$V_R(r, E) = -\frac{\alpha^2}{2} V_s^2 + \frac{\chi}{4} \frac{d^2 V_s}{dr^2} + \frac{3\chi^2}{8} \left(\frac{dV_s}{dr} \right)^2. \quad (11)$$

Для отримання локального обмінного потенціалу $V_E(r, E)$ застосовують модель вільного неоднорідного електронного газу [5*, 8]. У цій моделі, використовуючи наближення локальної густини, маємо для нерелятивістського потенціалу:

$$V_E(r, E) = -\frac{k_F(r)}{\pi} \left(1 + \frac{1 - \kappa^2}{2\kappa} \ln \left| \frac{1 + \kappa}{1 - \kappa} \right| \right), \quad (12)$$

де $k_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3}$, $\kappa(r, E) = k_s(r, E) / k_F(r)$, де $[k_s(r, E)]^2 = k^2 + V(r, k^2/2)$. Якщо атом містить повністю заповнені підоболонки або описується у локальному наближенні, то, для врахування впливу релятивістських ефектів на обмін при розсіюванні, нерелятивістський обмінний потенціал $V_E^{\text{NR}}(r, E)$ (12) домножають на функціональний множник:

$$V_E^R(r, E) = \Psi_R(r) V_E^{\text{NR}}(r, E) = V_E^{\text{NR}}(r, E) - \frac{3}{2} \left[1 - \frac{\ln \zeta(r)}{\beta(r) \eta(r)} \right] V_E^{\text{NR}}(r, E), \quad (13)$$

де $\Psi_R(r) = -\{1 - 3 \ln \zeta(r) / [\beta(r) \cdot \eta(r)]\} / 2$, а $\beta(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3} / c$, $\zeta(r) = \beta(r) + \eta(r)$.

Поляризаційний потенціал представляють у вигляді, що складається з двох частин. Вони описують його поведінку, відповідно, на малих (SR) – у внутрішньо-атомній області, $V_P^{\text{SR}}(r)$, і на великих, асимптотичних (LR) відстанях, $V_P^{\text{LR}}(r)$ [8]:

$$V_P(r) = \begin{cases} V_P^{\text{SR}}(r), & r \leq r_a \\ V_P^{\text{LR}}(r), & r > r_a \end{cases}. \quad (14)$$

У теорії неоднорідного вільного електронного газу кореляційна взаємодія описує ефекти поляризації або збурення руху електронів. Тому, у внутрішній області мішені поляризаційний потенціал при розсіюванні можна визначити через потенціал кореляційної взаємодії електрона, що налітає з N -елекtrонами мішені:

$$V_P^{\text{SR}}(r) = \left(1 - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d}{dr_s} \right) 2\varepsilon_c(r_s), \quad r \leq r_a, \quad (15)$$

де ε_c – густина кореляційної енергії, $r_s(r) = \{3 / [4\pi \rho(r)]\}^{1/3}$.

На великих відстанях поляризаційний потенціал має добре відомий і фізично обґрунтований асимптотичний вид [7, 8]:

$$V_P^{\text{LR}}(r) = -\alpha_d(0) / 2r^4 - \alpha_q(0) / 2r^6, \quad r > r_a, \quad (16)$$

де $\alpha_d(0)$ і $\alpha_q(0)$ – статичні дипольна і квадрупольна поляризованості.

Потенціал поглинання $V_A(r, E)$ відрізняється від нуля тільки при енергіях, вище порогу непружних процесів. Неємпіричний потенціал V_A виражається так [8]:

$$V_A(r, E) = -\frac{1}{2} v_{\text{loc}}(r, E) \cdot \rho(r) \cdot \bar{\sigma}_b(r, E) . \quad (17)$$

Тут локальна швидкість розсіяного електрона задається виразом:

$$v_{\text{loc}}(r, E) = \left\{ 2[E - V_s(r) - V_E(r, E) - V_p(r, E)] \right\}^{1/2} , \quad (18)$$

а $\bar{\sigma}_b(r, E)$ – усереднений повний переріз бінарних електрон-електронних зіткнень з урахуванням принципу Паулі.

Також добре відомим є напівемпіричний потенціал поглинання [5*, 8]:

$$V_A(r, E) = -W(E) \cdot r^2 \cdot \rho_H(r) / [T_{\text{loc}}(r, E)]^2 . \quad (19)$$

Тут $T_{\text{loc}}(r, E) = E - V_s(r) - V_E(r, E) - V_p(r)$ локальна кінетична енергія електрона, що налітає і взаємодіє з мішенню, $\rho_H(r)$ – електронна густина тільки валентної підоболонки. Параметр $W(E)$ можна знайти з підгонки розрахованих перерізів поглинання до відомих непружних емпіричних даних «збудження + іонізація».

Четвертий розділ дисертації присвячено дослідженню процесу потенціального розсіювання електрона на гомоядерних молекулах P_n , Sb_n та S_n ($n = 2-4$) у двох наближеннях підходу МНА в рамках методу ОП [5*, 2, 5–8, 11, 20, 24, 26]. Для розрахунку ДП розсіювання нами застосовано наближення МНА, а для розрахунку інтегральних – МНА-ПД. Для розсіювання електрона на гомоядерних молекулах в рамках моделі незалежних атомів ДП (3) буде мати значно простий вигляд. Наприклад, для двоатомних молекул він має вигляд [6, 7]:

$$\frac{d\sigma_{\text{el},2}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = 2 \frac{d\sigma_{\text{el}}^A}{d\Omega} \left[1 + \exp(-\ell_{12}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{12})}{sr_{12}} \right] \quad (20)$$

Якщо всі рівноважні міжатомні відстані чотириатомної молекули є однаковими (наприклад, для молекули сурми), ДП розсіювання на цій молекулі в рамках МНА буде мати такий спрощений вигляд:

$$\frac{d\sigma_{\text{el},4}^{\text{IAM}}}{d\Omega} = 4 \frac{d\sigma_{\text{el}}^A}{d\Omega} \left[1 + 3 \cdot \frac{\sin(sr_0)}{sr_0} \right] \quad (21)$$

Структурні характеристики всіх молекул фосфору, сурми та сірки розраховані програмою GAMESS-US в рамках методу CCSD(T), і добре узгоджуються із експериментальними та теоретичними літературними даними [7].

На рис. 2 представлені розраховані кутові залежності ДП пружного розсіювання електрона на молекулах сурми в рамках RSEP-наближення МНА для енергій зіткнень 20 та 50 еВ [20]. Перерізи при відповідних енергіях ми порівнюємо з результатами розрахунків [7*] та експериментів [8*]. Бачимо, що отримані нами ДП розсіювання на молекулах сурми структурно подібні, а з ростом кількості атомів зростають – більш суттєво при низьких, і менш виразно при вищих енергіях. Зауважимо також, що розраховані нами ДП при енергії 20 еВ мають більш структуровані кутові залежності, ніж теоретичні перерізи з роботи [7*]. При цій енергії виразними стають три мінімуми – при кутах розсіювання $\sim 55^\circ$, $\sim 105^\circ$ та $\sim 135^\circ$, а розраховані нами ДП розсіювання на молекулах

сурми при малих ($<30^\circ$) та великих ($>120^\circ$) кутах розсіювання суттєво відрізняються і сильно залежать від кількості атомів у молекулі.

При енергії 50 еВ в інтервалі кутів розсіювання вперед ($<80^\circ$) розраховані нами перерізи дещо відрізняються від вимірних у роботі [8*], однак при більших кутах наші ДП кількісно і якісно добре описують експериментально спостережені величини. З рис. 2 видно, що величина ДП розсіювання на молекулах, отримана в рамках МНА, в першу чергу визначається величиною ДП розсіювання на атомах молекули, де гострі мінімуми є більш характерними.

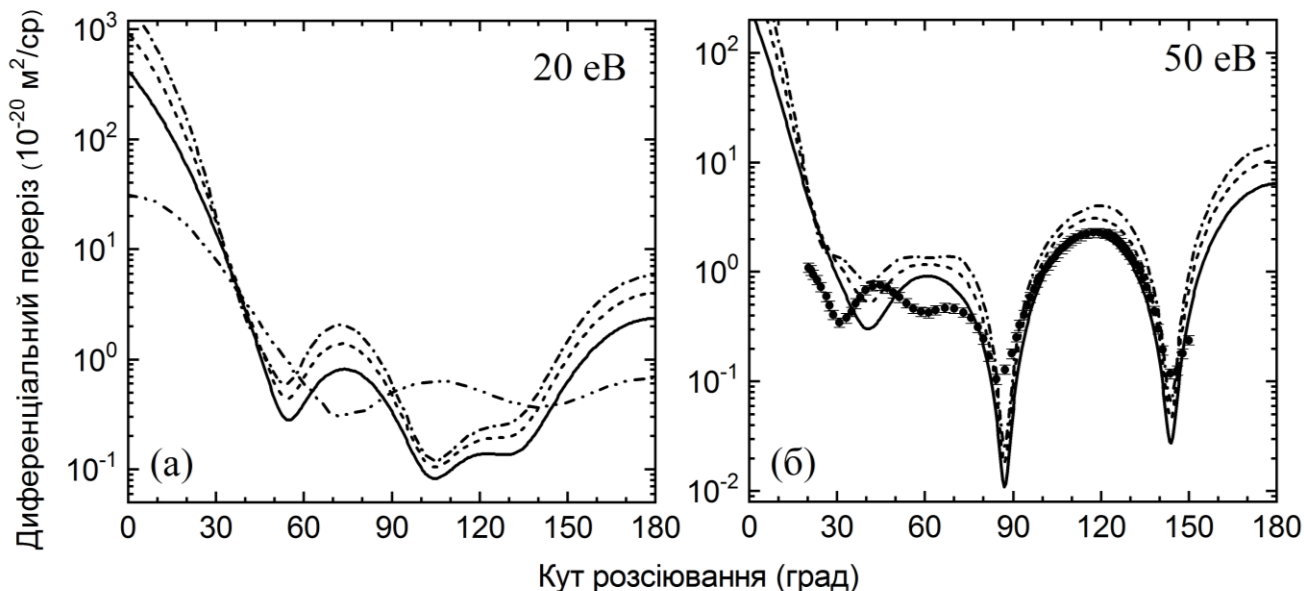


Рис. 2. Кутова залежність диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулах сурми при енергіях зіткнень 20(а) та 50(б) еВ. Теорія RSEP (МНА): суцільна лінія – розсіювання $e^- + \text{Sb}_2$; пунктирна лінія – $e^- + \text{Sb}_3$; пунктирна лінія з точками – $e^- + \text{Sb}_4$. Пунктирна лінія з 2-ма точками – теорія для розсіювання $e^- + \text{Sb}_2$ [7*]. Чорні кружки – експериментальні перерізи для розсіювання $e^- + \text{Sb}_4$ [8*].

Розраховані нами диференціальні перерізи розсіювання електрона на малоатомних молекулах фосфору та сірки характеризуються подібною поведінкою, як це було видно у випадку процесів $e^- + \text{Sb}_n$ ($n = 2-4$) [6, 7, 24, 26]. Абсолютна величина перерізів пропорційно зростає із ростом кількості атомів у молекулі. При низьких енергіях зіткнень (до $\sim 30-40$ еВ), наші ДП якісно більш суттєво відрізняються від експериментальних і теоретичних літературних даних, особливо в області малих і великих кутів. З ростом енергії зіткнень, вище ~ 50 еВ, отримані нами та наявні в літературі ДП якісно і кількісно задовільно узгоджуються. Це пояснюється особливостями підходу МНА.

Енергетична поведінка інтегральних пружних перерізів та перерізів передачі імпульсу і в'язкості розсіювання електрона на гомоядерних молекулах якісно дуже подібна, положення максимумів і хід ІП не змінюється із ростом числа атомів у молекулі-мішені [6, 7, 20, 24, 26]. На базі співставлення розрахованих нами ІП із експериментальними та теоретичними перерізами можна зробити висновок, що інтегральні перерізи розсіювання краще описується у більш простому наближенні моделі МНА-ПД (або за оптичною теоремою).

У природі більшість сполук складаються із різнойменних атомів, тобто вони є гетероатомними молекулами. Тому останній, **п'ятий розділ** дисертації присвячено дослідженню процесу потенціального розсіювання електрона на гетероатомних молекулах: CF_n ($n = 1-4$) та SF_m ($m = 1-6$) у двох наближеннях підходу незалежних атомів: МНА та МНА-ПД [8, 12, 13, 23, 29, 30]. У цьому випадку, для розрахунку ДП в рамках підходу МНА потрібно застосовувати формулу (3).

Структурні характеристики всіх молекул фторидів вуглецю та сірки також розраховували програмою GAMESS-US, для молекул CF_n ($n = 1-4$) – в рамках методу CCSD(T), а для SF_m ($m = 1-6$) – у різних наближеннях ТФГ [8]. Отримані міжатомні відстані у цілому добре узгоджуються із літературними даними.

На рис. 3. представлені розраховані нами у двох наближеннях підходу незалежних атомів – МНА та МНА-ПД (в рамках RSEP-наближення) – кутові залежності ДП пружного розсіювання електрона на фторвуглецях CF_4 та CF_3 для енергій 20 та 50 еВ (див. [8, 12, 13, 30]). Перерізи ми порівнюємо з експериментальними даними [9*–12*]. Бачимо, що застосування наближення МНА-ПД призводить до сильного зменшення величини перерізів у діапазоні малих кутів, порівняно з результатами наближення МНА. Так, при енергії зіткнення 20 еВ інтервал таких кутів буде (0° – 50°), а при 50 еВ – (0° – 30°). Більш того, бачимо, що саме використання МНА наближення дає кутову структуру ДП, що є нетривіальним проявом ролі інтерференційних членів, які визначають поведінку ДП. Це добре видно з рис. 3, де ДП в підході МНА суттєво перевищують ДП в наближенні МНА-ПД в інтервалах кутів розсіювання передньої півсфери [8].

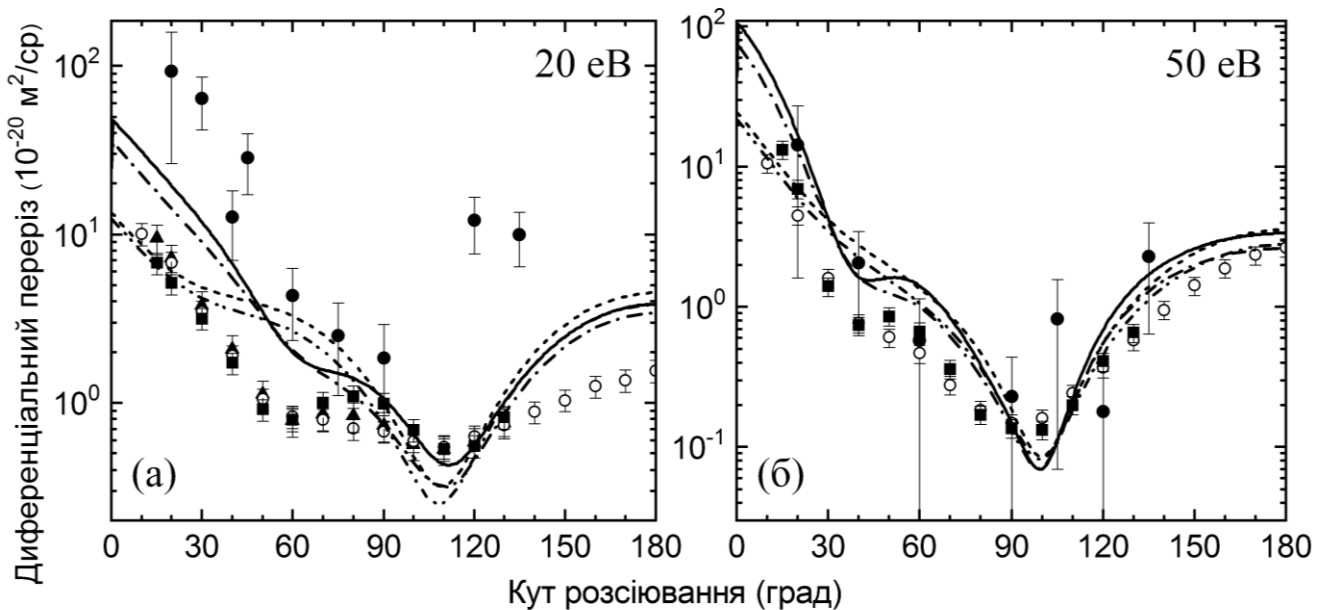


Рис. 3. Кутова залежність диференціальних перерізів пружного розсіювання електрона на молекулі CF_4 та радикалі CF_3 при енергіях зіткнень 20(а) та 50(б) еВ. Теорія RSEP. Процес $e^- + \text{CF}_4$: суцільна лінія – МНА; пунктирна лінія – МНА-ПД. Процес $e^- + \text{CF}_3$: пунктирна лінія з точкою – МНА; пунктирна лінія з 2-ма точками – МНА-ПД. Експериментальні ДП: ■ – $e^- + \text{CF}_4$ [9*]; ● – $e^- + \text{CF}_3$ [10*]; ▲ – $e^- + \text{CF}_3\text{H}$ [11*], ○ – [12*].

Для процесів $e^- + \text{CF}_4$ при 20 еВ спостерігаємо тільки слабку якісну поведінку, особливо при кутах розсіювання вперед (нижче 90°) [12]. З ростом енергії

зіткнень, наші ДП в наближенні МНА краще описують експериментальні перерізи. Наприклад, при 50 еВ є хороша кількісна узгодженість між розрахованими нами ДП та експериментальними даними [10*–12*].

При 20 еВ наш ДП $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання близький до нижніх меж похибок експериментальних перерізів [9*] при кутах від 20° до 90° . Водночас, при енергії 50 еВ наші ДП процесу $e^- + \text{CF}_3$ кількісно добре співпадають з даними [9*] майже при всіх кутах, особливо від 20° до 135° . З ростом енергії зіткнень розраховані ДП у двох підходах МНА стають більш близькими один до одного, найбільшу різницю між ними видно при малих кутах розсіювання, нижче 30° , коли ДП в підході МНА-ПД проходять суттєво нижче за ДП в підході МНА. З ростом енергії зіткнень, як видно з рис. 3, ДП для процесів $e^- + \text{CF}_4$ та $e^- + \text{CF}_3$ зближуються, хід і положення мінімумів на них стають дуже подібними [12].

Диференціальні перерізи розсіювання електрона на молекулах SF_m ($m = 1-6$) в цілому характеризуються подібною поведінкою і залежностями, як це було у випадку процесів $e^- + \text{CF}_4$ та $e^- + \text{CF}_3$. При низьких енергіях зіткнень суттєву якісну і кількісну різницю спостерігаємо між розрахованими нами ДП та виміряними величинами перерізів [23, 29]. Положення мінімумів може суттєво відрізнятися. Задовільну узгодженість отримано тільки в області середніх кутів. З ростом енергії зіткнень наші ДП починають добре описувати експериментальні перерізи, особливо вище 50 еВ. Важливо відмітити, що вперше нами систематично розраховано ДП розсіювання на фрагментах гексафторида сірки SF_m ($m = 1-5$). При енергіях 100–200 еВ визначені нами перерізи для процесів $e^- + \text{SF}_6$, SF_4 , SF якісно суттєво відрізняються – кількість мінімумів ДП збільшується із зростанням кількості атомів молекули-мішені.

Розраховані нами ІП розсіювання електрона – пружні, передачі імпульсу та в'язкості – на молекулах CF_n ($n = 1-4$) та SF_m ($m = 1-6$) якісно подібні і характеризуються монотонною поведінкою з одним вираженим максимумом [8, 12, 13, 23, 29, 30]. Резонансні ефекти у вимірних перерізах для різних процесів нашими теоретичними даним не відтворюються. Хороша кількісна узгодженість між розрахованими нами та експериментальними ІП видна при енергіях, вище 40–50 еВ. З ростом енергії зіткнень узгодженість суттєво покращується. Важливо відмітити, що розраховані нами інтегральні пружні перерізи більш близькі до експериментальних даних процесу $e^- + \text{CF}_3$ [10*], ніж наведені у цій роботі різні теоретичні ІП.

Врахування ефектів поглинання вище пружного порогу (наближення RSEPA) призводить до певного зменшення величини ДП та ІП, однак впливає більшою мірою на величину перерізів, а меншою мірою на їх поведінку [8]. Порівняння розрахованих нами перерізів розсіювання низькоенергетичних електронів на молекулах CF_n ($n = 1-4$) та SF_m ($m = 1-6$) з наявними експериментальними даними показує, що важливим є подальший розвиток теоретичних методів досліджень потенціального розсіювання на базі оптичного потенціалу взаємодії електрона з молекулярною мішенню в цілому. Це необхідно для більш правильного опису процесу електрон-молекулярного розсіювання і до успішного застосування теоретичних методів при низьких енергіях зіткнень.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. Запропоновано та реалізовано методику обчислення енергетичних характеристик молекулярних фрагментів – енергій появи, дисоціації, іонізації, збудження та спорідненості до електрона – у процесах дисоціації і дисоціативної іонізації молекул електронним ударом. Дана методика базується на розрахунку різниці повних енергій відповідних досліджуваних молекулярних систем, з використанням *ab initio* підходів, за допомогою стандартних квантово-хімічних програмних пакетів.

2. Вперше розраховано енергії появи одно- та двократно заряджених позитивних іонних фрагментів молекулярних мішеней SF_n ($n = 1-6$), S_m ($m = 2-8$), CH_4 та C_2H_6 за різними каналами реакції, які включають процеси з кінцевими нейтральними та негативно зарядженими фрагментами. Проведено систематичне співставлення розрахованих величин з експериментальними даними для встановлення можливих шляхів перебігу процесів дисоціативної іонізації молекул при порогових енергіях електрона, що налітає. Розраховані величини енергій появи близькі до експериментальних, коли утворюються іонні фрагменти з малою кількістю супутніх нейтральних фрагментів. Із ростом числа таких продуктів реакції теоретичні дані, у більшості випадків, дещо менші за експериментальні величини. Основною причиною цього може бути коливне збудження іонного фрагмента, або електронне збудження нейтральних фрагментів реакції. Отримана задовільна узгодженість між розрахованими і експериментальними даними свідчить про дієвість використання запропонованої методики.

3. Запропоновано методику та здійснено опис потенціального розсіювання електрона на молекулярних мішенях в рамках моделі незалежних атомів з використанням методу оптичного потенціалу для опису взаємодії електрона з атомами молекули. Дійсна частина оптичного потенціалу є безпараметричною.

4. Вперше, у двох наближеннях підходу незалежних атомів, систематично розраховано диференціальні та інтегральні – пружні, передачі імпульсу, в'язкості – перерізи пружного розсіювання електрона на гомоядерних молекулах фосфору, сурми та сірки, а також на гетероядерних молекулах фторидів вуглецю та фторидів сірки в інтервалі енергії від долі до декілька сотень електрон-вольт. Отримані перерізи в цілому добре узгоджуються з наявними експериментальними та теоретичними даними. Перерізи розсіювання на молекулах більші за величиною від атомних.

5. Показано, що для обчислення диференціальних перерізів розсіювання електронів на молекулах більш адекватним є загальне наближення моделі незалежних атомів, а для розрахунку інтегральних перерізів – наближення правила додавання, що задовольняє оптичній теоремі. Показано, що врахування ефектів поглинання впливає більшою мірою на величину та меншою мірою на поведінку перерізів розсіювання електрона молекулами.

6. Для хорошого опису розсіювання електрона при малих, менше 10 eV, енергіях важливим є використання оптичного потенціалу його взаємодії з усією молекулою.

СПИСОК ЦИТОВАНИХ РОБІТ

- 1*. Märk, T.D.: Fundamental Aspects of Electron Impact Ionization. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **45**, 125–145 (1982).
- 2*. Gross, J.H.: Principles of Ionization and Ion Dissociation. In: *Mass Spectrometry*. pp. 21–66. Springer Berlin Heidelberg, Berlin-Heidelberg (2011).
- 3*. Mott, N.F., Massey, H.S.W.: *The theory of atomic collisions* (3rd ed.). Clarendon Press, Oxford (1965) 858 p.
- 4*. Christophorou, L.G., Olthoff, J.K.: *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases*. Springer US, Boston, MA (2004) 780 p.
- 5*. Remeta, E.Y., Kelemen, V.I.: Potential elastic electron scattering by atoms in the spin-polarized approach. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 045202 (2010).
- 6*. Kelemen, V.I., Remeta, E.Y.: Critical minima and spin polarization in the elastic electron scattering by the mercury atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 185202 (2012).
- 7*. Bettega, M.H.F., Lima, M.A.P., Ferreira, L.G.: Low-energy electron scattering by N_2 , P_2 , As_2 and Sb_2 . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31**, 2091–2099 (1998).
- 8*. Kessler, J., Lorenz, H., Rempp, H., Bühring, W.: Differentielle Wirkungsquerschnitte und Spinpolarisation für elastische Streuung langsamer Elektronen an Sb_4 -Molekülen. *Z. Phys.* **246**, 348–362 (1971).
- 9*. Boesten, L., Tanaka, H., Kobayashi, A., Dillon, M.A., Kimura, M.: Crossed-beam experiment for the scattering of low energy electrons from CF_4 . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 1607–1620 (1992).
- 10*. Brunton, J.R., Hargreaves, L.R., Buckman, S.J., García, G., Blanco, F., Zatsarinny, O., Bartschat, K., Brunger, M.J.: Anomalously large low-energy elastic cross sections for electron scattering from the CF_3 radical. *Chem. Phys. Lett.* **568–569**, 55–58 (2013).
- 11*. Varella, M.T. do N., Winstead, C., McKoy, V., Kitajima, M., Tanaka, H.: Low-energy electron scattering by CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , and CF_4 . *Phys. Rev. A.* **65**, 022702 (2002).
- 12*. Cho, H., Song, M.Y., Yoon, J.S., Hoshino, M., Tanaka, H.: Elastic electron scattering from CF_3H and CF_3I . *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 135205 (2010).

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Демеш, Ш.Ш.: Енергії появи іонів фторидів сірки та енергії іонізації молекулярних орбіталей. *Наук. Вісн. Ужг. Унів. Сер. Фіз.* **38**, 110–120 (2015).
2. Демеш, Ш.Ш.: Метод оптичного потенціалу для розсіювання електрона молекулою. *Наук. Вісн. Ужг. Унів. Сер. Фіз.* **38**, 149–156 (2015).
3. Demesh, Sh.Sh., Remeta, E.Yu.: Ion appearance energies at electron-impact dissociative ionization of sulfur hexafluoride molecule and its fragments. *Eur. Phys. J. D* **69**(7), 168–176 (2015).
4. Демеш, Ш.Ш., Завилопуло, А.Н., Шпеник, О.Б., Ремета, Е.Ю.: Энергия появления фрагментов гексафторида серы электронным ударом. *Ж. Тех. Физ.* **85**(6), 44–51 (2015).

5. Demesh, Sh.Sh., Kelemen, V.I., Remeta, E.Yu.: Potential electron scattering by the phosphorous systems P_n ($n=1-3$). J. Phys.: Conf. Ser. **635**, 072020 (2015).
6. Демеш, Ш.Ш., Келемен, В.І., Ремета, Е.Ю.: Потенціальне розсіювання електрона молекулою. Ж. Фіз. Досл. **19**(4), 4301 (2016).
7. Demesh, Sh.Sh., Kelemen, V.I., Remeta, E.Yu.: Potential electron scattering by P_2 and P_3 phosphorus molecules. Ukr. J. Phys. **61**(4), 291–300 (2016).
8. Demesh, S., Kelemen, V., Remeta, E.: Elastic electron scattering by the CF_3 radical in the 1-1000 eV energy range. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **50**, 135201 (2017).
9. Papp, A.V., Tamuliene, J., Romanova, L.G., Vukstich, V.S., Demesh, S.S., Snegursky, A.V.: Fragmentation of tryptophan molecule by low-energy electron-impact. J. Phys.: Conf. Ser. **635**, 032048 (2015).
10. Demesh, S., Remeta, E.: Appearance energies of the SF_6 molecule ionic fragments studied *ab initio*. In: Matejčík, Š., Papp, P., Bogár, O. (eds.) Contributed Papers of the 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, pp. 67–68. Comenius University, Bratislava (2014).
11. Demesh, S., Remeta, E., Kelemen, V.: Elastic electron scattering on molecule in optical potential approach. In: Matejčík, Š., Papp, P., Bogár, O. (eds.) Contributed Papers of the 6th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, pp. 65–66. Comenius University, Bratislava (2014).
12. Demes, S., Kelemen, V., Remeta, E.: Elastic electron scattering by the CF_3 radical and by the CF_3Cl , CF_4 molecules in the IAM approach. In: Tarana, M., Čurík, R. (eds.) Book of Abstracts of the 7th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, p. 34. J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the CAS, Prague (2017).
13. Demes, S., Kelemen, V., Remeta, E.: IAM approach study of elastic electron scattering by the CF_2 , CF_2Cl and CF_3 molecular systems. In: Tarana, M., Čurík, R. (eds.) Book of Abstracts of the 7th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, p. 35. J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the CAS, Prague (2017).
14. Demes, S., Kovács, S.T.S., Herczku, P., Juhász, Z., Bene, E., et al.: Double electron capture by the O^{2+} projectile in collisions with the H_2 molecule. In: Tarana, M., Čurík, R. (eds.) Book of Abstracts of the 7th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, p. 36. J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the CAS, Prague (2017).
15. Chernysova, I.V., Kontrosh, J.E., Shpenik, O.B., Markush, P.P., Demes, S.: Dissociative electron attachment (0-9 eV) to D-ribose molecule. In: Tarana, M., Čurík, R. (eds.) Book of Abstracts of the 7th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, p. 37. J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the CAS, Prague (2017).
16. Erdevdy, M.M., Shpenik, O.B., Markush, P.P., Demes, S.: Electron impact excitation of the gas-phase ribose molecule. In: Tarana, M., Čurík, R. (eds.) Book of Abstracts of the 7th Conference on Elementary Processes in Atomic Systems, p. 38. J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the CAS, Prague (2017).

17. Demesh, Sh.Sh., Remeta, E. Yu.: Appearance energies of S_k^+ ions from S_n molecules studied ab initio. In: Tőkési, K. (ed.) Book of Abstracts of 3rd XLIC General Meeting, p. 33. ATOMKI/ DE/ ELFT, Debrecen (2015).
18. Demesh, Sh., Kovács, S.T.S., Herczku, P., Juhász, Z., Sulik, B.: Kinetic energy distribution of the fragment ions in $H^+ + C_2H_6$ collision. In: Polášek, M., et al. (eds.) Book of Abstracts of 4th XLIC General Meeting, p. 62. J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of the CAS, Prague (2017).
19. Demesh, Sh., Remeta, E.: Theoretical study of sulphur cluster fragmentation. In: Extended Abstracts of the 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons, Goethe-Universität, Frankfurt, 5–9 Sept. 2016, p. 137.
20. Demesh, Sh., Kelemen, V., Remeta, E.: Potential electron scattering by the Sb_2 and Sb_4 antimony molecules. In: Extended Abstracts of the 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons, Goethe-Universität, Frankfurt, 5–9 Sept. 2016, p. 107.
21. Kelemen, V., Demesh, Sh., Remeta, E.: Potential Electron Scattering by the Bi and Rn Atoms. In: Extended Abstracts of the 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons, Goethe-Universität, Frankfurt, 5–9 Sept. 2016, p. 368.
22. Demesh, Sh., Kelemen, V., Remeta, E.: Potential Electron Scattering by the Bi_2 Molecule. In: Extended Abstracts of the 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons, Goethe-Universität, Frankfurt, 5–9 Sept. 2016, p. 492.
23. Demes, S., Kelemen, V., Remeta, E.: Elastic Electron Scattering by the SF_n ($n = 1-6$) Molecular Systems. In: Book of abstracts of the 50th Anniversary EGAS conference, Jagiellonian University, Kraków, 9–13 July 2018, p. 82.
24. Demes, S., Kelemen, V., Remeta, E.: Theoretical Study of Elastic Electron Scattering by Sulphur Clusters. In: Book of abstracts of the 50th Anniversary EGAS conference, Jagiellonian University, Kraków, 9–13 July 2018, p. 83.
25. Gomonai, A.N., Demes, S., Gomonai, A.I., Hutych, Yu., Zvenihorodsky, V., Mylymko, A.: Dielectronic Satellites of the Tl^+ Ion 132.2 nm Resonance Line. In: Book of abstracts of the 50th Anniversary EGAS conference, Jagiellonian University, Kraków, 9–13 July 2018, p. 84.
26. Демеш, Ш.Ш.: Потенціальне розсіювання електрона на молекулах фосфору P_n ($n = 2,3$). В: Завілопуло, А.М. (укл.) Матеріали міжнародної конференції молодих учених та аспірантів ІЕФ-2015, с. 34–35. Ужгород, 18-22 травня 2015 р.
27. Демеш, Ш.Ш.: *Ab initio* розрахунки енергій появи іонних фрагментів молекули SF_6 . В: Завілопуло, А.М. (укл.) Матеріали міжнародної конференції молодих учених та аспірантів ІЕФ-2015, с. 36–37. Ужгород, 18-22 травня 2015 р.
28. Демеш, Ш.Ш., Ковач, Ш.Т.Ш., Герцку, П., Югас, З., Шулик, Б.: Теоретичне вивчення дисоціативної іонізації молекул протонами. В: Завілопуло, А.М. (укл.) Матеріали міжнародної конференції молодих учених та аспірантів ІЕФ-2017, с. 20–21. Ужгород, 23-26 травня 2017 р.
29. Демеш, Ш.Ш.: Пружне розсіювання електрона на молекулах фторидів вуглецю CF_n та фторидів сірки SF_m ($n=1-4$, $m=1-6$). В: Завілопуло, А.М. (укл.)

Матеріали міжнародної конференції молодих учених та аспірантів ІЕФ-2017, с. 68–69. Ужгород, 23-26 травня 2017 р.

30. Демеш, Ш.Ш., Слиган, Н.В.: Пружне розсіювання електрона молекулами CF_3 та CF_2Cl в потенціальній моделі. В: Завілопуло, А.М. (укл.) Матеріали міжнародної конференції молодих учених та аспірантів ІЕФ-2017, с. 70–71. Ужгород, 23-26 травня 2017 р.

АНОТАЦІЯ

Демеш Ш.Ш. Багатоатомні структури та потенціальне розсіювання електрона на молекулах. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.04 – фізична електроніка. – ДВНЗ “Ужгородський національний університет” Міністерства освіти і науки України, Ужгород, 2018.

Робота присвячена теоретичному дослідженню особливостей появи фрагментів у процесі дисоціативної іонізації електронним ударом молекул гексафторида сірки, метану, етану та кластерів сірки, а також вивченню особливостей процесу потенціального розсіювання електрона на молекулах фосфору, сірки, сурми та на фторидах сірки і вуглецю.

Вперше розраховано енергії появи позитивно заряджених іонних фрагментів з молекул SF_n ($n = 1-6$), S_n ($n = 2-8$), CH_4 та C_2H_6 . Проаналізовані можливі супутні шляхи перебігу реакції дисоціативної іонізації, які включають в себе утворення нейтральних, негативно заряджених, двозарядних позитивних, а також збуджених фрагментів. Отримано задовільну узгодженість між розрахованими нами та різними експериментальними величинами з наукової літератури. З ростом кількості утворених фрагментів відмінності між цими величинами збільшуються.

Вперше систематично розраховані диференціальні та інтегральні перерізи пружного розсіювання електрона на гомоядерних P_n ($n = 2-4$), Sb_n ($n = 2-4$) та S_n ($n = 2-4$), а також на гетероядерних – CF_n ($n = 1-4$) та SF_n ($n = 1-6$) молекулах. Обчислення проведені у широкому інтервалі енергії зіткнень, від долі до декількох сотень електронвольтів. Перерізи розсіювання кількісно і якісно добре узгоджуються із експериментальними літературними даними для енергій вище $\sim 30-50$ еВ. Показано, що для обчислення диференціальних перерізів розсіювання електронів більш адекватним є загальне наближення моделі незалежних атомів, а для розрахунку інтегральних перерізів – наближення правила додавання. Показано також, що врахування ефектів поглинання у меншій мірі впливає на поведінку та у більшій мірі – на величину перерізів розсіювання електрона молекулами.

Ключові слова: молекула, електрон, іон, дисоціативна іонізація, енергія появи, розсіювання, амплітуда, диференціальний переріз, інтегральний переріз, оптичний потенціал, оптична теорема.

АННОТАЦИЯ

Демеш Ш.Ш. Многоатомные структуры и потенциальное рассеяние электрона на молекулах. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.04 – физическая электроника. – ГВУЗ “Ужгородский национальный университет” Министерства образования и науки Украины, Ужгород, 2018.

Работа посвящена теоретическому исследованию особенностей появления фрагментов в процессе диссоциативной ионизации электронным ударом молекул гексафторида серы, метана, этана и кластеров серы, а также изучению особенностей процесса потенциального рассеяния электрона на молекулах фосфора, серы, сурьмы и на фторидах серы и углерода.

Впервые рассчитаны энергии появления положительно заряженных ионных фрагментов из молекул SF_n ($n = 1-6$), S_n ($n = 2-8$), CH_4 и C_2H_6 . Проанализированы возможные сопутствующие пути протекания реакции диссоциативной ионизации, которые включают в себя образование нейтральных, отрицательно заряженных, двухзарядных положительных, а также возбужденных фрагментов. Получено удовлетворительное согласие между вычисленными нами и разными экспериментальными значениями из научной литературы. С ростом количества образованных фрагментов отличия между этими величинами увеличиваются.

Впервые систематически вычислены дифференциальные и интегральные сечения упругого рассеяния электрона на гомоядерных P_n ($n = 2-4$), Sb_n ($n = 2-4$) и S_n ($n = 2-4$), а также на гетероядерных – CF_n ($n = 1-4$) та SF_n ($n = 1-6$) молекулах. Вычисления проведены в широком интервале энергий столкновений, от долей до нескольких сот электронвольт. Сечения рассеяния хорошо количественно и качественно согласуются с экспериментальными литературными данными для энергий выше $\sim 30-50$ эВ. Показано, что для вычисления дифференциальных сечений рассеяния электронов более адекватным является общее приближение модели независимых атомов, а для вычисления интегральных сечений – приближение правила суммирования. Показано также, что учет эффектов поглощения в меньшей мере влияет на поведение и в большей мере – на величину сечений рассеяния электрона молекулами.

Ключевые слова: молекула, электрон, ион, диссоциативная ионизация, энергия появления, рассеяние, амплитуда, дифференциальное сечение, интегральное сечение, оптический потенциал, оптическая теорема.

ABSTRACT

Demesh Sh.Sh. Many-atom structures and potential scattering of electrons by molecules. – *Manuscript.*

Thesis is submitted to acquire the scientific degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences, specialty 01.04.04 – Physical Electronics. – State Higher Educational Establishment “Uzhhorod National University”, Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2018.

This work is devoted to theoretical study of the peculiarities of fragment appearance in electron-impact dissociative ionisation investigations of sulphur-hexafluoride, methane and ethane molecules and also of sulphur clusters, as well as to theoretical investigation of potential scattering of electrons by phosphorus, sulphur and antimony molecules and also by carbon and sulphur fluorides.

The research of the dissertation has been carried out by using the methods of theoretical, mathematical and computational physics. The inhomogeneous electron gas theory and different approaches of the density functional theory are used along with two approximations of the independent atom model to study the potential scattering of electrons by molecules. The *ab initio* molecular structure calculations were performed in the framework of density functional, perturbation and coupled cluster theories using GAMESS-US and GAUSSIAN program packages.

The appearance energy of the positively charged ion fragments has been calculated from sulphur fluorine molecules SF_n ($n = 1-6$) for the first time. The effective reaction pathways of dissociative ionisation processes are analysed, which include appearance of neutral, negatively charged and excited fragments. A good agreement is obtained in general between the calculated and experimental appearance energy values. As the number of the fragment products increases the difference between the theoretical and experimental data also increases.

The energy characteristics of sulphur clusters have been studied theoretically, including the energies of ionisation and electron affinity as well as the dissociation energies, which characterize the production of neutral fragments. Various dissociative ionization channels of S_n ($n = 2-8$) molecules were calculated and analysed. The appearance energies of positive ion fragments are calculated along these channels. A good overall agreement is obtained in general between our calculated values and the available experimental data.

The appearance energies of ion fragments in dissociative ionisation of organic target molecules of CH_4 and C_2H_6 have been calculated as well. The dissociative ionisation reaction channels are investigated by the coupled cluster method, taking into account those with formation of doubly charged positive as well as with negative ions. The appearance energy increases monotonically as the number of hydrogen atoms of the final fragment ion decreases. A good overall agreement obtained between the calculated and measured energy characteristics of the fragments.

Theoretical description of differential and integral – elastic, momentum transfer and viscosity – cross sections of potential scattering of electrons by phosphorus, sulphur and antimony molecules as well as by carbon and sulphur fluorides is provided in a wide energy range. The calculations are based on the independent atom model, using the real optical potential method.

The cross-sections of elastic electron scattering by the P_n ($n = 2-4$) molecules have been calculated for the first time up to 30 eV collision energies. Our cross sections for the P_2 molecule are in a good agreement with the available data in literature. The integral cross section values are proportional with the number of atoms in the target molecule. They are characterized with a single wide maximum.

The processes of potential scattering of electrons by Sb_n ($n = 2-4$) molecules have been studied theoretically for the first time in the 1–1000 eV energy range. The obtained cross sections are compared with the available experimental and theoretical data. The comparison shows a good agreement in general. The differential cross sections have difficult structure, the number of minima increases as the collision energy increases. The integral cross sections are characterized with a monotonic structure with two smooth maxima.

The characteristics of elastic electron scattering by S_n ($n = 2-4$) molecules have been calculated for the first time. A systematic comparison of our calculations is presented in this work along with other theoretical scattering cross sections by the atomic and triatomic molecular sulphur as well as with the experimental data for CS_2 and H_2S target molecules. A rather good qualitative agreement is obtained between the compared cross sections. The angular behaviour of the differential cross sections of scattering by the S_n molecules is similar. The integral cross sections monotonically decrease in the complete investigated energy range.

The cross sections of elastic electron scattering by CF_n ($n = 1-4$) fluorocarbons have been systematically calculated in the energy range from 1 up to 1000 eV. A rather good qualitative agreement is obtained between our calculated and the different experimental and theoretical data. The overlap between these cross sections is better, when the number of fluorine atoms of the target molecule is less. The calculated integral cross sections are comparable with the experimental ones.

The potential scattering of electrons by sulphur fluorides SF_n ($n = 1-6$) has been systematically studied by theoretical methods in the 5–700 eV energy range. Our integral cross sections are compared with the available experimental and theoretical data of scattering by the SF_6 molecule and its radicals. The differential cross sections are compared only with the SF_6 scattering data. The angular behaviour of differential as well as the energy behaviour of integral cross sections are in a good qualitative agreement with the mentioned data above ~40–50 eV energies.

It is emphasized in the work that in order to calculate the differential cross sections of scattering the more adequate method is the general approximation of the independent atom model, while for calculating the integral cross sections – it is better to use the simple additivity rule. It is also shown that taking into consideration the absorption effects has less influence on the behaviour and more influence on the amplitude of the cross sections of electron scattering by molecules. The further ways of development of our method proposed to study the electron scattering by molecules is pointed out, in which taking into account the characteristics of the molecule's inner structure is highly necessary.

Keywords: molecule, electron, ion, dissociative ionisation, appearance energy, scattering, amplitude, differential cross section, integral cross section, optical potential, optical theorem.

Підписано до друку: 03.12.2018 р.
Формат 60х84/16. Умовн. друк. арк. 1,44. Зам. № 112. Наклад 110 прим.
Видавництво УжНУ «Говерла».
88000, м. Ужгород, вул. Капітульна, 18. E-mail: hoverla@i.ua

*Свідоцтво про внесення до державного реєстру
видавців, виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції –
Серія 3т № 32 від 31 травня 2006 року*