

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

Демеш Шандор Шандорович

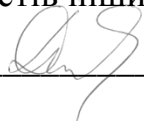
УДК 530.145; 539.14/16/18;
539.182/184/186/189

ДИСЕРТАЦІЯ
БАГАТОАТОМНІ СТРУКТУРИ ТА ПОТЕНЦІАЛЬНЕ РОЗСІЮВАННЯ
ЕЛЕКТРОНА НА МОЛЕКУЛАХ

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



Ш.Ш. Демеш

Науковий керівник: Ремета Євген Юрійович, доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник.

Ужгород – 2018

АНОТАЦІЯ

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

Для виконання задач досліджень використовувалися методи теоретичної, математичної та обчислювальної фізики. Для опису потенціального розсіювання електрона молекулами застосована теорія неоднорідного електронного газу та різні наближення теорії функціонала густини, разом із двома наближеннями моделі незалежних атомів. Для *ab initio* розрахунків структури молекул застосовані методи теорії функціонала густини, а також теорії збурень та зв’язаного кластера в рамках програмних пакетів GAMESS-US та GAUSSIAN.

Представлено короткий огляд та аналіз теоретичних методів дослідження структурних характеристик різнотипних молекул. Вказано, що найскладнішою задачею у таких методах є точне врахування міжелектронної кореляції, яка є ключовою у вивченні процесу дисоціативної іонізації молекул електронним ударом.

Систематично розглянуто різноманітні теоретичні підходи для вивчення процесу пружного розсіювання електрона на гомо- та гетероядерних молекулах. Вказано, що найскладнішою задачею при цьому є опис електронної густини багатоатомної системи, яка не є сферично симетричною.

Вперше розраховано енергії появи позитивно заряджених іонних фрагментів з молекул фторидів сірки SF_n ($n = 1-6$). Проаналізовані можливі супутні шляхи перебігу реакції дисоціативної іонізації, які включають в себе утворення нейтральних, негативно заряджених та збуджених фрагментів. Отримано задовільне співпадіння

між розрахованими та експериментальними величинами енергій появи позитивних іонів. З ростом кількості утворених фрагментів відмінності між теоретичними та експериментальними величинами енергій появи збільшуються. Так, наприклад, експериментальні енергії появи фрагментів SF_3^+ , SF_4^+ та SF_5^+ з молекули SF_6 зростають від ~ 15 до ~ 20 еВ. Іони SF_2^+ , SF^+ та S^+ водночас характеризуються більшими енергіями появи з SF_6 – від ~ 20 до ~ 38 еВ.

Теоретично вперше досліджено енергетичні характеристики кластерів сірки, а саме енергії іонізації та спорідненості до електрона та енергії дисоціації на нейтральні фрагменти за різними каналами. Розраховано та проаналізовано різні канали дисоціативної іонізації молекул S_n ($n = 2-8$). Встановлено енергії появи позитивних іонних фрагментів за цими каналами та отримані нами результати співставлені з наявними експериментальними даними. Отримано задовільну узгодженість між розрахованими нами та експериментальними величинами. Показано, що при дисоціативній іонізації складних, багатоатомних кластерів сірки (наприклад, S_8 та S_6) поява іонних фрагментів з малою кількістю атомів (S_2^+ та S^+) характеризується невеликими пороговими енергіями – 10–12 еВ. При цьому для фрагментів S_3^+ та S_4^+ енергія появи дещо вища – 12.2–14.3 еВ.

Вперше розраховано енергії появи іонних фрагментів з органічних молекул мішеної метану (CH_4) та етану (C_2H_6) в процесі дисоціативної іонізації. Методом зв'язаного кластера досліджені канали проходження реакції фрагментації, включаючи канали з утворенням двозарядних позитивних, а також негативних іонів. Показано, що енергія появи монотонно зростає із зменшенням кількості атомів водню в кінцевому іонному фрагменті. У цілому отримано задовільне співпадіння між розрахованими та експериментальними величинами енергетичних характеристик фрагментів. Двозарядні іони характеризуються значно більшими енергіями появи (32.2–43.3 еВ), у порівнянні із однозарядними. У випадку останніх відмінності між теорією та експериментом зростають, і складають 1–3 еВ. Розраховані нами дані, як правило, можуть відігравати ключову роль в інтерпретації складних каналів дисоціативної іонізації.

Дано теоретичний опис диференціальних та інтегральних – пружні, передачі імпульсу, в'язкості – перерізів процесу потенціального розсіювання електрона на молекулах фосфору, сурми, сірки, фторидах вуглецю та сірки у широкому інтервалі енергій зіткнень. Методика ґрунтується на підході моделі незалежних атомів, з використанням метода безпараметричного дійсного оптичного потенціала. Застосовано два наближення даного підходу – загальне та просте правило додавання, що задовольняє оптичній теоремі.

Вперше систематично розраховані перерізи пружного розсіювання електрона на молекулах фосфору P_n ($n = 2-4$) для енергій зіткнень до 30 еВ. Розраховані перерізи розсіювання на молекулі P_2 добре узгоджуються із наявними літературними даними. Отримані диференціальні перерізи мають складний характер, їхня форма та амплітуда суттєво залежать від енергії зіткнень. Величина інтегральних перерізів прямо пропорційна числу атомів у молекулі-мішені. Ці перерізи характеризуються одним широким максимумом: у пружних перерізах при енергіях 5–15 еВ, а у перерізах передачі імпульсу і в'язкості – від 3 до 8 еВ.

Теоретично вперше досліджено процеси розсіювання електрона молекулами сурми Sb_n ($n = 2-4$) в інтервалі енергії зіткнень 1–1000 еВ. Отримані перерізи співставлені із наявними експериментальними та теоретичними даними. Результати в цілому добре узгоджуються. Диференціальні перерізи мають складну структуру, кількість мінімумів зростає із ростом енергії зіткнень. При енергії зіткнень більше 75 еВ абсолютна різниця між мінімумом та максимумом цих перерізів сягає 5–6 порядків, а при енергіях 10–15 еВ – ~ 4 порядки. Інтегральні перерізи мають монотонну структуру і характеризуються двома згладженими максимумами.

Вперше визначені характеристики пружного розсіювання електрона на малоатомних молекулах сірки S_n ($n = 2-4$). Представлено аналіз та систематичне співставлення результатів наших розрахунків з іншими теоретичними перерізами розсіювання на атомі та триатомній молекулі сірки, а також із експериментальними даними для молекулярних мішеней CS_2 та H_2S . Отримано добре якісне співпадіння між величинами перерізів. Кутова поведінка диференціальних перерізів розсіювання на S_n є подібною, незалежно від енергії зіткнень. При енергіях 10–15 еВ абсолютна різ-

ниця між мінімумом і максимумом даних перерізів складає ~ 2 порядки, а при енергії вище 100 еВ вона сягає 5–6 порядків. Інтегральні перерізи є майже монотонно спадаючими у всьому діапазоні досліджених енергій.

Систематично розраховані перерізи пружного розсіювання електрона на ряді молекул фторвуглецю CF_n ($n = 1-4$) в області енергій зіткнень від 1 до 1000 еВ. Отримано добру якісну узгодженість між розрахованими нами перерізами та різними експериментальними і теоретичними даними. Зі зменшенням числа атомів фтору у молекулі-мішені така узгодженість стає кращою. Інтегральні пружні перерізи достатньо добре описують експериментальні, починаючи з енергій 10 еВ для CF_2 та 40 еВ для CF_4 . У випадку розсіювання електрона на радикалі CF_3 отримані нами величини перерізів ближчі до експериментально вимірних значень, ніж розраховані іншими теоретичними методами. Зроблено висновок про можливий вплив збудження радикала CF_3 на величину перерізів.

Вперше систематично досліджено процес потенціального розсіювання електрона молекулами фторидів сірки SF_n ($n = 1-6$) в інтервалі енергії зіткнень 5–700 еВ. Розраховані інтегральні перерізи порівнюються із експериментальними та теоретичними даними для процесу розсіювання молекулою SF_6 та її радикалами. Диференціальні перерізи порівнюємо з даними розсіювання на SF_6 . Кутова поведінка диференціальних та енергетична поведінка інтегральних перерізів розсіювання добре узгоджуються із цими даними при енергії вище $\sim 40-50$ 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. Зроблено важливий висновок про подальший розвиток методу розсіювання електрона на молекулах з урахуванням характеристик її внутрішньої структури.

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

SUMMARY

Demesh Sh.Sh. Many-atom structures and potential scattering of electrons by molecules. – Qualifying scientific work should be treated as a manuscript.

Thesis 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, 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.

A short description and analysis of those theoretical methods is presented, which are used to investigate the structural characteristics of the molecules. It is pointed out that the most difficult task in these is to adequately take into account the effects of interelectronic correlation, which is in the key role while studying the processes of electron-impact dissociative ionization of molecules.

A systematic introduction of different theoretical approaches is presented, which are used for studying the elastic electron scattering processes by homo- and heteronuclear molecules. As we mentioned, the most difficult task in these could be the description of the electron density of many-atom systems, which are not spherically symmetric.

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. For example, the experimental appearance energies of SF_3^+ , SF_4^+ and SF_5^+ fragments from the SF_6 molecule are increasing from ~ 15 to ~ 20 eV. At the same time the SF_2^+ , SF^+ and S^+ ions have higher appearance energies – from ~ 20 up to ~ 38 eV.

First time have been studied theoretically the energy characteristics of sulphur clusters, 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 obtained along these channels, while the results are compared with the available experiments. A good agreement is achieved between the calculated and measured values. It is shown that the appearance of ion fragments with a small number of atoms (S_2^+ and S^+) from larger sulphur clusters (S_8 or S_6) is characterised with lower threshold energies – 10–12 eV. The appearance energies of S_3^+ and S_4^+ fragments are, however, slightly higher – 12.2–14.3 eV.

The appearance energies of ion fragments in dissociative ionisation of organic target molecules of methane (CH_4) and ethane (C_2H_6) have been calculated first time. The fragmentation reaction channels are investigated by the coupled cluster method, taking into account the channels with formation of doubly charged positive as well as with negative ions. It is shown that 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. Doubly charged ions are characterized with higher appearance energies (32.2–43.3 eV) as compared with the singly charged ones. In case of the previous, the difference between the theoretical and experimental energies increases up to 1–3 eV. Our calculated data can play a key role in the interpretation of the difficult dissociative ionisation channels.

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 parameter-free real optical potential method. Two approximations of this model are used – the general and the simple additivity rule, which coincides with the optical theorem.

The cross sections of elastic electron scattering by the P_n ($n = 2-4$) molecules have been calculated systematically for the first time up to 30 eV collision energies. The calculated cross sections for P_2 molecule are in a good agreement with the available data in literature. The obtained differential cross sections have a complicated behaviour: their form and amplitude strongly depend on the collision energy. The integral cross section values are directly proportional with the number of atoms in the target molecule. They are characterized with a wide maximum: the elastic cross sections are in the 5–15 eV energy range, while the momentum-transfer and viscosity cross sections are from 3 to 8 eV.

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 results are in a good agreement in general. The differential cross sections have difficult structure, the number of minima increases as the collision energy increases. The absolute difference between the minimum and the maximum of these cross sections above 75 eV energies takes 5–6 orders of magnitude, while the same difference at 10–15 eV is ~ 4 orders. The integral cross sections are characterized with a monotonic structure with two smooth maxima.

The characteristics of elastic electron scattering by few-atomic sulphur molecules S_n ($n = 2-4$) have been obtained 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 S_n is similar, independently from the collision energy. The absolute difference between the minimum and the maximum of the cross sections is about 2 orders of magnitude at 10–15 eV energies, while the same difference reaches 5–6 orders of

magnitude above 100 eV. The integral cross sections monotonically decrease in the complete investigated energy range.

The cross sections of elastic electron scattering by a series of fluorocarbons CF_n ($n = 1-4$) 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 becomes better as the number of fluorine atoms of the target molecule decreases. The calculated elastic integral cross sections are rather well comparable with the experimental ones – especially above 10 eV in case of CF_2 and above 40 eV for CF_4 . In case of electron scattering by the CF_3 radical, our calculated values are closer to the experimental data, as compared with the results of other theoretical methods. An effective dependence of the cross sections on the excitation of the CF_3 radical has been supposed.

The potential scattering of electrons by sulphur fluorides SF_n ($n = 1-6$) has been systematically studied by theoretical methods for the first time in the 5–700 eV energy range. The calculated integral cross sections are compared with the available experimental and theoretical data of scattering processes by the SF_6 molecule and its radicals. The differential cross sections are compared with the data of scattering by the SF_6 . 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в наукових фахових виданнях:

1. 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).
2. 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).
3. 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).
4. Демеш, Ш.Ш.: Енергії появи іонів фторидів сірки та енергії іонізації молекулярних орбіталей. *Наук. Вісн. Ужг. Унів. Сер. Фіз.* **38**, 110–120 (2015).
5. Демеш, Ш.Ш.: Метод оптичного потенціалу для розсіювання електрона молекулою. *Наук. Вісн. Ужг. Унів. Сер. Фіз.* **38**, 149–156 (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).

Матеріали наукових конференцій:

1. 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).

2. 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).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. Demesh, Sh.Sh., Remeta, E. Yu.: Appearance energies of S_k^+ ions from S_n molecules studied ab initio. In: Tökési, K. (ed.) *Book of Abstracts of 3rd XLIC General Meeting*, p. 33. ATOMKI/ DE/ ELFT, Debrecen (2015).

9. 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).
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Gomonai, A.N., Demes, S., Gomonai, A.I., Hutyk, 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.
17. 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.

18. Демеш, Ш.Ш.: *Ab initio* розрахунки енергій появи іонних фрагментів молекули SF₆. В: Завілопуло, А.М. (укл.) Матеріали міжнародної конференції молодих учених та аспірантів ІЕФ-2015, с. 36–37. Ужгород, 18-22 травня 2015 р.
19. 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.
20. 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.
21. Демеш, Ш.Ш., Слиган, Н.В.: Пружне розсіювання електрона молекулами CF₃ та CF₂Cl 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.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ТЕОРЕТИЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРИ МОЛЕКУЛ ТА ПРОЦЕСУ ЗІТКНЕННЯ ЕЛЕКТРОНА З МОЛЕКУЛОЮ	27
1.1. Вступ до розділу 1	27
1.2. Теоретичні методи вивчення структурних характеристик молекул	29
1.2.1. Методи Хартрі та Хартрі-Фока	32
1.2.2. Наближення Борна-Оппенгеймера.....	34
1.2.3. Метод Хартрі-Фока для молекул	35
1.2.4. Метод ЛКАО. Базисні функції	36
1.2.5. Врахування електронної кореляції. Теорії збурень і зв'язаного кластера.....	37
1.2.6. Теорія функціонала густини	41
1.2.7. Обчислювальні програми GAUSSIAN, GAMESS, MOLPRO та інші	44
1.3. Теоретичні методи вивчення характеристик потенціального розсіювання електрона на молекулах	46
1.3.1. Метод сильного зв'язку каналів	47
1.3.2. Метод R -матриці	48
1.3.3. Багатоканальний метод Швінгера з псевдопотенціалами	49
1.3.4. Підходи з використанням оптичних потенціалів	51
1.3.5. Модель незалежних атомів і SCAR поправка.....	53
1.3.6. Одноцентрове наближення	55
1.4. Висновки до розділу 1	57
РОЗДІЛ 2. ЕНЕРГІЇ ПОЯВИ ІОННИХ ФРАГМЕНТІВ ПРИ ДИСОЦІАТИВНІЙ ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРІМ.....	58
2.1. Вступ до розділу 2	58
2.2. Молекула гексафториду сірки (SF_6)	59
2.3. Молекули сірки S_n ($n = 2-8$)	69
2.4. Молекула метану (CH_4).....	74
2.5. Молекула етану (C_2H_6).....	80
2.6. Кінетична енергія іонних фрагментів у процесах зіткнення швидких іонів з молекулами.....	86
2.7. Висновки до розділу 2	91
РОЗДІЛ 3. ПОТЕНЦІАЛЬНЕ РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНА НА МОЛЕКУЛАХ ТА ОПТИЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ ВЗАЄМОДІЇ ЕЛЕКТРОНА З АТОМНОЮ СИСТЕМОЮ.....	93

	15
3.1. Вступ до розділу 3	93
3.2. Розсіювання електрона на молекулі у моделі незалежних атомів	94
3.3. Амплітуди, парціальні фазові зсуви та перерізи потенціального розсіювання електрона на атомі.....	97
3.4. Потенціали взаємодії електрона з атомною системою. Локальне наближення.....	100
3.4.1. Метод оптичного потенціала.....	101
3.4.2. Статичний, спін-орбітальний та скалярно-релятивістський потенціали.....	103
3.4.3. Обмінний потенціал.....	105
3.4.4. Поляризаційний потенціал.....	106
3.4.5. Потенціал поглинання.....	110
3.5. Висновки до розділу 3.....	111
РОЗДІЛ 4. ПОТЕНЦІАЛЬНЕ РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНА НА ГОМОАТОМНИХ МОЛЕКУЛАХ.....	113
4.1. Вступ до розділу 4	113
4.2. Розсіювання на молекулах фосфору P_n ($n = 2-4$)	114
4.2.1. Диференціальні перерізи.....	115
4.2.2. Інтегральні перерізи.....	118
4.3. Розсіювання на молекулах сурми Sb_n ($n = 2-4$).....	121
4.3.1. Диференціальні перерізи.....	122
4.3.2. Інтегральні перерізи.....	126
4.4. Розсіювання на молекулах сірки S_n ($n = 2-4$)	130
4.4.1. Диференціальні перерізи.....	133
4.4.2. Інтегральні перерізи.....	138
4.5. Висновки до розділу 4.....	142
РОЗДІЛ 5. ПОТЕНЦІАЛЬНЕ РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНА НА ГЕТЕРОАТОМНИХ МОЛЕКУЛАХ.....	144
5.1. Вступ до розділу 5	144
5.2. Розсіювання на молекулах CF_n ($n = 1-4$).....	145
5.2.1. Диференціальні перерізи.....	148
5.2.2. Інтегральні перерізи.....	155
5.3. Розсіювання на молекулах SF_n ($n = 1-6$).....	161
5.3.1. Диференціальні перерізи.....	165
5.3.2. Інтегральні перерізи.....	170
5.4. Висновки до розділу 5.....	174
ВИСНОВКИ ТА ЗАКЛЮЧНІ ПОЛОЖЕННЯ	176
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	178

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

B3LYP	– Обмінно-кореляційний функціонал з кореляцією за Lee-Yang-Parr;
B3PW91	– Обмінно-кореляційний функціонал з кореляцією за Perdew-Wang;
CC	– coupled cluster (метод зв'язаного кластера – ЗК);
CCSD(T)	– CC with single, double excitation and triple corrections (метод ЗК із одиночним, подвійними збудженням та потрійною корекцією);
IAM-SCAR	– IAM with screen correction additivity rule (МНА з поправкою на міжатомне екранування);
NIST	– National institute of standards and technology (Національний інститут стандартів і технологій, США);
RSEP	– relativistic SEP (релятивістський стат-обмінно-поляризаційний);
RSEPA	– RSEP with absorption (RSEP з поглинанням);
SCOP	– Spherical Complex Optical Potential (сферично-комплексний ОП);
SE	– static-exchange (стат-обмінний);
SEP	– static-exchange-polarization (стат-обмінно-поляризаційний);
ВКЕ	– виділена кінетична енергія (kinetic energy release – KER);
ГОФ	– гаусові орбітальні функції;
ДІ	– дисоціативна іонізація;
ДП	– диференціальний переріз (differential cross section – DCS);
еВ	– електронвольт (electronvolt – eV);
ІП	– інтегральний переріз (integral cross section – ICS);
МНА	– модель незалежних атомів (independent atom model – IAM);
МНА-ПД	– наближення правила додавання (IAM additivity rule – IAM-AR);
МО	– молекулярна орбіталь;
МП2	– теорія збурення Меллера-Плессета другого роду;
ОК	– обмінно-кореляційний;
ОП	– оптичний потенціал;
ТФГ	– теорія функціонала густини (density functional theory – DFT);
ХК	– Хоенберг-Кон ;
ХФ	– Хартрі-Фок.

ВСТУП

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 [2]. 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) [3]. 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.

Фундаментальне значення. 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 [3].

Теоретичний опис процесів розсіювання електрона на молекулярних мішенях є фундаментально важливим, особливо для порівняння, доповнення та аналізу експериментальних даних [4, 5]. 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 [6].

Прикладне значення. 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 біофізика, радіаційна медицина та астрофізика [7]. 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 – на молекулярному або атомарному рівні [2, 8]. 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.

Дану роботу можна поділити на три основні частини. У першій частині надано загальний огляд теоретичних методів, які застосовують у вивченні структурних характеристик молекул. Також розглянуті теоретичні підходи і моделі, що використовують для опису потенціального розсіювання електрона на молекулярних мішенях.

У другій частині дисертації нами теоретично досліджені енергетичні характеристики – енергії іонізації та спорідненості до електрона та енергії дисоціації і появи

– фрагментів, які утворюються у процесі дисоціативної іонізації молекул електронним ударом. У цій частині найбільша увага присвячена розрахунку та аналізу енергій появи позитивних іонних фрагментів за різними каналами фрагментації вихідної молекули. Ці величини, як правило, вимірюють експериментально, хоча канали реакції при цьому найчастіше залишаються невідомими. У нашій роботі дана повна енергетична картина для процесів дисоціативної іонізації молекулярних мішеней: гексафторида сірки (SF_6), кластерів сірки S_n ($n=2-8$), метану (CH_4) та етану (C_2H_6).

У третій частині роботи нами теоретично досліджено перебіг процесу пружного розсіювання електрона на різних молекулярних мішенях. У залежності від типу молекули-мішені, цю частину поділено на два розділи. У першому розраховано перерізи та описано їх поведінку для розсіювання електрона на гомоядерних молекулах фосфору P_n , сурми Sb_n та сірки S_n ($n = 2-4$). У другому, що закінчує роботу, розраховано перерізи та описано їх поведінку для процесу розсіювання електрона на гетероядерних молекулах фторидів – вуглецю CF_n ($n = 1-4$) та сірки SF_m ($m = 1-6$).

Гексафторид сірки є прозорим, негорючим, надвисоко впливовим парниковим газом. Цю молекулу широко застосовують у плазмовій фізиці, для обробки напівпровідників, а також як газо-фазний діелектрик у виробництві продуктів електротехніки високої напруги та навіть у медицині для ультразвукової візуалізації [9]. За рахунок її великого практичного значення, низку експериментальних та теоретичних робіт присвячено вивченню її будови та взаємодії із різними елементарними частинками. Наприклад, у роботах [10–13] експериментально досліджено процес ДІ електронним ударом та визначено порогові енергії появи позитивних фрагментів. Слід звернути увагу, що в даних роботах не проаналізовані канали фрагментації, а тільки з певних емпіричних міркувань вказано на можливі типи нейтральних продуктів.

У роботах [14–18] експериментально, а у [19–22] теоретично вивчені процеси пружного розсіювання електрона на молекулі SF_6 . Результати з перерізів відносно добре узгоджуються, але часто невідомими є дані при малих і великих кутах розсіювання. Слід звернути увагу також, що в літературі нема оцінки пружних перерізів розсіювання електрона на радикалах SF_m ($m = 1-5$), які є важливими для характеристик та контролю плазмових процесів за участі гексафториду сірки.

Молекули (кластери) сірки є різними за своїми структурними властивостями. Вони мають найбільшу кількість алотропних модифікацій, які спостерігаються у всіх фазових станах. Сірка є одним із найбільш домінантних елементів VIA групи, випромінювання якої в радіочастотному діапазоні реєструють у міжзоряному середовищі та у різних зоряних джерелах, кометах і т.п. [23]. У газовій фазі їх склад сильно залежить від температури пари [24]. Так, уже при 383.15 К насичена пара сірки містить молекули S_n ($n = 2-8$). Енергії появи іонів S_n^+ ($n = 2-8$) було виміряно експериментально у [23, 25–27], однак повний аналіз каналів дисоціативної іонізації у вказаних роботах відсутній. Процеси пружного розсіювання електрона сіркою на теперішній стан досліджено виключно теоретичними методами – у [28–30] тільки для атомарної мішені, а у [31] розглянуто розсіювання електрона молекулою S_3 .

Інтерес до експериментального дослідження молекули метану обумовлений тим, що вона є основним представником органічних речовин в атмосфері з концентрацією, істотно більшою інших органічних сполук [32]. Метан також входить до складу атмосфери деяких планет і є важливим компонентом у промисловій плазмовій обробці матеріалів [33]. Крім того, молекули малих вуглеводів є складовою частиною плазмового кордону в термоядерних реакторах, а процеси іонізації під дією електронів є одними з основних, що відбуваються в такому середовищі [34]. Експериментальні роботи з вивчення процесу ДІ молекули CH_4 електронним ударом [32–35], свідчать про важливість досліджень таких реакцій. Варто знову відмітити, що повного аналізу каналів ДІ у вказаних вище роботах не дано. Хімічні і фізичні властивості молекули етану C_2H_6 дуже подібні до метану CH_4 . Процеси перебігу ДІ етану електронним ударом експериментально детально вивчені у роботах [36–40]. У роботі [40], окрім експериментальних значень енергії появи, наведено їх наближені теоретичні величини, і, разом з тим, дана певна оцінка каналів фрагментації.

Хоча зіткнення електрона з двоатомними молекулами азоту N_2 є одним із найбільш широко досліджених процесів у фізиці електрон-молекулярних зіткнень, процеси розсіювання електронів на гомоядерних молекулах P_2 , та Sb_2 , атоми яких також мають np^3 ($n = 3,5$) валентну електронну оболонку практично не досліджені. Єдиною роботою, у якій теоретично вивчалися $e^- + P_2$ та $e^- + Sb_2$ розсіювання є [41]. Перерізи

пружного розсіювання електрона на Sb_4 експериментально були досліджені у роботі [42] в інтервалі середніх енергій, вище 50 eV. У науковій літературі нема даних про перерізи процесів зіткнень електрона з молекулами P_3 , P_4 та Sb_3 , хоча є фундаментальний науковий інтерес до досліджень таких процесів.

Характеристики розсіювання електронів молекулою флуорометану CF_4 та її радикалами мають широке застосування у фізиці низькотемпературної плазми при обробці напівпровідникових приладів, у газових лазерах, а також у фізиці атмосферних явищ та екології [43–46]. Велика кількість експериментальних та особливо теоретичних робіт з дослідження розсіювання електронів на радикалах фторвуглець свідчить про значний попит на такі дані. У фізиці плазми, наприклад, молекули флуорометану дисоціюють на низку продуктів-радикалів CF_n ($n = 1–3$) [43, 47]. Поведінка перерізів пружного розсіювання електрона молекулою флуорометану CF_4 інтенсивно вивчалася експериментально уже з кінця 80-х р. 20 ст. [17, 48–50]. Водночас, такі дослідження з її радикалами CF_3 та CF_2 почалися значно пізніше, тільки в останні роки [44–47]. При цьому спостерігали низку неочікуваних та не пояснених явищ, наприклад аномально великі перерізи [45]. Перерізи розсіювання електрона простим радикалом CF до теперішнього часу вивчено тільки теоретично [51, 52].

Таким чином, можна зробити висновок, що на початок наших досліджень був відсутній, повністю або частково, теоретичний аналіз фрагментації при ДІ молекул SF_6 , S_n ($n=2–8$), CH_4 та C_2H_6 електронним ударом. Також, були тільки частково досліджені процеси пружного розсіювання електрона гомоядерними P_n , Sb_n , S_n ($n = 2–4$) і гетероядерними CF_4 та SF_6 молекулами та їх радикалами. Слід відмітити, що у випадку нейтральних фрагментів CF_n ($n = 1–3$) і SF_m ($m = 1–5$) існувало занадто мало робіт, в яких вивчали їх взаємодію з електронами, хоча є великий попит на такі дані, як з фундаментальної, так і з практичної точок зору.

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 напрямками 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. Можна відзначити такі основні елементи новизни роботи:

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 інтерпретацію експериментальних результатів та визначити канали фрагментації при ДІ.

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.

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.

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.

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 [53, 54]; йому належить основний внесок у написанні статей [55, 56]; написано спільно із Є.Ю. Реметою та В.І. Келеменом [57–60]; з О.В. Паппом, Є. Тамулієне, Л.Г. Романовою, В.С. Вукстичем та О.В. Снігурським – стаття [61].
- 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 елементарних процесів в атомних системах “СЕРАС 6” (м. Братислава, Словаччина, 2014 р.) та “СЕРАС 7” (м. Пругоніце, Чехія, 2017 р.);
- міжнародній конференції з фізики фотонних, електронних і атомних зіткнень “ICPEAC XXIX” (м. Толедо, Іспанія, 2015 р.);
- міжнародній генеральній нараді “ХЛІС 3” (м. Дебрецен, Угорщина, 2015 р.) та “ХЛІС 4” (м. Прага, Чехія, 2017 р.);
- європейській конференції з атомів, молекул та фотонів “ЕСАМР 12” (м. Франкфурт-на-Майні, Німеччина, 2016 р.);
- міжнародній конференції молодих вчених та аспірантів “ІЕФ-2015” (м. Ужгород, 2015 р.) та “ІЕФ-2017” (м. Ужгород, 2017 р.)
- міжнародній конференції Європейської Групи з Атомних Систем “EGAS 50” (м. Краків, Польща, 2018 р.);

Матеріали дисертаційної роботи неодноразово доповідалися на семінарах Інституту електронної фізики НАН України.

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.

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ТЕОРЕТИЧНИХ МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРИ МОЛЕКУЛ ТА ПРОЦЕСУ ЗІТКНЕННЯ ЕЛЕКТРОНА З МОЛЕКУЛОЮ

1.1. Вступ до розділу 1

На початку минулого століття фізики встановили, що класична механіка не здатна адекватно описувати поведінку та взаємодію мікрочастинок, таких як електрони або нуклеони атомів і молекул. Пізніше виявилось, що поведінку таких частинок треба описувати виключно на базі нової науки – квантової механіки [62].

На даний час сформулювалася ряд цілих напрямків квантової механіки. Наприклад, квантова хімія – це науковий напрям, який використовує закони квантової механіки для опису руху та властивостей електронів у зв'язаних системах, у таких структурах як атоми, молекули, кластери, наноструктури, тверді тіла, і т.п. Використовуючи різні підходи квантової хімії – від методів Хартрі-Фока, теорії збурень і зв'язаного кластера через теорію функціонала густини аж до багатоконфігураційних *ab initio* методів – можна отримати детальну і точну інформацію як про мікро- так і про макроскопічні властивості структури різноманітних багатоатомних об'єктів. У фізичній хімії такі методи дозволяють розрахувати термодинамічні властивості молекул газів, такі як ентропія, ентальпія, теплоємність та ін., або навіть інтерпретувати спектри випромінювання та поглинання (абсорбції) молекул, визначити міжатомні відстані і кути, дипольні моменти молекул та різницю між ізомерними молекулами, розраховуючи повну енергію багатоатомних систем. Тепер на основі методів квантової хімії розробляють обчислювальні програми (коди), за якими можна розрахувати всі молекулярні властивості на тому чи іншому рівні квантово-механічної теорії. Ці коди мають широкий діапазон наукового і практичного застосування і подальші величезні перспективи. Їх використовують в науці – від атомної фізики до фармакології, у фізиці твердого тіла та у плазмовій фізиці, у квантовій електроніці, та навіть у біофізиці. Тому квантова хімія на теперішньому етапі розвитку обчислю-

вальної техніки вважається одним із найбільш потужних теоретичних наукових напрямів. Її розвиток і удосконалення є вкрай важливими у сучасній фізиці і хімії.

Другий важливий напрямок квантової фізики, якому присвячено дану роботу – це теорія зіткнення заряджених частинок із нейтральними та зарядженими молекулярними мішенями. Така теорія, наприклад, дозволяє описувати пружне та непружне розсіювання електронів на молекулах. Характеристики взаємодії та розсіювання являють собою, на даний час, важливий науковий інтерес, особливо при низьких енергіях частинки, що налітає. Зіткнення електронів з молекулами відіграють дуже важливу роль в широких областях наукової та технічної сфери, починаючи з досліджень дії іонізуючого випромінювання на тіло людини і молекул ДНК аж до опису різних типів взаємодії у різноманітних плазмових середовищах, у т.ч. міжзоряного. Взаємодія електронів з атомами і молекулами також лежить в основі складних процесів у низькотемпературній молекулярній плазмі. Для опису такої електрон-молекулярної взаємодії розроблено ряд різних теоретичних підходів. Але, за наявності ефективної області застосування, всі вони також мають свої переваги і недоліки. Характеристики зіткнення електрона з молекулою – ефективні перерізи розсіювання – також активно досліджують різними експериментальними методами. Тому є можливість прямого порівняння теоретичних результатів з експериментальними, таким чином аналізуючи достовірність того чи іншого квантового опису розсіювання. Результати, отримані найбільш адекватними теоріями, можна використовувати у дослідженні зіткнень заряджених частинок з такими багатоелектронними молекулярними системами, з якими важко або навіть неможливо проводити експерименти.

Велика кількість різноманітних процесів може одночасно проходити при зіткненні електрона з молекулами, включаючи процеси, які зобов'язані зміні заряду (наприклад, дисоціативне захоплення, іонізація) і процеси, при яких такої зміни не відбувається (наприклад, пружне розсіювання або збудження електронних станів молекул) [63]. При низькоенергетичному розсіюванні електронів молекулами або атомами (при енергії електрона, що налітає в інтервалі від долей еВ до 10 еВ) в основному акцентують увагу на процесах без зміни заряду. При таких енергіях зіткнення характер взаємодії частинок повністю квантовий. Тому, розробка теорій та проведення

експериментів на цьому рівні має фундаментальну наукову перспективу, особливо з точки зору квантової фізики.

1.2. Теоретичні методи вивчення структурних характеристик молекул

В даному розділі надано огляд основних теоретичних підходів, що стосуються характеристик структури, в тому числі енергетичної, молекулярних систем. Ряд успішних теорій, загалом, можна розділити на три великі групи [62, 64]:

- молекулярна механіка,
- напівемпіричні методи,
- першопринципні квантові (*ab initio*) теорії.

Молекулярна механіка є найпростішою серед цих теорій. Вона базується на добре відомих законах класичної механіки і термодинаміки, які застосовуються для опису руху електронів та атомних ядер багатоатомних систем. Тут міжчастинкові потенціали взаємодії наближені певними аналітичними виразами, тому при описі реальних молекулярних систем цей підхід дає найбільше відхилення від квантової поведінки. Єдина сфера, де успішно використовують молекулярну механіку, це дослідження макромолекулярних систем (наприклад, великі органічні молекули, що містять багато сотень, навіть тисячі атомів). У цьому випадку, вважаючи на складність математичного формалізму, квантові теорії не можуть бути ефективно застосовані.

В основі напівемпіричних теорій лежить опис деяких міжелектронних зв'язків не за законами квантової механіки, а апроксимуючи їх відомими хімічними зв'язками як емпіричними параметрами. Одним із перших таких підходів – це так звана напівемпірична теорія π -електрона [62]. Суть такої теорії полягає у розділенні електронів молекулярної системи на σ - і π -електрони, серед яких π -електрони, як відомо з хімії, більш «активно» беруть участь у хімічних реакціях. Тому основні властивості молекули будуть визначатися якраз цими π -електронами. Беручи це до уваги, в напівемпіричних теоріях істинний молекулярний гамільтоніан апроксимують так званим ефективним π -електронним гамільтоніаном. Це значною мірою зменшує математичну складність такої теорії в порівнянні із квантово-механічними підхода-

ми. Їх успішно використовують для розрахунку різних характеристик органічних молекул середнього розміру (декілька сотень атомів). Найбільш відомими і поширеними напівемпіричними методами є:

- метод вільного електрона,
- розширений метод Гюккеля,
- методи Парізер-Парр-Попл (CNDO, INDO, MNDO та ін.).

Більш детально з описом методів молекулярної механіки та напівемпіричних теорій можна ознайомитися у книгах [62] і [64].

Найбільш широко розповсюджені і найточніші теоретичні методи для дослідження структури молекул – це квантово-механічні або, інакше, *ab initio* методи [62, 64–70]. Квантово-механічна задача знаходження характеристик станів квантової системи зводиться до розв'язку певного рівняння. Таке рівняння є рівнянням Шредінгера (або Дірака, у релятивістському випадку). Для одноелектронної, одновимірної системи (наприклад, для одного електрона) воно має наступний вигляд [62]:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x,t)}{\partial x^2} + V(x,t) \Psi(x,t) , \quad (1.1)$$

де m – маса електрона, $V(x,t)$ – функція потенціальної енергії системи, а $\Psi(x,t)$ хвильова функція або функція стану системи. Згідно з законами квантової механіки, хвильова функція містить всю можливу інформацію про дану систему. Рівняння (1.1) визначає стан системи у будь-який момент часу, використовуючи хвильову функцію початкового стану. Тому, таке рівняння називається часозалежним рівнянням Шредінгера. Незалежне від часу рівняння Шредінгера має такий вигляд:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x) \psi(x) = E \psi(x) . \quad (1.2)$$

У рівнянні (1.2) $\psi(x)$ – це хвильова функція системи, що не залежить від часу. Виходячи з цих міркувань, рівняння (1.2) не може описувати стан системи в будь-який момент часу. Але, як бачимо, за його допомогою можна визначити енергію квантової системи E . Якщо потенціальна енергія системи не змінюється із часом, то між хвильовими функціями цих двох рівнянь Шредінгера існує тісний зв'язок:

$$\Psi(x,t) = \exp(-iEt / \hbar) \psi(x) . \quad (1.3)$$

У квантовій механіці часто відображають рівняння в операторному вигляді. Якщо для наведеної вище системи оператор кінетичної енергії системи визначається через [62, 66]

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2}, \quad (1.4)$$

а оператор потенціальної енергії $\hat{V} = V(x)$, то рівняння Шредінгера (1.2) можна переписати за допомогою оператора Гамільтона $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (1.5)$$

Для найпростішого атома водню можна визначити точну аналітичну хвильову функцію. У випадку атома гелію система з трьох частинок вже немає точних розв'язків, а є тільки наближені, чисельні. У випадку багатоелектронних атомних систем точний розрахунок хвильової функції практично неможливий, тому що оператор Гамільтона у цьому випадку суттєво ускладнюється. Для n -електронного атома він має такий вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Ze'^2}{r_i} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{e'^2}{r_{ij}}. \quad (1.6)$$

Тут перший доданок являє собою кінетичну енергію n -електронної системи, де ∇_i^2 – оператор Лапласа:

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}. \quad (1.7)$$

Другий доданок у рівнянні (1.6) – це потенціальна енергія притягання, яка діє між позитивно зарядженим Ze' атомним ядром та окремими електронами. Третій доданок, найскладніша складова, визначає потенціальну енергію відштовхування електронів один від одного.

У випадку молекулярних систем для електронів у потенціалі притягання позитивно заряджених атомних ядер оператор Гамільтона ще складніший за приведений у рівнянні (1.6). У такому випадку використовують наближені теоретичні методи для розрахунку хвильової системи молекули. Базовим методом для цього вважається метод Хартрі-Фока.

1.2.1. Методи Хартрі та Хартрі-Фока

У багатоелектронних системах для обраного електрона заряд ядра екранується іншими електронами, тому у результаті кожний з електронів рухається в ефективному полі, яке створене всіма частинками системи, крім обраної [65]. Тобто це – самоузгоджене поле, що формується електронами, стани яких, своєю чергою, залежать від цього поля. Такий підхід узгодженого поля до вивчення багаточастинкових систем запропонував Д.Р. Хартрі та, врахувавши принцип Паулі для електронів, цю теорію удосконалив В.О. Фок [71]. Почнемо з розгляду методу Хартрі на прикладі багатоелектронного атома.

Хартрі запропонував, застосувавши теорію збурень та варіаційний принцип (які будуть розглянуті трошки пізніше), розбиття n -електронної хвильової функції на добуток неточних одноелектронних хвильових функцій [62, 66]:

$$\varphi = g_1(r_1, \theta_1, \phi_1) g_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \cdots g_n(r_n, \theta_n, \phi_n) . \quad (1.8)$$

При розв'язку рівняння Шредінгера ці одноелектронні функції g_1, g_2, \dots, g_n шукають так, щоби мінімізувати повну енергію системи. Одноелектронні хвильові функції $g_i(r_i, \theta_i, \phi_i)$ визначені у сферичних координатах. Щоби розглянути їх у більш простому, сферичному наближенні, функції g_i задають у наступного вигляду (відокремлюють їх радіальну залежність від сферичної):

$$g_i(r_i, \theta_i, \phi_i) = h_i(r_i) Y_l^{m_i}(\theta_i, \phi_i) . \quad (1.9)$$

Тут $h_i(r_i)$ – радіальна хвильова функція, $Y_l^{m_i}(\theta_i, \phi_i)$ – сферична гармоніка, що залежить від квантових чисел l_i, m_i та кутів θ_i, ϕ_i [72]. У вигляді (1.9) найкраще можна представити атомні орбіталі, тому що вони мають сферично-симетричні хвильові функції. Самоузгоджену процедуру розрахунку функцій g_i називають методом самоузгодженого поля Хартрі (Hartree self-consistent-field, SCF). Метод Хартрі розглядає окремі одноелектронні функції g_i в узагальненому, ефективному потенціалі всіх інших електронів та атомного ядра [66, 67].

Фундаментально неточним у методі Хартрі є те, що в ньому використовуються хвильові функції g_i , які не враховують спін електрона. Щоби позбутися цього недоліку, В.О. Фок запропонував застосувати спінові функції (або спінові орбіталі) χ_i .

Спінова орбіталь є добутком одноелектронної просторової хвильової функції g_i та деякої одноелектронної спінової функції s_i , тобто $\chi_i = g_i s_i$. Таким чином, беруться до уваги принцип Паулі і антисиметричний обмін електронів. Застосувавши такі спінові функції, повну хвильову функцію n -електронної системи можна представити у вигляді детермінанта Слейтера:

$$\psi(\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{q}_1) & \chi_2(\mathbf{q}_1) & \cdots & \chi_n(\mathbf{q}_1) \\ \chi_1(\mathbf{q}_2) & \chi_2(\mathbf{q}_2) & \cdots & \chi_n(\mathbf{q}_2) \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ \chi_1(\mathbf{q}_n) & \chi_2(\mathbf{q}_n) & \cdots & \chi_n(\mathbf{q}_n) \end{vmatrix}. \quad (1.10)$$

Тут $\mathbf{q}_1, \dots, \mathbf{q}_n$ – тривимірні координати електронів.

Самоузгоджений метод розрахунку, при якому застосовуються антисиметричні спінові хвильові функції, називається методом Хартрі-Фока. Тепер можна написати диференціальне рівняння Шредингера у операторному вигляді за допомогою оператора Фока \hat{F} для i -го електрона атома:

$$\hat{F}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i, \quad (1.11)$$

де власні значення ε_i рівняння (1.11) – це енергія зв'язку електрона на i -ій спіновій орбіталі. Оператор Фока ще називають ефективним гамільтоніаном ХФ, і визначають за формулою [66]:

$$\hat{F}_i = \hat{H}_i + \sum_{j \neq i}^n [\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}], \quad (1.12)$$

де \hat{H}_i – одноелектронний оператор для i -го електрона, \hat{J}_{ij} – оператор Кулона, що визначає відштовхувальну силу між i -им та j -им електронами, а \hat{K}_{ij} – це оператор обмінної взаємодії, який визначається ефектами обміну будь-яких з двох електронів (він виникає за рахунок їх тотожності). У рівнянні (1.12) відповідні оператори визначають наступними формулами:

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}, \quad (1.13)$$

$$\hat{J}_{ij} \chi_i = \left[\int \chi_j^* r_{ij}^{-1} \chi_j d\mathbf{q}_j \right] \chi_i, \quad (1.14)$$

$$\hat{K}_{ij} \chi_i = \left[\int \chi_j^* r_{ij}^{-1} \chi_i d\mathbf{q}_j \right] \chi_j. \quad (1.15)$$

У рівняннях (1.13)-(1.15) Z – заряд ядра атома r_i – відстань між i -м електроном та ядром атома, χ_i та χ_j – спінові орбіталі, на яких знаходиться i -ий або j -ий електрон, r_{ij} – відстань між цими електронами, а \mathbf{q}_j – координати j -го електрона.

Кулонівський оператор визначає такий повний, узагальнений потенціал, який діє на i -ий електрон на спіновій орбіталі χ_i з боку $N-1$ електронів на всіх інших спінових орбіталях [66]. Тому кулонівський потенціал є локальним. Обмінний член у (1.12) з'являється від антисиметричної природи детермінанта Слейтера. Обмінний оператор є нелокальним, причому не існує такого простого потенціала $\hat{K}_{ij}(\mathbf{q}_i)$, який чітко визначений у локальній просторовій точці \mathbf{q}_i . Результат дії оператора $\hat{K}_{ij}(\mathbf{q}_i)$ на $\chi_i(\mathbf{q}_i)$ залежить від значення χ_i у всьому просторі, а не тільки у точці \mathbf{q}_i .

1.2.2. Наближення Борна-Оппенгеймера

У випадку багатоатомних молекул оператор Гамільтона має значно складніший вигляд, ніж у випадку багатоелектронного атома (1.6) [62, 64]:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_k \frac{\hbar^2}{2m_k} \nabla_k^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_k \sum_{l>k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}}. \quad (1.16)$$

Це, в свою чергу, призведе до того, що рівняння метода Хартрі-Фока теж будуть значно складнішими.

У рівнянні (1.16) індекси i та j позначають електрони молекули, індекси k та l – ядра атомів; m_e та m_k – маси електрона та ядра, відповідно; $Z_{k,l}$ – атомний номер, r_{ab} – це відстані між відповідними частинками a і b (електронами або ядрами). Ясно, що молекулярні розрахунки з рівнянням Шредінгера із точним оператором Гамільтона (1.16) надмірно складні. Рівняння (1.16) містить попарні члени відштовхування та притягання та враховує, що жодна з частинок системи не рухається незалежно від всіх інших. Таку взаємозалежність характеризують поняттям «кореляція».

Для спрощення важкої «молекулярної» проблеми застосовують наближення Борна-Оппенгеймера [62, 64, 66]. Воно ґрунтується на тому факті, що ядра значно важчі за електрони $m_k \gg m_e$, тому рухом атомних ядер можна знехтувати. Це озна-

чає, що відокремивши рух електронів від руху ядер, можна розглядати молекулу у релаксованому електронному стані, при сталих позиціях ядер. Таким чином, ми введемо поняття чисто електронного гамільтоніана, який буде мати спрощений вигляд:

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_k \frac{e^2 Z_k}{r_{ik}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} . \quad (1.17)$$

Відокремлюючи потенціал відштовхування між ядрами:

$$V_N = \sum_k \sum_{l>k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{r_{kl}} , \quad (1.18)$$

ми можемо написати рівняння Шредінгера у наближенні Борна-Оппенгеймера:

$$\left(\hat{H}_{\text{el}} + V_N \right) \psi_{\text{el}} = U \psi_{\text{el}} . \quad (1.19)$$

Тут ψ_{el} – «електронна хвильова функція», U – повна «електронна» енергія, з врахуванням відштовхування між ядрами, тобто $U = E_{\text{el}} + V_N$ (тут E_{el} – чисто «електронна» енергія при заданій конфігурації ядер атомів молекули). У подальшому під «повною енергією» молекули будемо розуміти саме енергію U .

1.2.3. Метод Хартрі-Фока для молекул

Розглянемо опис молекули із заповненою електронною оболонкою (closed shell) в методі ХФ. Виходячи з варіаційного принципу, для багатоатомної молекули отримуємо наступний вираз для електронної енергії ХФ [62, 64, 66, 68–70]:

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} H_{ii}^{\text{core}} + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} [2J_{ij} - K_{ij}] + V_N , \quad (1.20)$$

де J_{ij} та K_{ij} – інтеграли кулонівської та обмінної міжелектронної взаємодії (див. підрозділ 1.2.1 і формули (1.14) і (1.15)), енергія H_{ii}^{core} визначається через ядерний одноелектронний оператор Гамільтона $\hat{H}^{\text{core}}(1)$:

$$H_{ii}^{\text{core}} = \langle \psi_i(1) | \hat{H}^{\text{core}}(1) | \psi_i(1) \rangle . \quad (1.21)$$

Оператор $\hat{H}^{\text{core}}(1)$ є сумою оператора кінетичної енергії електрона 1 та оператора потенціальної енергії взаємодії між електроном 1 та всіма ядрами молекули (див. (1.24)), $\psi_i(1)$ – одноелектронні просторові хвильові функції цього електрона 1. Звідси випливає, що метод ХФ для молекули не враховує міжчастинкову кореляцію.

Ортонормовані хвильові функції ХФ $\psi_i(1)$ для молекули задовольняють:

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i\psi_i(1) , \quad \int \psi_i^*(1)\psi_j(1)d1 = \delta_{ij} . \quad (1.22)$$

Перейдемо до атомної системи одиниць, де $\hbar = m_e = e = 1$, і далі в роботі всюди будемо її застосувати. Тоді оператор Фока $\hat{F}(1)$ визначатиметься формулою:

$$\hat{F}(1) = \hat{H}^{\text{core}}(1) + \sum_{j=1}^{n/2} [2\hat{J}_j - \hat{K}_j] , \quad (1.23)$$

$$\hat{H}^{\text{core}}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_k \frac{Z_k}{r_{1k}} . \quad (1.24)$$

Рівняння (1.22) та (1.23) формально дуже близькі до (1.11) та (1.12). Хвильові функції ψ_i у (1.22) ми будемо називати молекулярними орбіталями (МО), а ε_i у цьому рівнянні – енергіями (або енергіями зв'язку) молекулярної орбіталі.

1.2.4. Метод ЛКАО. Базисні функції

У 1951 р. запропоновано розклад молекулярних орбіталей у множині одноелектронних функцій (див. [62, 68, 69]):

$$\psi_i = \sum_{r=1}^{N_r} c_r^i \cdot \varphi_r , \quad (1.25)$$

де ψ_i – молекулярна хвильова функція (молекулярна орбіталь), φ_r – одноелектронні базисні функції, c_r^i – коефіцієнти розкладу. В ідеальному випадку кількість базисних функцій N_r наближається до нескінченості, щоб утворити повну множину. На практиці N_r вибирають великим та кінцевим, і якщо базисні функції φ_r добре вибрані, то це може приводити до дуже малих похибок. Ітеративно розв'язуючи рівняння ХФ (1.22) із сукупністю таких базисних функцій можна знайти невідомі коефіцієнти c_r^i . Знаючи всі ці коефіцієнти, можна отримати енергії молекулярних орбіталей ε_i . Така процедура називається методом Хартрі-Фока-Рутана.

Центри базисних функцій φ_r знаходяться у центрі окремих атомів, тому їх називають атомними орбіталями і такий розклад називають ще методом ЛКАО (Лінійна Комбінація Атомних Орбіталей) [62, 68, 69]. Атомні орбіталі можна математично добре відобразити функціями Слейтера. Але, оскільки форма таких функцій не дуже

зручна для розрахунків по методу ХФ-Рутана, то, в більшості випадків в якості базисних функцій застосовують так звані гаусові орбітальні функції (ГОФ) або набір цих функцій. В останньому випадку базисні функції φ_r називають розширеними гаусовими орбітальними функціями (РГОФ), та вони виражаються лінійною комбінацією простіших, примітивних гаусових функцій:

$$\varphi_r = \sum_u d_{ur} \cdot g_u . \quad (1.26)$$

Тут g_u – примітивні ГОФ, d_{ur} – коефіцієнти розкладу примітивних ГОФ. Більшість сучасних програмних пакетів для *ab initio* розрахунків молекул в якості базису використовують якраз такі РГОФ функції.

У декартовій системі координат примітивна ГОФ має наступний вигляд:

$$g_u = N \cdot x_b^i \cdot y_b^j \cdot z_b^k \cdot \exp(-\alpha \cdot r_b^2) , \quad (1.27)$$

де i, j і k – додатні цілі числа, що визначають атомні оболонки; α – показник експоненти примітивного гаусіана, а x_b^i, y_b^j, z_b^k – декартові координати відносно координат центра атома b , а радіус $r_b^2 = x_b^2 + y_b^2 + z_b^2$. Нормуючий множник N визначається:

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} . \quad (1.28)$$

У випадку, коли $i + j + k = 0$, ГОФ називається гаусіаном s -типу; коли $i + j + k = 1$ – p -типу, у випадку $i + j + k = 2$ – d -типу, і так далі. Сукупність всіх РГОФ для однієї атомної орбіталі повинна утворювати повний набір базисних функцій. Існує багато різних наборів базисних функцій практично для всіх атомів Періодичної Системи. Вони відрізняються, в першу чергу, за кількістю і параметрами примітивних гаусових функцій для опису тієї чи іншої атомної орбіталі. У випадку важкого атома, для отримання внутрішніх атомних орбіталей використовують ще так звані псевдопотенціали або ефективні потенціали ядра [62, 64].

1.2.5. Врахування електронної кореляції. Теорії збурень і зв'язаного кластера

У методі ХФ запропоновано фундаментальне наближення, що всі електрони окремо рухаються в статичному ефективному полі всіх інших електронів та атомних

ядер (при заданій конфігурації ядер атомів молекули) [64]. Для врахування ефектів кореляційної дії електронів, існують так звані пост-ХФ наближення. За допомогою цих результати розрахунку за методом ХФ можна значно удосконалити. Найкращими «кореляційними» методами вважаються багатоконфігураційні методи. Детально з цими потужними методами можна ознайомитися в роботах [62, 64, 66, 68].

Найпростіший «кореляційний» метод, який ми детально розглянемо – це теорія збурень Меллера-Плессета (МП) [62, 64]. У 1934 р. Х. Меллер і М.С. Плессет склали основу багаточастинкової теорії збурень, в якій незбурений гамільтоніан \hat{H}^0 для молекули із повністю заповненою електронною оболонкою визначається сумою одноелектронних операторів Фока [73] (див. формули (1.22)-(1.24) та [62, 66]):

$$\hat{H}^0 = \sum_{m=1}^n \hat{F}(m) . \quad (1.29)$$

Оператор Фока у (1.29) зведемо не тільки для електрона 1, як це було зроблено у (1.22)-(1.24), а для всіх m електронів $2n$ -електронної системи.

Застосовуючи такий гамільтоніан можемо написати наступне рівняння:

$$\hat{H}^0 \Phi_0 = \left(\sum_{m=1}^n \varepsilon_m \right) \Phi_0 . \quad (1.30)$$

У цьому рівнянні n – загальна кількість заповнених молекулярних орбіталей, Φ_0 – хвильова функція ХФ (слейтерівський детермінант, який складається з усіх заповнених МО), де індексом 0 позначають основний стан. При цьому в (1.30) всі енергії ε_m містять також відштовхувальну енергію електрона на заповнених МО із усіма іншими електронами. За рахунок цього всі такі відштовхувальні члени двічі враховані, причому всі МО двічі заповнені електронами. Тому потрібно відкоригувати гамільтоніан (1.29). Таку корекцію називають збуренням \hat{H}' :

$$\hat{H}' = \sum_l^n \sum_{m>l}^n \frac{1}{r_{lm}} - \sum_m^n \sum_{k \neq m}^n \left[\hat{J}_{mk} - \hat{K}_{mk} \right] , \quad (1.31)$$

де \hat{J}_{mk} та \hat{K}_{mk} – оператори Кулона та обмінний оператор, відповідно (див. (1.14) та (1.15)). Гамільтоніан збурення \hat{H}' включає в себе різницю між точним гамільтоніаном всієї міжелектронної взаємодії молекули та незбуреним гамільтоніаном \hat{H}^0 .

Іншими словами, це визначає різницю між точним міжелектронним відштовхуванням та міжелектронним потенціалом ХФ.

Якщо в якості гамільтоніана системи використати суму операторів $\hat{H}^0 + \hat{H}'$ (тобто врахувати збурення першого роду), то неважко довести, що в якості власних значень хвильової функції Φ_0 ми отримуємо енергію ХФ E_{HF} , тобто $E_0^0 + E_0^1 = E_{\text{HF}}$. Тому легко побачити, для того щоб отримати наближену кореляційну енергію, потрібно застосовувати збурення другого роду (метод МП2). Енергетичне збурення другого роду E_0^2 буде визначатися за наступною формулою:

$$E_0^2 = \sum_{s \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_s^0 | \hat{H}' | \Phi_0 \rangle \right|^2}{E_0^1 - E_0^0}, \quad (1.32)$$

де незбурені функції ψ_s^0 являють собою всі слейтерівські детермінанти, які складаються з n спінових орбіталей. Якщо тепер позначити заповнені спінові орбітали через i, j, k, l, \dots , а всі незаповнені (віртуальні) орбітали молекули через a, b, c, d, \dots , то рівняння (1.32) можна переписати так:

$$E_0^2 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=j+1}^n \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\left| \langle ab | r_{12}^{-1} | ij \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ji \rangle \right|^2}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b}, \quad (1.33)$$

де n – кількість електронів. Таким чином електронна енергія молекули буде:

$$E = E_0^0 + E_0^1 + E_0^2 = E_{\text{HF}} + E_0^2, \quad (1.34)$$

тобто ми отримали покращену молекулярну енергію E , в якій кореляційна енергія визначається членом E_0^2 . Розрахунки за методом МП2 можна здійснювати відносно швидко, його складність в першу чергу визначається кількістю базисних функцій [64]. Серед недоліків методу слід відмітити, що він достовірний тільки для малих збурень, причому електронна кореляція в більшості випадків дає відносно суттєвий внесок в повну енергію. Тому, не можна очікувати, що МП2 метод дасть кореляційну енергію з високою точністю. Також слід відмітити, що теорія збурень МП2 не є варіаційним методом, тому в ній кореляційна енергія переоцінена, в результаті чого повна енергія може бути нижча за істинну [66]. У методі МП також не можливо розрахувати енергію збудження молекул [74], і він погано працює у випадках, коли досліджується молекула з геометрією, далекою від рівноважної [75].

Іншим, значно точним кореляційним методом вважається метод зв'язаного кластера (ЗК) (Coupled Cluster, CC) [76]. Фундаментальне рівняння в теорії ЗК виглядає таким чином [62, 64]:

$$\psi = e^{\hat{T}} \Phi_0, \quad (1.35)$$

де ψ – точна, нерелятивістська молекулярна хвильова функція основного стану, Φ_0 – ортонормована хвильова функція ХФ, а член $e^{\hat{T}}$ визначається, як:

$$e^{\hat{T}} = 1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\hat{T}^k}{k!}. \quad (1.36)$$

Тут \hat{T} це кластерний оператор:

$$\hat{T} \equiv \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_n, \quad (1.37)$$

де n – загальна кількість електронів молекули. З (1.37) оператори однократного збудження \hat{T}_1 та двократного збудження \hat{T}_2 визначають так:

$$\hat{T}_1 \Phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \Phi_i^a, \quad \hat{T}_2 \Phi_0 = \sum_{b=a+1}^{\infty} \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{j=i+1}^n \sum_{i=1}^{n-1} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab}. \quad (1.38)$$

Аналогічно попередньо розглянутому МП2 методу, заповнені спінові орбітали тут також позначені через i, j, k, l, \dots , а незаповнені – через a, b, c, d, \dots , тому Φ_i^a та Φ_{ij}^{ab} являють собою однократно та двократно збуджені слейтерівські детермінанти, в яких заповнені спінові орбітали i, j заміщені віртуальними орбіталями a, b . Коефіцієнти t_i^a та t_{ij}^{ab} потрібно знаходити так, щоб виконувалася умова (1.35). Подібні до (1.38) визначення можна дати і для операторів \hat{T}_3, \hat{T}_4 . З наведеного вище стає зрозумілим, що оператори $\hat{T}_1, \hat{T}_2, \hat{T}_3, \dots$ перетворюють слейтерівський детермінант Φ_0 в лінійну комбінацію всіх можливих збуджених детермінантів $\Phi_i^a, \Phi_{ij}^{ab}, \Phi_{ijk}^{abc}$, і т.п. Тому мета розрахунків за методом ЗК – це знаходження індивідуальних коефіцієнтів $t_i^a, t_{ij}^{ab}, t_{ijk}^{abc}$ і т.п. Такі коефіцієнти називають амплітудами. Якщо вони знайдені, то можна визначити повну енергію системи E_{CC} за методом ЗК, що містить енергію ХФ E_{HF} і високоточну кореляційну енергію E_{corr} :

$$E_{CC} = E_{HF} + E_{corr} = \left\langle \Phi_{HF} \left| \hat{H} \right| e^{\hat{T}} \Phi_{HF} \right\rangle. \quad (1.39)$$

Розрізняють методи ЗК з подвійним збудженням ЗКП (Coupled Cluster with Double excitation, CCD), з одиночним і подвійним збудженням ЗКОД (Coupled Cluster with Single and Double excitation, CCSD), з одиночним, подвійним і потрійним збудженням ЗКОДТ (Coupled Cluster with Single, Double and Triple excitation, CCSDT), і т.п. Одним із найбільш точних методів ЗК вважається метод із потрійною корекцією ЗКОД(Т) (Coupled Cluster with Single and Double excitation and Triple corrections, (CCSD(T))). Метод ЗКОД(Т) вважають «золотим стандартом» серед одноконфігураційних методів, виходячи з його точності [77, 78]. Хоча слід зауважити, що метод ЗК, аналогічно методу МП2, не є варіаційним методом.

1.2.6. Теорія функціонала густини

У 1964 р. П. Хоенберг та У. Кон склали основу зовсім нового підходу у квантовій хімії – теорії функціонала густини (ТФГ). Вони довели, що повна енергія, хвильова функція та всі електронні параметри основного стану молекули однозначно визначаються функцією розподілу електронної густини основного стану $\rho_0(x, y, z)$ [62, 64, 79]. Це називається теоремою Хоенберга-Кона (ХК). Функція $\rho_0(x, y, z)$ молекули пов'язана з хвильовою функцією основного стану Φ_0 , згідно з чого можна написати таке співвідношення:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \rho_0(x, y, z) dx dy dz = \int_{-\infty}^{\infty} |\Phi_0|^2 dx dy dz = n, \quad (1.40)$$

де n – загальна кількість електронів.

В основі ТФГ лежить таке твердження – повна електронна енергія основного стану молекули є функціоналом густини $\rho_0(x, y, z)$, тобто $E_0 = E_0[\rho_0]$. У ТФГ вважається, що кожен електрон рухається у так званому зовнішньому потенціалі $v(\mathbf{q}_i)$, який створений усіма ядрами молекули (див. також (1.16)):

$$v(\mathbf{q}_i) = \sum_k \frac{Z_k}{r_{ik}}, \quad (1.41)$$

де \mathbf{q}_i – просторові координати конкретного електрона. Такий зовнішній потенціал, за теоремою ХК, також однозначно визначений густиною $\rho_0(x, y, z)$ або $\rho_0(\mathbf{q}_i)$. Повну електронну енергію молекули можна виразити сумою:

$$E_0 = E_0[\rho_0] = \bar{T}[\rho_0] + \bar{V}_{Ne}[\rho_0] + \bar{V}_{ee}[\rho_0], \quad (1.42)$$

де $\bar{T}[\rho_0]$ – середня кінетична енергія електронів, $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$ – середня енергія притягання електронів ядрами, $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ – середня енергія міжелектронного відштовхування. Всі ці члени є також функціоналами густини $\rho_0(\mathbf{q})$. Із них однозначно відомий тільки функціонал $\bar{V}_{Ne}[\rho_0]$:

$$\bar{V}_{Ne}[\rho_0] = \int \rho(\mathbf{q})v(\mathbf{q})d\mathbf{q}, \quad (1.43)$$

тому теорема ХК не є практичним методом розрахунку повної енергії E_0 .

Для практичного застосування теореми Хоенберга-Кона, тобто для знаходження невідомих функціоналів $\bar{T}[\rho_0]$ та $\bar{V}_{ee}[\rho_0]$ У. Кон і Л. Дж. Шам розробили наступний підхід [80]. Вони розглянули неявну систему невзаємодіючих частинок, яка характеризується зовнішнім потенціалом $v_s(\mathbf{q}_i)$ та кінетичною енергією $\bar{T}_s[\rho_0]$. Якщо тепер ввести змінні

$$\Delta\bar{T}_s[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho], \quad (1.44)$$

$$\Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{q}_1)\rho(\mathbf{q}_2)}{r_{12}} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2, \quad (1.45)$$

то для енергії отримуємо:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{q})v(\mathbf{q})d\mathbf{q} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{q}_1)\rho(\mathbf{q}_2)}{r_{12}} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 + \Delta\bar{T}_s[\rho_0] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho]. \quad (1.46)$$

Тут суму невідомих функціоналів

$$\Delta\bar{T}_s[\rho_0] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] = E_{\text{EC}}[\rho] \quad (1.47)$$

називають обмінно-кореляційною (ОК) (exchange-correlation, EC) енергією, яка є одним із фундаментальних понять у ТФГ. Рівняння (1.46) можна переписати так:

$$E_0 = E[\rho] = -\sum_k Z_k \int \frac{\rho(\mathbf{q}_1)}{r_{1k}} d\mathbf{q}_1 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi_i^{\text{KS}}(1) | \nabla_1^2 | \psi_i^{\text{KS}}(1) \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{q}_1)\rho(\mathbf{q}_2)}{r_{12}} d\mathbf{q}_1 d\mathbf{q}_2 + E_{\text{EC}}[\rho], \quad (1.48)$$

де $\psi_i^{\text{KS}}(1)$ – спінові орбітали Кон-Шама для i -го електрона. Тому, знаючи орбітали ψ_i^{KS} та обмінно-кореляційний функціонал $E_{\text{EC}}[\rho]$ можна розрахувати енергію молекули E_0 . Аналогічно за теоремою ХК, замість того, щоб варіювати густину ρ для мінімізації $E[\rho]$, також можна варіювати ψ_i^{KS} так, щоб мінімізувати енергію орбіталей молекули $\varepsilon_i^{\text{KS}}$ для основного стану [81]:

$$h^{\text{KS}}(1)\psi_i^{\text{KS}}(1) = \varepsilon_i^{\text{KS}}\psi_i^{\text{KS}}(1) . \quad (1.49)$$

Тут одноелектронний оператор Кон-Шама $h^{\text{KS}}(1)$ такий самий, як оператор Фока у (1.23), тільки обмінний оператор $\sum \hat{K}$ замінено обмінно-кореляційним потенціалом v_{EC} , який включає в себе ефекти обмінної і кореляційної взаємодії. Цей потенціал визначається варіаційною похідною від функціонала обмінно-кореляційної енергії:

$$v_{\text{EC}}(\mathbf{q}) \equiv \frac{\delta E_{\text{EC}}[\rho(\mathbf{q})]}{\delta \rho(\mathbf{q})} . \quad (1.50)$$

Існує ряд різних підходів та методів для максимально точного опису функціонала $E_{\text{EC}}[\rho]$ і $v_{\text{EC}}(\mathbf{q})$ [82]. Серед них можна вказати на таких:

- наближення локальної густини (НЛГ), (однорідного електронного газу) [83];
- наближення локальної спінової густини (НЛСГ) [83];
- наближення узагальненого градієнта (на основі нелокальної, неоднорідної густини), серед яких можна розрізнити ОК-функціонали PW91, LYP, PBE і т.п. [84];
- наближення гібридних ОК-функціоналів (вони містять порції ОК-функціоналів локальної та нелокальної густини одночасно). До них відносяться такі ОК-функціонали, як B3LYP, B3PW91, VSXC [85].

Наведені вище наближення для ОК-функціонала $E_{\text{EC}}[\rho]$ дуже добре описані у роботах [82, 86–88]. При цьому слід сказати, що методи ТФГ дають дуже потужний апарат для розрахунку структури, спектрів, енергій та інших характеристик складних молекул, де інші кореляційні методи (наприклад МП або ЗК) погано або зовсім не працюють, тому ТФГ використовується дуже широко в науці.

Слід також відмітити, що існує часозалежний підхід в теорії функціонала густини (ЧЗ-ТФГ), за допомогою якого відносно швидко і надійно можна розрахувати,

наприклад, збуджені стани або поляризованість різних молекул. Методи ЧЗ-ТФГ детально розглянуті у роботі [89].

1.2.7. Обчислювальні програми GAUSSIAN, GAMESS, MOLPRO та інші

Існує ряд потужних програмних пакетів для проведення квантово-хімічних розрахунків. Їх дуже широко використовують у таких наукових галузях, як аналітична та органічна хімія, молекулярна і квантова фізика, астрономія, біохімія, медицина і ряд інших. Також їх застосовують у виробництві. Ці програмні пакети в більшості випадків є дуже універсальними, в кожному з них імплементовані найбільш вживані базисні набори для всіх атомів Періодичної Системи. Вони дають можливість використовувати різні рівні теорії – наближення – від молекулярної механіки через теорію ХФ та ТФГ до найбільш складних багатоконфігураційних теорій з перших принципів. Тому, на сучасному етапі вони суттєво не відрізняються між собою за своїми функціональними можливостями. Швидше за все вони відрізняються тільки у здійсненні того чи іншого алгоритму розрахунку або імплементации квантово-хімічної теорії на рівні програмного виконання. Розглянемо найбільш важливі з них.

Одним із перших квантово-хімічних програмних пакетів є GAUSSIAN, який був розроблений науковою групою під керівництвом Дж. Попла [90] в університеті Карнегі-Меллон. Найновішою версією програми вважається GAUSSIAN 16, у якій використано ряд сучасних квантово-хімічних методів розрахунку, наприклад різні наближення метода ХФ, теорії збурень, теорії зв'язаного кластера, багатоконфігураційні методи, а також різноманітні методи ТФГ, молекулярної динаміки та напівемпіричних теорій. У GAUSSIAN застосовуються гаусові базисні набори. Додатково до програми можна використовувати пакет Gaussview для візуалізації молекулярної структури, орбіталей, електронної густини. Дуже важливими у програмі GAUSSIAN є т.з композитні методи, за якими отримується надвисока точність за рахунок об'єднання результатів різних рівнів теорії, тобто проведення багатоступеневих розрахунків. Композитні методи можна застосувати, в першу чергу, при розрахунках термодинамічних властивостей молекул, наприклад ентропії, ентальпії, і т.п. Вперше такий метод запропонував Дж. Попл, його назвали методом Gaussian-1 (G1). Ця

теорія на сучасному етапі значно удосконалена та найновішим є метод G4 [91], розроблений у 2007 р. Програмний пакет GAUSSIAN є комерційною програмою.

Другим, не менш відомим програмним пакетом вважається американська версія GAMESS (General Atomic and Molecular Electronic Structure System), розробка якого теж почалася у 70-х роках 20 ст. Для того, щоб відрізнити цю версію від менш відомої, комерційної британської версії GAMESS-UK, американську версію позначають GAMESS-US. Перший варіант програми для серійних розрахунків було видано дослідницькою групою М. Гордона у 1993 р. [92], в університеті штату Айова. Остання стабільна версія програми була видана у вересні 2017 р. У GAMESS-US також є можливість застосування до різних розрахунків практично всіх удосконалених *ab initio* методів, починаючи з ХФ-теорії, використовуючи теорію збурень, теорію зв'язаного кластера, теорію конфігураційної взаємодії, а також багатоконфігураційні методи і різні наближення ТФГ. У програмі GAMESS-US також використовуються гаусові базисні набори, але можливо також застосувати, для важких атомів, ефективні потенціали ядра. За допомогою програми можна розрахувати окрім повної енергії системи релаксовану структуру молекули, перехідні і збуджені стани, дипольний момент і поляризованість, коливні моди та інтенсивності раманівських спектрів, а також ряд інших характеристик та явищ у молекулах. Для відображення результатів розрахунків – молекулярних орбіталей, електронних густин та коливних мод молекул – використовують програми вільного доступу: MacMolPlt [93] або Avogadro [94]. Програма GAMESS-US вільно доступна для академічного застосування [95].

Програмний пакет MOLPRO за своїми функціональними можливостями є дуже подібним до розглянутих вище квантово-хімічних кодів. Він в основному застосовується для проведення високоточних розрахунків, з хорошим врахуванням міжелектронних кореляцій. Програма була розроблена Х. Вернером і П. Ноулзом [96], остання версія вийшла у кінці 2015 р. [97]. Особливо цінним *ab initio* методом у MOLPRO, є метод багатоконфігураційної взаємодії (MultiReference Configuration Interaction, MRCI). Метод MRCI дозволяє отримати енергії електронного збудження з високою точністю, що є дуже важливим у молекулярній фізиці.

Існує ще ряд інших квантово-хімічних програмних пакетів для проведення молекулярних розрахунків. Вони практично суттєво не відрізняються за своїми функціональними можливостями від розглянутих вище. У таких пакетах в більшості випадків відрізняється тільки мова програмування і реалізація програмних алгоритмів, рівень паралелізації, сумісність із різними платформами суперкомп'ютерів і т.п. Найбільш відомі серед них: NWChem, MOLCAS, DALTON.

1.3. Теоретичні методи вивчення характеристик потенціального розсіювання електрона на молекулах

Головною метою теоретичного опису динаміки потенціального розсіювання електрона на молекулах є розрахунок характеристик розсіювання, в першу чергу перерізів. Розрізняють два основні типи перерізів: диференціальні перерізи (ДП) – вони характеризують або кутову залежність розсіювання при певній енергії зіткнення, або енергетичну залежність при розсіюванні на даний кут; та інтегральні перерізи (ІП) – повний, пружний, непружний, передачі імпульсу та в'язкості – характеризують розсіювання при різних енергіях електрона, що налітає, тобто проінтегровані по всіх кутах. Ці перерізи є важливими фундаментальними характеристиками у фізиці зіткнень. Вони знайшли широке наукове застосування від фізики плазми до фізики твердого тіла. Перерізи мають також велике прикладне значення, особливо в експериментальних методах із використанням електронних пучків, наприклад для аналізу у матеріалознавстві (див. огляди [98, 99]). Більш того, особливості кутових та енергетичних залежностей перерізів розсіювання та фазові зсуви можуть найти широке застосування, наприклад, у фізиці плазми [99].

Динамічна структура ІП і ДП пов'язана з інтерференцією амплітуд двох шляхів перебігу відповідних процесів: прямого і непрямого. Непрямий шлях часто проявляється у вигляді резонансного процесу, який проходить через збудження або формування певного зв'язаного стану електрона, що налітає і молекулярної системи-мішені. Наприклад, при іонізації молекул збуджуються автоіонізаційні стани, при розсіюванні або збудженні молекул електронам динамічно утворюється стан негативного іона – резонанс форми (резонанс Фано) або резонанс Фешбаха [100].

Також важливими є можливості отримання пучків поляризованих електронів і молекулярних або атомних частинок, ґрунтуючись на фундаментальному вивченні властивостей кутових та енергетичних залежностей параметрів спінової поляризації, спінової обмінної асиметрії, а також особливостей поведінки диференціальних перерізів процесу пружного розсіювання [101, 102].

Дуже важливе прикладне значення мають характеристики атомів, молекул і перерізи процесу пружного розсіювання електронів ними для фізичного і хімічного аналізу перебігу процесів каталізу за участю атомів і молекулярних сполук, в тому числі і наночастинок (див. [103, 104]).

Основою розрахунку найважливіших фундаментальних характеристик потенціального розсіювання електронів або позитронів молекулярними системами є парціальні фазові зсуви. Їх можна знаходити розв'язуючи фазові рівняння за методом фазових функцій (див. [5, 105, 106]) з відповідними ОП. При цьому дуже важливим є те, що мішень не розглядається в моделі замороженого остова –електрон, що налітає взаємодіє з частинками усієї молекули. За допомогою фазових зсувів можна отримати парціальні і повні амплітуди розсіювання, кутові і енергетичні залежності ДП розсіювання, параметра спінової обмінної асиметрії і параметрів спінової поляризації, а також енергетичні залежності ІІ розсіювання.

1.3.1. Метод сильного зв'язку каналів

Якщо дослідити процес нерелятивістського низькоенергетичного пружного розсіювання електрона багатоелектронною молекулою, то потрібно розв'язати рівняння Шредінгера типу [6, 107]:

$$\hat{H}_{N+1} \Psi^{M+e^-} = E \Psi^{M+e^-}, \quad (1.51)$$

де N – кількість електронів молекули, \hat{H}_{N+1} – гамільтоніан $(N+1)$ -електронної компунд-системи, Ψ^{M+e^-} – хвильова функція стану молекули з додатковим електроном, що налітає (яку зазвичай називають хвильовою функцією зіткнення). Розв'язок такого рівняння запропонували Н. Ф. Мотт і Г. С. В. Мессі [4], проводячи розклад повної хвильової функції Ψ^{M+e^-} за методом сильного зв'язку каналів (СЗК):

$$\Psi^{M+e^-} = \sum_i \int \Phi_i(\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_N) F_i(\mathbf{q}_{N+1}) . \quad (1.52)$$

Тут $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2, \dots, \mathbf{q}_{N+1}$ – координати електронів, індекс i нумерує кількість доданків у розкладі, а функції Φ_i та F_i являють собою хвильові функції зв'язаного та неперервного станів молекули-мішені (базисні функції) та неперервного стану частинки, що налітає, відповідно. Якщо підставити рівняння (1.52) у (1.51), домножити на Φ_j^* , проінтегрувати по координатах електронів, використавши умову ортогональності Φ_i , то можна отримати нескінчену множину інтегро-диференціальних рівнянь:

$$(\nabla^2 + k_i^2) F_i(\mathbf{q}_{N+1}) = 2 \sum_j \int V_{ij}(\mathbf{q}_{N+1}) F_j(\mathbf{q}_{N+1}) , \quad (1.53)$$

де k_i – хвильове число, а $V_{ij}(\mathbf{q}_{N+1})$ – потенціали зв'язку каналів. Такі рівняння занадто складно розв'язувати, особливо виходячи з наявності обміну зв'язаних електронів (позначених номерами $1, \dots, N$) із електроном, що налітає (позначений номером $N+1$). Для уникнення або спрощення такої проблеми розроблені різні підходи. Детальний опис методу сильного зв'язку каналів і методів розв'язку рівнянь (1.53) можна знайти у монографіях та оглядах [5, 6, 107–112].

Основною перевагою метода СЗК є те, що він складає основу всіх підходів до проблеми розсіювання, тому процесу зіткнення відповідає така картина, що дозволяє описати детальний механізм реакції. У даному методі є можливість, наприклад, дослідження перехідних (проміжних) станів системи електрон + молекула в процесі зіткнення. Це дуже адекватний опис при низьких енергіях електрона. Однак, труднощі врахування багатьох каналів та ті, що виникають при розв'язанні системи рівнянь типу (1.53) при врахуванні станів неперервного спектру мішені і його внеску у повну хвильову функцію системи роблять пряме застосування системи рівнянь даного метода дуже важким.

1.3.2. Метод R -матриці

Для вивчення зіткнення електрона з атомом і молекулою теорію R -матриці розвивають з 70-х років 20 ст. Особливо великий внесок у неї зробив Ф. Дж. Берк [6] (див. також огляд у [112]). Головна ідея R -матричного методу полягає в розбитті

конфігураційного простору $(N+1)$ -електронної компаунд-системи на внутрішню і зовнішню області. Межа між областями (або радіус внутрішньої області a) вибирається таким чином, щоби ефекти обмінної та кореляційної взаємодії за межами внутрішньої області, тобто при $r \geq a$, були такими, щоби ними можна було знехтувати. У цьому випадку істотна частина повної хвильової функції системи та електронної густини лежить саме у внутрішній області. У цій області повна хвильова функція і рівняння зіткнення описуються дуже подібно до (1.52)-(1.53). На межі внутрішньої і зовнішньої областей ($r = a$) R -матричний розклад описується:

$$R_{ij}(E) = \frac{1}{2a} \sum_k \frac{w_{ik} w_{jk}}{E_k - E} . \quad (1.54)$$

Тут енергії E_k – власні значення енергії у внутрішній області, w_{ik} та w_{jk} – поверхневі амплітуди. R -матриця зв'язана з приведеною радіальною хвильовою функцією $F_i(r)$:

$$F_i(a_0) = \sum_j R_{ij}(E) a \left. \frac{dF_j}{dr} \right|_{r=a} . \quad (1.55)$$

Для опису радіальних хвильових функцій на практиці застосовують аналітичні базисні функції – гаусові або слейтерівські орбіталі, функції Лежандра або B -сплайни. Ці базисні функції мають бути ортогональними. R -матрична теорія включає в себе всі аспекти багатоелектронних зіткнень, тому вона може бути застосована для опису як резонансних, так і нерезонансних процесів. У зовнішній області частинка, що налітає рухається у локальному багаточастинковому потенціалі, який визначається певним станом атома або молекули мішені. Точність методу R -матриці в основному залежить від кількості членів розкладу повної хвильової функції мішені за багатоконфігураційною схемою:

$$\Phi_i(x_1, \dots, x_n) = \sum_j c_{ij} \varphi_j(x_1, \dots, x_n) , \quad (1.56)$$

де φ_j –антисиметризовані хвильові функції, c_{ij} – коефіцієнти розкладу.

1.3.3. Багатоканальний метод Швінгера з псевдопотенціалами

Багатоканальний метод Швінгера (Schwinger multichannel method, SMC) запропонував Дж. Швінгер у 1947 р. [113], але детальний опис цієї теорії дали

К. Такатсука і В. МекКой [114, 115] на початку 80-х років. Щоби застосувати теорію SMC для *ab initio* розгляду розсіювання електронів на молекулярних мішенях, М. Г. Ф. Беттега та ін. розробили методику на базі нормо-зберігаючих псевдопотенціалів [116]. Найбільш повний опис цієї методики дано у роботі [117].

Метод SMC є варіаційним наближенням для опису амплітуд розсіювання, у якому результуючий вираз у рамках молекулярної картини є такий [118]:

$$f_{\text{SMC}}(\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i) = -\frac{1}{2\pi} \sum_{m,n} \langle S_{\mathbf{k}_f} | \hat{V} | \chi_m \rangle (d^{-1})_{mn} \langle \chi_n | \hat{V} | S_{\mathbf{k}_i} \rangle, \quad (1.57)$$

де множина $|\chi_m\rangle$ визначає базисний набір $(N+1)$ -електронного детермінанта Слейтера. Їх також називають конфігураційними функціями стану (configuration state functions, CSF). Такі функції визначаються із добутку функції зв'язаних станів мішені і одноелектронних хвильових функцій. Матричні елементи d_{mn} задаються:

$$d_{mn} = \langle \chi_m | \hat{A}^{(+)} | \chi_n \rangle, \quad (1.58)$$

причому оператор $\hat{A}^{(+)}$ визначається як:

$$\hat{A}^{(+)} = \frac{1}{2} (\hat{P}\hat{V} + \hat{V}\hat{P}) - \hat{V}\hat{G}_P^{(+)}\hat{V} + \frac{\hat{H}}{N+1} - \frac{1}{2} (\hat{H}\hat{P} + \hat{P}\hat{H}). \quad (1.59)$$

У формулі (1.57) $S_{\mathbf{k}_{i,f}}$ є добутком хвильової функції мішені та плоскої хвилі із імпульсом $\mathbf{k}_{i,f}$, яка є власним станом незбуреного гамільтоніана \hat{H}_0 ; \hat{V} – потенціал взаємодії електрона, що налітає із мішенню; $\hat{H} \equiv E - \hat{H}'$ являє собою різницю між енергією зіткнень та повного гамільтоніана системи ($\hat{H}' = \hat{H}_0 + \hat{V}$); \hat{P} – проекційний оператор у простір із відкритим каналом і, нарешті, $\hat{G}_P^{(+)}$ є функцією Гріна вільного електрона, проектована у P -просторі. Якщо розрахунки провести у статично-обмінному наближенні (static-exchange, SE), то базисний набір $(N+1)$ -електронної компаунд-системи (так званий прямий простір) задається [118]:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}(|\Phi_1\rangle \otimes |\varphi_m\rangle), \quad (1.60)$$

де $|\Phi_1\rangle$ – основний стан мішені, $|\varphi_m\rangle$ – одноелектронна функція, \mathcal{A} – це антисиметричний оператор. Для розрахунків у статично-обмінно-поляризаційному наближенні, прямий простір розширений із CSF-функціями типу:

$$|\chi_m\rangle = \mathcal{A}(|\Phi_r\rangle \otimes |\varphi_s\rangle), \quad (1.61)$$

де $|\Phi_r\rangle$ є N -електронними слейтерівськими станами, які отримані після одиночного збудження мішені із заповнених орбіталей у незаповнені орбіталі. Тут $|\varphi_s\rangle$ є також одноелектронною функцією.

1.3.4. Підходи з використанням оптичних потенціалів

Для опису потенціального розсіювання електронів і позитронів різними атомними і молекулярними мішенями часто застосовують підходи з оптичними потенціалами (ОП). У цих підходах взаємодію між усіма частинками компаунд-системи електрон-атом або електрон-молекула представляють у вигляді параметричних або безпараметричних виразів – потенціалів (див. наприклад [4, 60]).

Оптичні потенціали, як правило, складаються з декількох складових (див. підрозділ 3.4). Ці складові відповідають за врахування того чи іншого типу міжчастинкової взаємодії. Так, наприклад, для опису електростатичної взаємодії електрона, що налітає з ядром та з усіма електронами мішені застосовуються статичний потенціал V_S . Вона є одною із основних видів взаємодії у процесі зіткнення заряджених частинок. Іншим важливим членом ОП є обмінний потенціал V_E , який описує ефект обміну зв'язаних електронів мішені з електроном, що налітає (така взаємодія виникає за рахунок тотожності частинок) [119, 120]. Поляризаційна взаємодія електрона, що налітає із електронною хмарою мішені описується поляризаційним потенціалом V_P . При малих відстанях від атомних ядер, вона визначається ефектами електронної кореляції. Поляризаційний потенціал тому часто застосовують у двоступеневому формі: він при великих відстанях від ядер описує ефекти поляризації мішені, а при малих – кореляційну взаємодію [121]. Перший вид взаємодії зв'язаний із величинами дипольної та квадрупольної поляризованості мішені, а другий – з її кореляційними властивостями, які описують різними кореляційними функціоналами у ТФГ.

Вище наведено три потенціали, які є найбільш широко вживані у різних теоретичних підходах для опису електронних зіткнень з атомами і молекулами. Якщо для ОП застосувати статичну і обмінну складові, то це статично-обмінне наближення

(SE), а якщо додати кореляційно-поляризаційний потенціал – статично-обмінно-поляризаційне наближення (static-exchange-polarization, SEP). Всі ці потенціали визначаються, в основному, величиною і розподілом електронної густини мішені ρ .

Для більш повного опису процесів пружного і непружного розсіювання електронів атомами і молекулами в різних підходах з використанням ОП, окрім розглянутих вище, використовують ще ряд інших потенціалів, а саме:

- Для врахування скалярно-релятивістських ефектів – скалярно-релятивістський потенціал V_R (див., наприклад [71, 105, 122]).
- Для опису спіно-орбітальної взаємодії електрона, що налітає з мішенню у випадку розгляду важких атомних або молекулярних мішенів – потенціал спіно-орбітальної взаємодії V_{SO} (див., наприклад [123]).
- Для опису непружних ефектів (таких як збудження електронних або коливних станів, іонізація, і т.п.) – потенціал поглинання V_A (див., наприклад [124]).

Для визначення різних потенціалів взаємодії в першу чергу потрібно визначити густину електронів мішені U випадку атомів така задача більш проста, оскільки електронна густина атома є сферично-симетричною. У цьому випадку розраховують радіальну густину електронів $\rho(r)$ [125]. Знаючи величину $\rho(r)$ у всьому радіальному просторі атома $r[0;\infty]$, або апроксимували її деякими аналітичними виразами легко отримати ОП взаємодії заряджених частинок з мішенню.

На відміну від цього, у випадку молекулярної мішені, така задача значно ускладнюється. Розподіл електронної густини молекулярної мішені в більшості випадків значно відрізняється від поведінки густини електронів для атомів. Головна відміна полягає в тому, що електронна густина молекул не є сферично-симетричною відносно центра мас багатоатомної системи. При розгляді молекул густина електронів визначається у всьому тривимірному просторі. Потрібно було розробити наближені методи для опису електронної густини молекули. Це дало змогу застосувати підходи з ОП для задачі розсіювання електронів молекулами.

Вперше наближені моделі для опису таких процесів зіткнень на базі ОП запропонували Ф. А. Джантурко і Д. Г. Томпсон у 1976 р. [126]. Вони розробили так званий симетрично-адаптований підхід для одноцентрового розширення (Single Center

Expansion, SCE) багатоцентрових молекулярних хвильових функцій. На базі цього підходу молекулярна електронна густина виражається симетрично-адаптованими одноцентровими хвильовими функціями, які вже зручні для побудови ОП взаємодії електрона із молекулою-мішенню. У подальшому ці теорії було суттєво удосконалено і успішно використано для розрахунку перерізів розсіювання низькоенергетичних електронів на різних, навіть несферичних, молекулярних мішенях: від H_2 , H_2O , CO_2 через CH_4 , CF_4 , NH_3 , SiH_4 і SF_6 до молекули C_{60} (див. наприклад [20, 127–132]). У цих роботах, як правило, автори використовували ОП у SE або у SEP наближеннях із точним врахуванням обмінної взаємодії. Найбільш точний опис одноцентрового підходу Джантурко і Томпсона дано у роботі [127] (див. також [133]).

Ще одним, не менш важливим теоретичним ОП-підходом для опису взаємодії електрона молекулярною мішенню є метод сферично-комплексних ОП (Spherical Complex Optical Potential, SCOP). Основи метода склав А. Джейн [134], удосконаливши його, врахувавши ефекти поглинання від обертального, коливного або електронного типу збудження у зіткненні [135, 136]. Цей метод базується на сферичному наближенні електронної густини молекулярних мішеней, тому він ефективно може бути використаний тільки для сферично-симетричних молекул, тобто для таких, які не мають постійного електричного диполя. А. Джейн і К. Л. Балуджа на базі метода SCOP, в рамках наближення SEPA, розраховували перерізи розсіювання електронів на молекулах H_2 , Li_2 , HF , CH_4 , N_2 , CO , C_2H_2 , HCN , O_2 , HCl , H_2S , PH_3 , SiH_4 і CO_2 [137] у широкому діапазоні енергії зіткнень. Вони також провели подібні розрахунки з позитроном в якості частинки, що налітає [138]. Теорія SCOP була застосована А. К. Джейном і А. Н. Трипати у релятивістському наближенні [139] для розрахунку ДП та ІП, а також параметрів спінової поляризації для молекули SiH_4 . Загальний опис цих методів наведено у підрозділі 1.3.6.

1.3.5. Модель незалежних атомів і SCAR поправка

Дуже поширеним і відносно простим теоретичним підходом у дослідженні розсіювання електрона на молекулах є модель незалежних атомів (МНА) (Independent Atom Model, IAM) [4, 54, 58–60]. Вона базується на застосуванні результатів розра-

хунку потенціалів взаємодії, парціальних фазових зсувів та амплітуд розсіювання на окремих атомах молекули для розгляду розсіювання електронів всією молекулою. Така модель розсіювання частинки на багатьох центрах було запропоновано Н. Ф. Моттом і Г. С. В. Мессі [4]. Разом з тим, вона успішно використовується і у сучасних теоретичних роботах [140–143] для визначення ДП та ІП. У рамках МНА молекулярна мішень розглядається, як незв’язана сукупність окремих атомів (без симетрії), які розташовані на певних відстанях один від одного. Ці відстані є єдиними параметрами, які визначають молекулярну природу мішені при розгляді розсіювання.

У випадку розсіювання електрона на N -атомній молекулі в рамках МНА використовують амплітуди розсіювання [60, 144], побудовані з атомних амплітуд:

$$F(\theta, E) = \sum_{m=1}^N f_m(\theta, E) \cdot \exp(i\vec{s} \cdot \vec{r}_m), \quad G(\theta, E) = \sum_{m=1}^N g_m(\theta, E) \cdot \exp(i\vec{s} \cdot \vec{r}_m). \quad (1.62)$$

Тут $\vec{s} = \vec{k}_i - \vec{k}_f = k(\vec{n}_i - \vec{n}_f)$ вектор передачі імпульсу; \vec{k}_i та \vec{k}_f – початковий і кінцевий імпульси електрона, що налітає; \vec{r}_m радіус-вектор ядра m -го атома молекули (відносно центра мас); θ кут розсіювання; E енергія електрона ($E = k^2 / 2$); f_m та g_m – прямі та з перевертанням спіна (“spin-flip”) амплітуди розсіювання електрона на m -му атомі молекули. Множники $\exp(i\vec{s} \cdot \vec{r}_m)$ у амплітудах $F(\theta, E)$ та $G(\theta, E)$ формули (1.62) враховують фазові зсуви хвилі, які обумовлені зсувом початку відліку відносно положення \vec{r}_m для m -го центра розсіювання [4].

Диференціальний переріз пружного розсіювання електрона молекулою в рамках МНА (ІАМ) отримуємо після усереднення по коливних і обертальних ступенях свободи молекули (див. [4, 140, 144] та нижче підрозділ 3.2):

$$\frac{d\sigma_{el}^{IAM}}{d\Omega} = \langle |F|^2 + |G|^2 \rangle. \quad (1.63)$$

З амплітуд $F(\theta, E)$ та $G(\theta, E)$ можна також знайти параметри поляризації електрона – $S(\theta, E)$, $T(\theta, E)$, $U(\theta, E)$ – при розсіюванні на молекулах [144].

Саме цю модель незалежних атомів у двох наближеннях – МНА (ІАМ) та МНА з правилом додавання, МНА-ПД (ІАМ-АР) – нами буде використано для обчислення характеристик розсіювання електрона на молекулах (див. підрозділ 3.2).

На сучасному етапі підхід МНА також використовують із поправкою на міжатомне екранування (Independent Atom Model with Screen Correction Additivity Rule, IAM-SCAR). Для запропонованої Ф. Бланко і Г. Гарсією поправки на міжатомне екранування [142], повний переріз розсіювання задається так:

$$\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-SCAR}}(E) = \sum_m s_m \sigma_m(E) . \quad (1.64)$$

Тут фактори екранування s_m для двоатомної молекули мають дуже просту форму:

$$s_m = 1 - \frac{1}{2} \sum_{n \neq m} \frac{\sigma_n}{\max(4\pi r_{nm}^2, \sigma_n, \sigma_m)} , \quad (1.65)$$

де σ_m та σ_n являють собою пружні інтегральні перерізи розсіювання на m -му та n -му атомі молекули.

Для ДП розсіювання запропоновано значно складніший вираз [143]:

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-SCAR}}}{d\Omega} \simeq (1 - \gamma(E)) \frac{\sigma_{\text{el}}^{\text{ind}}}{4\pi} + \left[1 + \gamma(E) \frac{\sigma_{\text{el}}^{\text{ind}}}{\sigma_{\text{el}}^{\text{dir}}} \right] \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{dir}}}{d\Omega} , \quad (1.66)$$

де $d\sigma_{\text{el}}^{\text{dir}}/d\Omega$ співпадає із перерізом $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}/d\Omega$, заданим у (1.63), повний переріз прямого розсіювання має вигляд $\sigma_{\text{el}}^{\text{dir}} = \sum_m s_m^2 \sigma_m$, а повний переріз непрямого, багатократного розсіювання задається як: $\sigma_{\text{el}}^{\text{ind}} = \sum_m s_m (1 - s_m) \sigma_m$. Функція $\gamma(E)$ у рівнянні (1.66) є наближеною інтегральною функцією:

$$\gamma(E) = \int_0^{45^\circ} \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{dir}}}{d\Omega} \sin \theta d\theta \left[\int_0^{180^\circ} \frac{d\sigma_{\text{el}}^{\text{dir}}}{d\Omega} \sin \theta d\theta \right]^{-1} . \quad (1.67)$$

Відмітимо також, що наближення IAM-SCAR [142, 143] було запропоновано саме для використання МНА при середніх та малих, менше 10 еВ, енергіях зіткнень.

1.3.6. Одноцентрове наближення

Як вже показано у підрозділі 1.3.3, існують також методи, в яких потенціали взаємодії, фазові зсуви та амплітуди розсіювання частинки на молекулі розраховують на основі молекулярних характеристик, наприклад застосовуючи електронну густину молекули. Для того, щоб описати динаміку розсіювання, електронну густину потрібно визначити в залежності від одного центра відліку, яким, як правило, є центр мас молекули. Для цього густину електронів знаходять з симетрично-

адаптованого одноцентрового розкладу повної хвильової функції молекули-мішені, або зведенням центрів окремих молекулярних орбіталей (хвильових функцій) до центра мас самої молекули. Це дозволяє розглядати молекулу, як центрально-симетричну систему. Такими методами є наближення сферичних [134–136] та одноцентрових [126–130, 133, 145] потенціалів.

Суть такого метода полягає у описі молекулярної структури мішені в рамках розкладу багатоцентрових зв'язаних молекулярних хвильових функцій в ряд за одноцентровими хвильовими функціями. Як правило, за центр відліку вибирається центр мас молекули, або – центр заряду молекули. При цьому, взявши до уваги тип симетрії застосованих у розкладі молекулярних хвильових функцій (або молекулярних орбіталей, див. підрозділи 1.2.3–1.2.4), багатоцентрові хвильові функції задають у такій складній формі:

$$\phi_i(\mathbf{q}) = r^{-1} \sum_{hl} u_{hl}^i(r) X_{hl}^{i,\text{irr}}(\theta, \varphi), \quad (1.68)$$

де

$$X_{hl}^{i,\text{irr}}(\theta, \varphi) = \sum_m b_{hlm}^{\text{irr}} Y_{lm}(\theta, \varphi). \quad (1.69)$$

У цих виразах $u_{hl}^i(r)$ – радіальні коефіцієнти хвильової функції, яку потрібно звести до одного центру; індекси h задають певний базис при заданому кутовому моменті l , для певного незвідного представлення (див. [146]). Симетрично-адаптовані, узагальнені гармоніки $X_{hl}^{i,\text{irr}}$ є комбінаціями явних сферичних гармонік Y_{lm} та певних коефіцієнтів b для заданої точкової групи симетрії.

Після цього, знаходячи радіальні хвильові функції в базисі гаусових орбітальних функцій (див. підрозділ 1.2.4), можна отримати одноцентрову електронну густину молекули $\rho(\mathbf{q})$:

$$\rho(\mathbf{q}) = r^{-1} \sum_{lm} \rho_{lm}(r) X_{lm}^{\text{irr}}(\theta, \varphi). \quad (1.70)$$

Знаючи повну електронну густину молекули, легко можна знайти потенціали взаємодії електрона, що налітає з молекулою-мішенню. Застосовуючи ці потенціали у рівняннях, що описують розсіювання, знаходимо необхідні характеристики процесу потенціального розсіювання.

1.4. Висновки до розділу 1

Сучасний стан квантової хімії характеризується низкою різноманітних теоретичних методів та підходів для дослідження структурних характеристик молекул та процесів розсіювання електрона на молекулі. Всі ці підходи мають свої певні переваги і недоліки. У цьому розділі проведено загальний огляд і аналіз наявних методів, що дозволяє зробити такі висновки:

1. У зв'язку із складною будовою електронних оболонок молекул, повний і точний опис їх енергетичних станів і структурних характеристик є дуже складною задачею, навіть на сучасному етапі обчислювальної фізики. Особливо важливим питанням залишається точне врахування міжелектронної кореляції. Ефекти кореляції є важливими для надійного розрахунку енергетичних характеристик та вивчення процесів дисоціативної іонізації молекул. Наявні комплексні програми із застосуванням високопотужних суперкомп'ютерів дають змогу залучати для точних розрахунків найбільш розвинені підходи.

2. Теоретичне вивчення характеристик розсіювання електрона на молекулах суттєво відрізняється від дослідження цього ж процесу у випадку розсіювання на атомі. Основною відмінністю є те, що молекули, порівняно з атомами, як правило, не є сферично симетричними системами, тому для них неможливо точно розрахувати сферично симетричну радіальну електронну густину. Це суттєво ускладнює розрахунки характеристик розсіювання. Найсучасніші квантово-механічні методи дають змогу розглянути процес розсіювання на малоатомних молекулах достатньо точно. Однак для розсіювання складними молекулами ці теорії не є ефективними. Проста модель незалежних атомів в межах певних критеріїв може бути успішно застосована також у випадку складних молекул. Цю модель широко використовують і вдосконалюють у сучасній науці для адекватного опису розсіювання при низьких енергіях зіткнень.

РОЗДІЛ 2

ЕНЕРГІЇ ПОЯВИ ІОННИХ ФРАГМЕНТІВ ПРИ ДИСОЦІАТИВНІЙ ІОНІЗАЦІЇ МОЛЕКУЛ ЕЛЕКТРОННИМ УДАРНОМ

2.1. Вступ до розділу 2

Енергія появи (далі E_{AP}) атомарного або молекулярного іона при дисоціативній іонізації (ДІ) молекули дорівнює енергії, яка необхідна для його виходу з нейтральної молекули (див. [1–3, 7, 8, 55, 56, 147]). Мінімальною буде та енергія E_{AP} , при якій кінцеві продукти – атоми, молекулярні фрагменти, а також їх іони – знаходяться в основному стані і мають нульові кінетичні енергії. Реакція ДІ протікає на порозі двох складних процесів – автоіонізації та дисоціації. Одночасний ефективний перебіг цих процесів можливо при сильній взаємодії електронного та атомного типів руху у збудженій молекулі. Така взаємодія є особливо важливою у тих випадках, коли в результаті реакції відривається велике число атомарних продуктів.

При вимірюванні E_{AP} дуже бажано визначати стан всіх продуктів реакції. Реєстрація лише власне іона молекулярного фрагмента дозволяє знайти енергію появи, яка, в цілому, визначається станами кінцевих продуктів, утворених у найбільш імовірних процесах. Відзначимо, що кінцеві атомарні і молекулярні продукти у процесі ДІ можуть перебувати у збуджених станах, утворювати зв'язані стани з частинками, наприклад, стани негативних іонів. Утворення негативних іонів є суто пороговим процесом і може бути ефективним, коли у атомів або молекул величина енергії спорідненості до електрону є великою. Електронне збудження продуктів реакції призводить до збільшення E_{AP} , а зв'язування (асоціація) атомів і молекул та захоплення електрона у кінцевих станах – до зменшення її величини.

Врахування кінцевих станів продуктів процесу ДІ та їх кінетичних енергій є важливою загальною задачею теоретичного і експериментального визначення енергій появи. Так, наприклад, у задачі непружного зіткнення швидких іонів з молекулами [148–150], знаходження сумарної виділеної кінетичної енергії (ВКЕ) фрагментів є важливою складовою мікроскопічного аналізу динаміки проходження реакцій

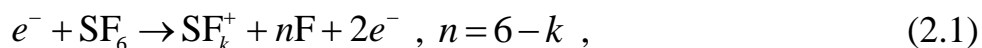
Ді. Більш детально ці процеси будуть вивчені у підрозділі 2.6 на прикладі аналізу зіткнення швидких іонів H^+ (з енергією 1 і 2 MeV) з молекулами етану C_2H_6 .

Далі буде проаналізовано перебіг процесів Ді електронним ударом із такими молекулярними мішенями, як гексафторид сірки (SF_6), сірка (S_n , $n = 2-8$), метан (CH_4) та етан (C_2H_6). Головною метою є аналіз енергій появи фрагментів і надання повної енергетичної картини для різних каналів дисоціації, застосовуючи *ab initio* методи розрахунку структури молекул.

2.2. Молекула гексафториду сірки (SF_6)

У роботі [9] станом на 2000 рік детально показано прикладне використання і важливість досліджень молекули SF_6 , та проаналізовані досягнення у вивченні її структури і різних процесів її взаємодії з електроном. Також стверджується там, що процес Ді електронним ударом стає значним, починаючи з енергій ~ 16 eV, що призводить до появи іонних фрагментів SF_k^+ ($k = 1-5$) та іонів F^+ . Разом із тим, у роботі [9] не приведений детальний аналіз енергій появи вказаних іонних фрагментів.

Енергію появи фрагмента SF_k^+ з молекули SF_6 у реакції



можна представити та розрахувати за формулами [55, 56, 151]:

$$\begin{aligned} E_{AP}[(SF_k^+ - nF) / SF_6] &= E_t(SF_k^+) + nE_t(F) - E_t(SF_6) \\ &= D[(SF_k^+ - nF) / SF_6] + I(SF_k^+). \end{aligned} \quad (2.2)$$

Тут величини E_t , D та I – це повна енергія основного стану молекули, енергії дисоціації та іонізації молекули, відповідно. Звідси очевидно, що у випадку іонізації молекули SF_6 ($k = 6$), атоми фтору не відриваються ($n = 0$), причому енергія, яка отримана молекулою, мінімальна. Появі іона сірки ($k = 0$) відповідає відрив всіх атомів фтору ($n = 6$), що можливо при отриманні молекулою найбільшої енергії від електрона, що налітає.

Для визначення повних енергій основних станів молекул, атомів та іонів був застосований програмний комплекс GAMESS-US [92], на базі ТФГ [80]. Для всіх розрахунків використовувався Linux-кластер з високим рівнем паралелізації. Розрахун-

ки були проведені двома типами гібридних ОК-функціоналів в наближенні узагальненого градієнта – B3LYP і B3PW91. Обидва функціонали містять обмінну взаємодію типу ХФ (20%) та типу Слейтера (80%), а кореляційна взаємодія у B3LYP описується функціоналом Lee-Yang-Parr (LYP), причому у B3PW91 – функціоналом Perdew-Wang [85]. У якості базисних функцій у всіх розрахунках нами застосовано стандартний набір aug-cc-PVTZ (див. відповідні посилання у [92]).

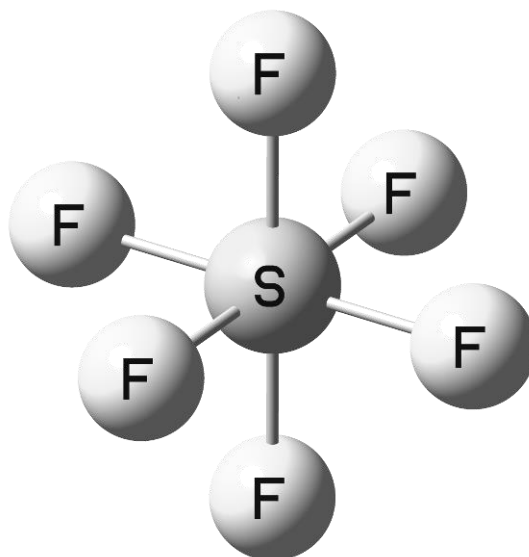


Рис. 2.1. Рівноважна геометрична структура молекули SF₆.

Повна енергія всіх досліджених молекул та іонних фрагментів була визначена у двох станах з найнижчою мультиплетністю, з яких вибирався стан із меншою енергією. Структура молекули SF₆ була оптимізована за методом квадратичного наближення [77], без врахування впливу молекулярної симетрії. Після отримання рівноважної, оптимізованої геометрії молекули SF₆, яка показана на рис. 2.1, ми проводили подальші розрахунки для визначення адіабатичних енергетичних характеристик фрагментів SF_k⁺. Для обчислення таких характеристик, рівноважну геометрію молекулярних та іонних фрагментів ми також визначали в аналогічно в описаному вище процесі оптимізації. Розраховані нами міжатомні відстані для нейтральних фрагментів див. у табл. 2.1. Відповідні теоретичні значення r_{nm} в цій таблиці та у подібних наступних взято з бази даних NIST [152] для найточнішого доступного методу. Це означає, що всі енергетичні характеристики розраховані нами, як різницю повних енергій між релаксованими станами нейтральних та іонізованих систем.

Розраховані міжатомні відстані молекули SF₆ та її нейтральних фрагментів SF_{*n*} (*n* = 1–5) і F₂. Числові і буквені індекси після атомних символів у другому стовпчику вказують на порядковий номер відповідного атома у молекулі.

Молекула	Тип міжатомної відстані	Розраховані дані r_{nm} (Å)	Літературні дані r_{nm} (Å)	
			Експеримент	Теорія
SF ₆	r_{S-Fn} (<i>n</i> = 1–6)	1.5896	1.5622 [153]	1.5607 [154]
SF ₅	r_{S-F1}	1.5639	–	1.5498
	r_{S-Fn} (<i>n</i> = 2–5)	1.6376		1.6070 [152]
SF ₄	r_{S-Fn} (<i>n</i> = 1–2)	1.6819	1.6460	1.6472
	r_{S-Fm} (<i>m</i> = 3–4)	1.5757	1.5450 [155]	1.5525 [152]
SF ₃	r_{S-F1}	1.5896		1.5690
	r_{S-Fn} (<i>n</i> = 2–3)	1.6924		1.6532 [152]
SF ₂	r_{S-Fn} (<i>n</i> = 1–2)	1.6153	1.5875 [153]	1.6070 [152]
SF	r_{S-F}	1.6200	1.5990 [156]	1.6020 [152]
F ₂	r_{F-F}	1.3971	1.4119 [157]	1.4135 [152]

У табл. 2.2 розраховані нами адіабатичні значення енергій іонізації I , дисоціації D та спорідненості до електрону E_a для деяких атомів і молекул порівнюються з експериментальними даними. У цілому є непогане співпадіння між відповідними даними. Величини всіх характеристик дуже чутливі до якості врахування міжелектронної кореляційної взаємодії у молекулах та іонах. Як бачимо, така взаємодія непогано описується методами ТФГ. Тому, ми вважаємо, що результати проведених обчислень успішно можуть бути використані для аналізу енергій появи іонних фрагментів. Надалі дані з табл. 2.2 будуть застосовані для відповідних оцінок.

Енергії появи іонних фрагментів можна визначити при вимірюванні парціальних перерізів їх виходу на порозі реакції, як це було зроблено в роботах [10, 158] (див. також [9] і посилання там). У табл. 2.3 наведені розраховані (згідно з реакцією (2.1)) значення E_{AP} для іонів SF_{*k*}⁺ з урахуванням коливних енергій молекулярних фрагментів. У дужках дана середня енергія зв'язку E_b одного атома фтору у SF_{*l*} (*l* = 1 – 6):

$$E_b(F) = [E_{AP}(SF_k^+ - (l - k)F / SF_l) - I(SF_k)] / (l - k) , k < l . \quad (2.3)$$

Середня енергія зв'язку незначно змінюється у різних молекулах. У випадку появи іона SF_5^+ із SF_6 , енергія зв'язку $E_b(F)$, згідно з експериментальними даними, лежить в інтервалі 4.3–5.9 еВ. Ці значення близькі до експериментальних даних енергії дисоціації $D(SF_5-F/SF_6)$ – 3.38–4.1 еВ, та до розрахованих значень.

Таблиця 2.2.

Розраховані адіабатичні і експериментальні енергетичні характеристики I , D і E_a молекули SF_6 та деяких її фрагментів.

Енергії	Розраховані дані, еВ		Експериментальні дані, еВ
	<i>B3LYP</i>	<i>B3PW91</i>	
$E_a(F)$	3.355	3.317	3.4 [159]
$I(F)$	17.65	17.61	17.423 [159]
$E_a(F_2)$	3.609	3.498	2.96 [159]
$I(F_2)$	15.62	15.59	15.686 [159]
$D(2F/F_2)$	1.51	1.52	1.38 [159]
$E_a(S)$	2.129	2.157	2.077 [159]
$I(S)$	10.49	10.51	10.36 [159]
$I(SF_6)$	14.78	14.84	15.7 [160]
$E_a(SF_6)$	2.52	2.23	1.06 [160]; 0.65 [159]
$I(SF_5)$	10.41	10.32	10.5 ± 0.1 [161]; 9.60 ± 0.05 [162];
$D(SF_5-F/SF_6)$	3.69	3.84	3.9 ± 0.15 [163]; 3.38 [164]
$I(SF_4)$	11.94	11.88	12.03 ± 0.05 ; 12.08 ± 0.10 [165]; 11.69 ± 0.06 [162]
$I(SF_3)$	8.88	8.01	8.18 ± 0.07 ; 7.3 [162]
$I(SF_2)$	10.16	10.17	10.08 [165]; 10.29 ± 0.10 [161]
$I(SF)$	10.23	10.26	10.09 [165]; 10.16 ± 0.17 [162]
$D(S-F/SF)$	3.49	3.49	3.5 [159]

З табл. 2.3 видно систематичне перевищення експериментальних значень E_{AP}^{exp} над розрахованими величинами E_{AP}^{th} . Таке перевищення тим більше, чим більше число атомів фтору відривається від вихідної молекули (для малих k , при великій переданій енергії молекулі SF_6). Зі зменшенням числа відірваних атомів фтору (для великих k , при малій енергії, переданій молекулі SF_6) різниця між експериментальними і теоретичними даними швидко зменшується. Експериментальні дані в цілому непогано узгоджуються між собою, однак у більшості випадків невідомими є канали перебігу процесу ДІ.

Енергія появи фрагментів SF_k^+ з молекулярних фрагментів SF_ℓ ($\ell = 1 - 6$) за каналами, коли відриваються тільки атоми фтору (див. (2.1)). У дужках дана середня енергія зв'язку E_b одного атома фтору (див. (2.3)).

Іони	$E_{AP}^{exp}(E_b(F)), eV$	$E_{AP}^{th}(E_b(F)), eV$	
		<i>B3LYP</i>	<i>B3PW91</i>
SF_k^+ / SF_6			
SF_6^+	15.69±0.05 [9]	14.78	14.84
SF_5^+	13.97±0.04 (2.8–5.4) [165]; 15.32±0.04 (4.1–5.7) [162]; 15.50±0.5 (4.3–5.9) [10]; 16.2±0.2 (5.0–6.6) [12]	14.10 (3.60)	14.16 (3.84)
SF_4^+	18.44±0.5 (3.2; 3.38) [10]; 18.50±0.10 (3.21–3.41) [11]; 19.6±1.0 (3.76–3.96) [12]	17.02 (2.54)	17.27 (2.70)
SF_3^+	18.70±0.5 (2.57; 3.51) [10]; 20.1 (3.03; 3.97) [13]; 21.5 (3.5; 4.4) [11]	17.47 (2.86)	17.80 (3.26)
SF_2^+	26.8±0.3 (3.75–4.18) [13]; 27.00±0.5 (4.23; 3.8) [10]; 27.0±0.3 (4.23; 3.8) [12]	21.11 (2.74)	21.55 (2.85)
SF^+	30.44±0.5 (4.07) [10]; 30.5±0.5 (4.08) [164]; 31.3±0.3 (4.24) [13]; 37.6±3.0 (5.5) [12]	24.74 (2.90)	25.26 (3.0)
S^+	36.40±0.5 (4.34) [10]; 37.3±1.0 (4.49) [13]	28.49 (3.0)	29.00 (3.08)
SF_k^+ / SF_5			
SF_5^+	10.5±0.1 [161]; 9.6 [162]; 11.20 [166]	10.41	10.32
SF_4^+	14.50 (2.47; 2.81) [166]	13.34 (1.40)	13.41 (1.53)
SF_3^+	17.00 (3.0; 4.41) [167]	13.78 (2.45)	13.96 (2.98)
SF_2^+	21.80 (3.91; 3.33) [167]	17.43 (2.42)	17.71 (2.77)
SF^+	27.80 (4.43) [167]	21.06 (2.71)	21.41 (2.79)
S^+	–	24.81 (2.86)	25.16 (2.93)
SF_k^+ / SF_4			
SF_4^+	12.03±0.05 [161]; 11.69±0.06 [162];	11.94	11.88
SF_3^+	14.50 (3.5; 6.32) [167]; 12.63±0.10 (1.63; 4.45) [164]	12.39 (3.51)	12.44 (4.43)
SF_2^+	19.30 (4.61; 3.75) [167]; 17.4±0.5 (2.8–3.66) [164]	16.03 (2.94)	16.19 (3.01)
SF^+	25.30 (5.07) [167]	19.66 (3.14)	19.89 (3.21)
S^+	–	23.41 (3.23)	23.64 (3.28)

Продовження таблиці 2.3

SF_k^+ / SF_3			
SF_3^+	11.0±1.0 [166]; 8.18±0.07 [162]	8.88	8.01
SF_2^+	15.40 (5.32; 3.6) [167]	12.53 (2.37)	11.76 (1.59)
SF^+	21.40 (5.66) [167]	16.16 (2.97)	15.47 (2.61)
S^+	–	19.91 (2.9)	19.22 (2.9)
SF_k^+ / SF_2			
SF_2^+	10.08 [165]; 11.8 [167]; 10.29±0.10 [161]	10.16	10.17
SF^+	18.80 (8.71) [167]; 13.95±0.10 (3.86) [161]	13.80 (3.57)	13.88 (3.62)
S^+	–	17.55 (3.53)	17.63 (3.56)
SF_k^+ / SF			
SF^+	10.09 [165]	10.23	10.26
S^+	–	13.98 (3.49)	14.01 (3.5)
S^+ / S			
S^+	10.36 [159]	10.49	10.51

На рис. 2.2 показані експериментальні і розраховані (адіабатичні і вертикальні) енергії появи E_{AP} фрагментів SF_k^+ з молекули SF_6 (див. табл. 2.3), як функції числа k

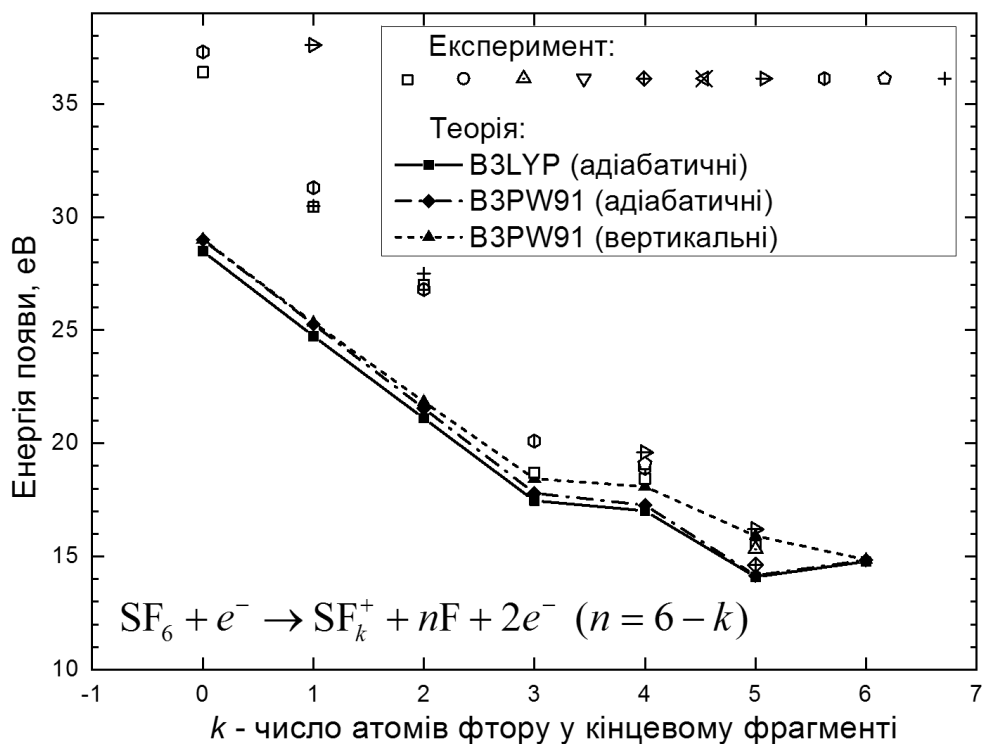


Рис. 2.2. Енергія появи $E_{AP}(SF_k^+ / SF_6)$, як функція числа k атомів фтору ($k \leq 6$) в кінцевому фрагменті. При $k = 6$ використано енергію іонізації SF_6 .

(число атомів фтору, які залишилися). Розраховані дані відповідають реакції (2.1), тобто це енергії появи іонів у випадку, коли продукти ДІ знаходяться в основних станах. Як бачимо, поведінки експериментальних і розрахованих енергій появи якісно співпадають – вони зменшуються з ростом k . Однак експериментальні дані систематично перевищують теоретичні. Бачимо також, що для значень $k \leq 3$ монотонна поведінка експериментальних і теоретичних енергій характеризується швидким спадом з ростом k . Для значень $k \geq 3$ таке спадання енергій появи зі зростанням k менше та немонотонне, а теоретичні значення ближчі до експериментальних даних.

На рис. 2.3–2.4 показана поведінка експериментальних [164–167] і розрахованих енергій появи фрагментів SF^+ і SF_2^+ у залежності від числа атомів фтору у вихідному фрагменті SF_l (див. табл. 2.3). Також бачимо, що поведінка вказаних енергій появи якісно збігається та експериментальні дані систематично перевищують теоретичні. Це перевищення тим більше, чим більше число атомів фтору відривається.

Аналогічною поведінкою характеризуються і енергії появи інших фрагментів. Наприклад, поведінка енергій появи іонів S^+ з молекул SF_l являє собою монотонно зростаючу функцію від l : від ~ 10.5 eV ($l = 0$) і ~ 14 eV ($l = 1$) до ~ 28.5 – 29 eV ($l = 6$). Усі збуджені стани молекули гексафториду сірки є незв'язані, відштовхувальні [9]. Виходячи з цього, можливою причиною перевищення величини експериментальних енергій появи $E_{AP}(SF_k^+ - (\ell - k)F/SF_\ell)$ над теоретичними можуть бути особливості збудження відштовхувальних автоіонізаційних електронних станів молекули SF_ℓ , порівняно зі збудженням термів, які мають мінімум. Ефективне формування іонного фрагмента відбувається через ті ділянки розлітного електронного стану збудженої молекули SF_ℓ , які мають велику енергію. На прикладі двохатомної молекули, просторова ширина такої ділянки визначається аналогічною шириною коливного рівня у вихідній молекулі, а перепад енергії на неї – крутизною терма, тобто швидкістю спадання [3]. Більшому числу відірваних атомів F при дисоціативної іонізації відповідає терм з більшою крутизною, і, відповідно, більший перепад енергій. Це призводить до перевищення експериментально спостережених енергій появи над теоретич-

ною. Такий надлишок енергії може йти як на збудження продуктів реакції, так і на збільшення їх кінетичної енергії.

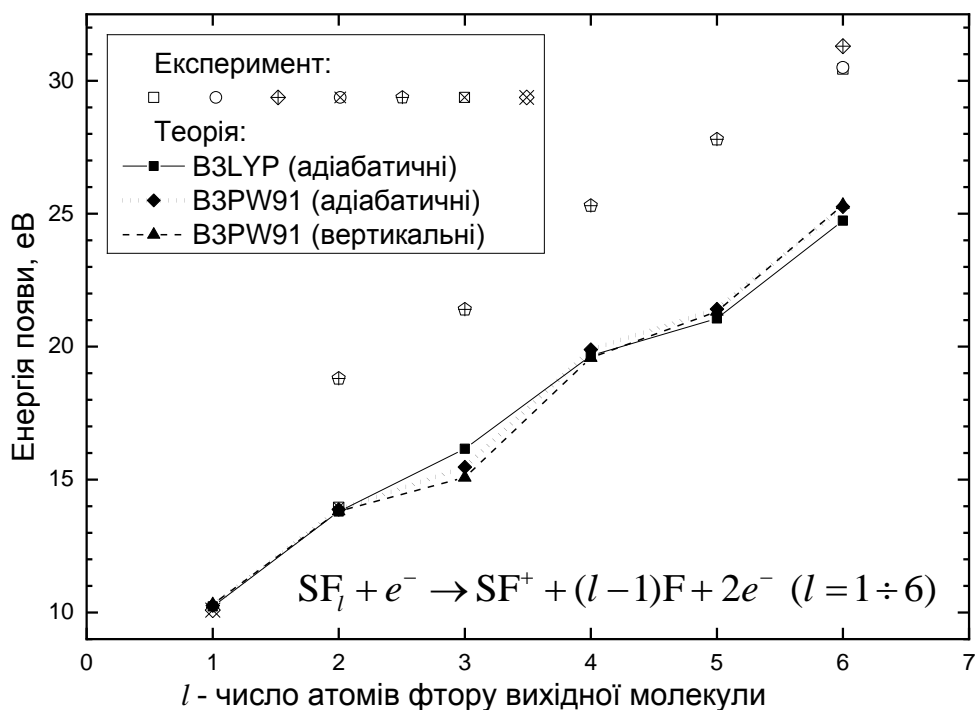


Рис. 2.3. Енергія появи $E_{AP}(SF^+ / SF_l)$, як функція числа l атомів фтору у вихідній молекулі. При $l = 1$ показані експериментальні і розраховані потенціали іонізації молекули SF.

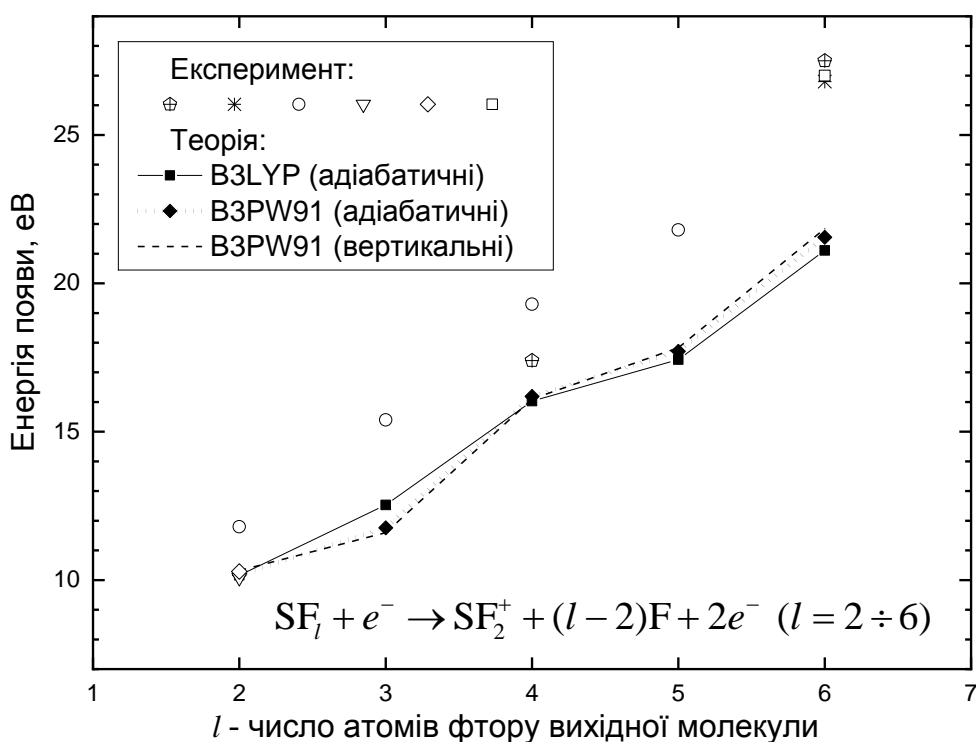
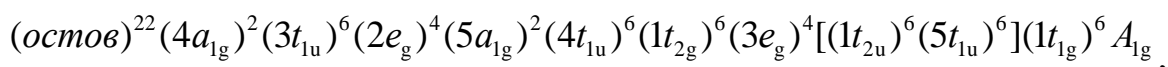


Рис. 2.4. Енергія появи $E_{AP}(SF_2^+ / SF_l)$, як функція числа l атомів фтору у вихідній молекулі. При $l = 2$ показані експериментальні і розраховані потенціали іонізації молекули SF₂.

Для збудження електронних станів молекулярних іонів потрібні такі енергії (в еВ) [168]: SF_4^+ – 3.17 (станів А і В) і 3.90 (станів С і D); SF_2^+ – 5.32 (А), 6.12 (В, С), 8.22 (D) та 9.22 (С). На збудження іона SF^+ йде енергії не менше, ніж на збудження SF : 3.07 еВ (А $^2\Pi_{3/2}$) і 3.14 еВ (А $^2\Pi_{1/2}$) [159]. Для збудження нейтральної молекули F_2 необхідно ~ 2.0 еВ.

Ще один механізм появи іонних фрагментів може бути зрозумілим при аналізі енергій зв'язку молекулярних орбіталей у вихідних фрагментах. Так, енергії іонізації електронів із валентних орбіталей основного електронного стану SF_6



наведені у роботі [9], близькі до порогів процесів, які призводять до утворення відповідних фрагментів SF_k^+ . Так, іонізація електрона із зовнішньої орбіталі $1t_{1g}$ (енергії від 15.29 до 16.0 еВ) може привести до виходу SF_5^+ ; з орбіталей $2e_g$, $3e_g$, t_{2u} (18.0–19.1 еВ) – до утворення SF_4^+ ; з орбіталі $1t_{2g}$ (19.0–20.3 еВ) – до виходу SF_3^+ ; а з орбіталі a_1 (26.0–26.8 еВ) – до утворення SF_3^+ ; при енергіях 31.0 і 31.3 еВ до утворення SF^+ ; при енергіях 37.0 і 37.3 еВ – S^+ .

У табл. 2.4 наведені значення розрахованих та експериментальних енергій появи іонів F^+ за реакцією $e^- + SF_l \rightarrow F^+ + SF_{l-1} + 2e^-$ ($l=1 \div 6$) та F_2^+ за реакцією $e^- + SF_6 \rightarrow F_2^+ + SF_4 + 2e^-$ ($l=2 \div 6$). Нижче в дужках наведено енергію зв'язку E_b атома фтору для випадку появи іонів F^+ :

$$E_b(F) = E_{AP}(F^+ - SF_{l-1} / SF_l) - I(F), \quad (2.4)$$

або

$$E_b(F) = [E_{AP}(F_2^+ - SF_{n-2} / SF_n) - I(F_2) + D(2F/F_2)] / 2 \quad (2.5)$$

Енергія появи $E_{AP}^{exp}(F^+ / SF) = 20.923$ еВ (табл. 2.4) отримана як ентальпія реакції, з використанням експериментальних значень $I(F)$ і $D(F-S/SF)$ [159] з табл. 2.2. Ця величина близька до розрахованого значення. Експериментальні величини енергії появи $E_{AP}(F^+/SF_6)$ такі: 37.5 ± 1.0 еВ [12] та 35.8 ± 1.0 еВ [13]. Як бачимо, ці величини набагато вищі за розраховані нами. Наприклад, у [12] енергію появи було отримано в процесі ДІ електронним ударом з енергією 45 еВ, коли інтенсивність іонів F^+ з кі-

нетичною енергією ~ 7.5 еВ близька до нуля. Енергія зв'язку $E_b(F)$, розрахована за (2.4) застосовуючи $E_{AP}(F^+/SF_6)$ з [12], також дуже велика: $\sim 18.4\text{--}20$ еВ, що значно перевищує вказані енергії дисоціації в табл. 2.2, де $D(SF_5-F/SF_6) \sim 3.4, 3.9, 4.1$ еВ. Згідно з цього, ~ 17 еВ енергія витрачається на збудження утворених фрагментів та іонів F^+ . У роботі [12] показано, що поява іона F^+ можливо пов'язана зі збудженням відштовхувальних електронних термів іона SF_6^+ .

Таблиця 2.4.

Енергії появи іонів F^+ та F_2^+ з молекул $SF_\ell (\ell = 1 - 6)$.

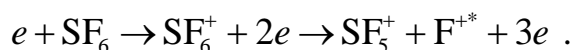
Іони	$E_{AP}^{th} (E_b(F); E_b(F_2)), \text{eV}$		$E_{AP}^{exp} (E_b(F)), \text{eV}$
	<i>B3LYP</i>	<i>B3PW91</i>	
F^+ / SF_6	21.49 (3.84)	21.61 (4.0)	37.5 ± 1.0 (20.08) [12]; 35.8 ± 1.0 (18.38) [13]
F^+ / SF_5	19.13 (1.48)	19.22 (1.61)	–
F^+ / SF_4	21.30 (3.65)	22.18 (4.57)	–
F^+ / SF_3	20.05 (2.4)	19.24 (1.63)	–
F^+ / SF_2	21.29 (3.64)	21.30 (3.69)	–
F^+ / SF	21.19 (3.54)	21.15 (3.54)	20.923 (3.5) [159]
F_2^+ / SF_6	19.36 (2.63; 3.74)	19.61 (2.77; 4.02)	18.0 ± 1.0 (1.85, 1.97; 2.314) [12]
F_2^+ / SF_5	19.17 (2.53; 3.55)	20.17 (3.05; 4.58)	–
F_2^+ / SF_4	20.09 (2.99; 4.47)	20.19 (3.06; 4.6)	–
F_2^+ / SF_3	20.07 (2.98; 4.45)	19.31 (2.62; 3.72)	–
F_2^+ / SF_2	21.21 (3.55; 5.59)	21.23 (3.58; 5.64)	–

У випадку появи іона F_2^+ з фрагментів SF_ℓ в дужках дана середня енергія зв'язку молекули фтору:

$$E_b(F_2) = E_{AP}(F_2^+ - SF_{n-2}/SF_n) - I(F_2) . \quad (2.6)$$

Слід відмітити, що в разі появи іона F_2^+ з молекули SF_6 подібне вище вказаному перевищення не спостерігаємо. Експериментальні дані у табл. 2.3 для появи іонів F^+ і F_2^+ корелюють із граничними енергіями збудження нейтральних фрагментів F та F_2 , які утворюються при дисоціації SF_6 в результаті електронного удару (див. [9]).

Можливою причиною перевищення експериментальних величин енергій появи $E_{\text{AP}}(\text{F}^+ - \text{SF}_5 / \text{SF}_6)$ над теоретичними також може бути ефективне збудження відштовхувальних електронних термів молекули SF_6 . При цьому, надлишок енергії йде на збудження іонів F^+ і F_2^+ та нейтральних молекул SF_{l-1} і SF_{l-2} , а також на збільшення кінетичної енергії продуктів реакції. Наприклад, збуджені електронні стани А, В' та В молекули SF_2 мають енергії (в еВ): 2.24 [169], 4.79 [170], 6.75 [170]. Можливим є також збудження іонів F^+ : ~ 2.5 еВ у стан $2s^2 2p^4 \ ^1D_2$ і ~ 5 еВ у стан $2s^2 2p^4 \ ^1S_0$ [159]; і F_2^+ : 2.79 еВ у стан А [171] і 5.33 еВ у стан В [172]. Звідси бачимо, що, збуджений іон F^+ може утворюється разом з іоном SF_5^+ з молекули SF_6 , тобто згідно з процесом:



При цьому експериментальна величина $E_{\text{AP}}(\text{F}^+ / \text{SF}_6) \approx I(\text{SF}_6) + I(\text{F}) + E_{\text{exc}}(\text{F}^+)$.

Як і у випадку появи іонних фрагментів SF_k^+ (див. вище), іонізація електрона з орбіталі $1t_{2g}$ (енергія 19.0–20.3 еВ) також може привести до утворення молекулярного іона F_2^+ . Аналогічно, іонізація електрона з орбіталі $2e_g$ (енергії від 39.3 до 40.6 еВ [9]) може привести до появи іона F^+ , а з орбіталі $3t_u$ (енергія більше 41.2 еВ) – до виходу пари позитивних іонів SF_k^+ і F^+ чи F_2^+ . Тому, одним із ефективних механізмів дисоціативної іонізації молекули SF_6 і її фрагментів електронним ударом може бути видалення (іонізація) електронів з тих орбіталей, енергії яких близькі до енергій появи відповідних іонних фрагментів.

2.3. Молекули сірки S_n ($n = 2-8$)

Важливість досліджень молекул сірки S_n ($n = 2-8$) та успіхи з вивчення їх структури та різних процесів взаємодії з електроном розглянуті у працях [23, 25–27, 173, 174]. У цих роботах показано, що ДІ різних молекул сірки S_n електронним ударом стає значною, починаючи з енергій ~ 9.5 еВ, що спричиняє появу іонних фрагментів S_k^+ ($k = 1, 2, 3, \dots, n$).

Енергетичні характеристики появи іонних фрагментів розраховуються як і для молекули гексафторида сірки – як різниці повних енергій вихідної молекули та кін-

цевих молекулярних і атомарних фрагментів (див. також [175, 176]). Для визначення повних енергій вихідних молекул сірки та їх нейтральних і іонних фрагментів нами було застосовано програмний комплекс GAMESS-US [92], на базі ТФГ та ХФ. У випадку ТФГ використано функціонал ВЗРW91 (див. підрозділ 2.2). Для врахування ефектів електронної кореляції, отримані нами повні енергії за методом ХФ були уточнені за теорією збурень МП2 (див. підрозділ 1.2.5 та [62, 66]). У якості базисних функцій у всіх розрахунках нами було застосовано стандартний набір aug-cc-PVDZ (див. відповідні посилання у [92]).

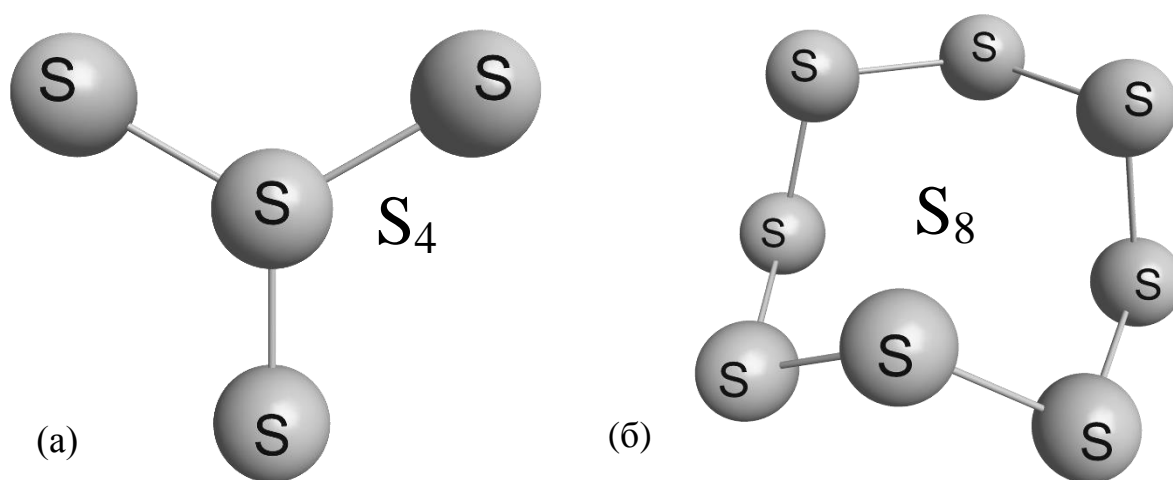


Рис. 2.5. Рівноважна геометрична структура молекул S₄ (а) та S₈ (б).

Методика розрахунків повних енергій аналогічна процедурі у випадку молекули SF₆. Для початкової геометричної структури молекул сірки було застосовано дані робіт [174, 177]. Повні електронні енергії всіх молекулярних систем були розраховані після геометричної оптимізації (адіабатичне наближення). Рівноважна структура молекул S₄ та S₈ відображена на рис. 2.5.(а)–(б), відповідно. Молекули сірки, які містять 5 або більше атомів, мають кільцеподібну структуру в основному стані (див. рис. 2.5.(б)). Міжатомні відстані для всіх молекулах сірки наведені у табл. 2.5.

Експериментальні та розраховані нами у двох наближеннях адіабатичні значення параметрів I та E_a (див. підрозділ 2.2) для деяких молекул сірки наведені в табл. 2.6. Для двоатомної молекули S₂ розраховане значення енергії дисоціації D добре співпадає з даними роботи [178]. У цілому ми бачимо непогану узгодженість між за-

значеними величинами, подібну до випадку SF₆. Розраховані значення енергії спорідненості електрона до молекул сірки для випадку S₂ і S₃ майже співпадають з експериментальними, тоді як для S₄ дещо (на 0.2–0.6 eВ) перевищують їх. Цікавою є

Таблиця 2.5.

Розраховані міжатомні відстані молекул S_n (n = 2–8), порівняно з літературними експериментальними та теоретичними даними. У третьому стовпчику наведені значення, розраховані за методами ТФГ/ВЗРW91 та ХФ/МП2, відповідно.

Молекула	Тип міжатомної відстані	Розраховані дані r_{nm} (Å)	Літературні дані r_{nm} (Å)	
			Експеримент	Теорія
S ₈	r_{Sm-Sn} $m = 1-7,$ $n = (m+1) - 8$	2.0497; 2.0662	2.059 [179], 2.055 [174]	2.108 [174], 2.0835 [152]
S ₇	$r_{S1-S2}, r_{S1-S7},$ $r_{S2-S3}, r_{S6-S7},$ $r_{S3-S4}, r_{S5-S6},$ r_{S4-S5}	2.0565; 2.0641 2.1161; 2.1164 1.9934; 1.9980 2.2084; 2.2256	2.048, 2.090, 1.998, 2.175 [174]	2.099 2.165 2.031 2.262 [174]
S ₆	r_{Sm-Sn} $m = 1-5,$ $n = (m+1) - 6$	2.0751; 2.0818	2.068 [174]	2.120 [174]
S ₅	$r_{S1-S2}, r_{S1-S5},$ $r_{S2-S3}, r_{S4-S5},$ r_{S3-S4}	1.9212; 2.0532 1.9210; 1.9577 1.9019; 2.2549	–	2.133 2.072 2.248 [174]
S ₄	$r_{S1-S2}, r_{S3-S4},$ r_{S2-S3}, r_{S1-S4}	1.9106; 1.9205 1.9106; 1.9205	–	2.168; 1.926 2.168; 2.604 [174]
S ₃	r_{S1-Sn} (n = 2–3)	1.9209; 1.9432	1.90±0.05 [174]	1.960 [174], 1.9769 [152]
S ₂	r_{S-S}	1.9018; 1.9209	1.8892 [157]	1.934 [174], 1.903 [152]

молекула S₅, для якої розраховані енергії E_a близькі до нуля або від'ємні. Це вказує на складність структури відповідної нейтральної молекули та негативного іона (тут відбувається перехід до кільцеподібної структури у кластерах сірки). Починаючи з S₆, значення E_a систематично менші за експериментальні. Більш того, з ростом числа атомів у молекулі відмінність між розрахованими та вимірними значеннями E_a збільшується. Теоретичні та експериментальні значення енергій іонізації добре співпадають, найбільша відмінність між ними складає 0.5–1.5 eВ. Певною причиною таких відхилень може бути неврахування коливної енергії основного стану молекул. Не-

зважаючи на такі відхилення, ми вважаємо, що результати проведених обчислень можуть бути застосовані до аналізу енергій появи іонних фрагментів сірки.

Таблиця 2.6.

Розраховані адіабатичні і експериментальні енергетичні характеристики I , D та E_a для деяких молекул сірки.

Енергії	Розраховані дані, еВ		Експериментальні дані, еВ
	<i>B3PW91</i>	<i>HF/MP2</i>	
S_2			
E_a	1.66	1.45	1.565±0.050 [180]; 1.670±0.015 [181]
I	9.65	9.17	9.356±0.002 [165]; 9.6±0.2 [27]
$D(2S/S_2)$	4.50	4.03	4.45 [178]
S_3			
E_a	2.57	2.22	2.31±0.10 [180]; 2.00±0.15, 2.09±0.03 [181]
I	9.89	9.83	9.68±0.03, 9.9±0.4 [182]; 10.2±0.2 [27]
S_4			
E_a	2.84	2.40	2.220±0.030 [180]
I	9.49	10.71	10.1±0.2 [27]; 10.4±0.5 [182]
S_5			
E_a	-0.28	0.60	2.80±0.05 [180]
I	7.81	8.62	8.60±0.05 [182]; 8.8±0.2 [27]
S_6			
E_a	1.73	1.48	3.210±0.070 [180]
I	8.72	8.39	8.5±0.3; 9.7±0.3 [182]; 9.2±0.2 [27]
S_7			
E_a	1.90	1.67	3.160±0.050 [180]
I	8.53	8.47	8.67±0.03; 9.3±0.3 [182]; 9.0±0.2 [27]
S_8			
E_a	2.09	1.50	3.590±0.050 [180]
I	8.06	7.52	9.3±0.2 [27]; 7.3±0.3, 9.6±0.2 [182]

Як вже відмічено вище, енергії появи іонних фрагментів можна експериментально визначити при вимірюванні парціальних перерізів їх виходу. Для молекул сірки такі процеси детально вивчені у роботах [23, 25–27, 173].

У табл. 2.7 наведені розраховані у двох наближеннях адіабатичні та експериментальні значення енергій появи для іонів сірки S_k^+ з молекул S_m ($m = 8, 6, 2$) (див. також [175]). У даній таблиці енергії іонізації $I(S_m)$ застосовані в якості енергій появи

$E_{AP}(S_m^+ / S_m)$. Бачимо, що в цілому спостерігається задовільна узгодженість між теоретичними та експериментальними енергіями появи іонних фрагментів сірки.

Таблиця 2.7.

Енергії появи фрагментів S_k^+ з молекул S_8 , S_6 та S_2 .

Іони	Канал дисоціативної іонізації $e^- + S_n (n = 8, 6, 2) \rightarrow$	Розраховані дані E_{AP}^{th}, eV		Експериментальні дані E_{AP}^{exp}, eV
		B3PW91	HF/MP2	
$E_{AP}(S_k^+ / S_8), k = 1-8$				
S_8^+	$S_8^+ + 2e^-$	8.06	7.52	9.3±0.2 [165]; 9.04±0.03 [182]
S_6^+	$S_6^+ + S_2 + 2e^-$	9.50	9.25	10.1±0.3 [182]; 9.5±0.3 [23]; 9.7±0.3 [27]
	$S_6^+ + 2S + 2e^-$	14.01	13.28	
S_5^+	$S_5^+ + S_3 + 2e^-$	10.60	11.04	10.2 [182]; 8.7±0.2 [23]; 8.8±0.2 [27]
S_4^+	$S_4^+ + 2S_2 + 2e^-$	12.97	14.01	12.5±0.3 [182]; 10.3±0.2 [23]; 10.2±0.2 [27]
	$S_4^+ + S_4 + 2e^-$	13.28	14.12	
S_3^+	$S_3^+ + S_3 + S_2 + 2e^-$	12.62	12.23	12.6±0.5 [182]; 10.2±0.2 [23, 27]
	$S_3^+ + S_5 + 2e^-$	12.68	12.25	
S_2^+	$S_2^+ + S_6 + 2e^-$	10.43	10.02	9.55±0.2 [23]; 9.6±0.2 [27]
S^+	$S^+ + S_4 + S_3 + 2e^-$	11.07	10.84	10.30±0.2; [23]; 10.40±0.1 [27]
$E_{AP}(S_k^+ / S_6), k = 1-6$				
S_6^+	$S_6^+ + 2e^-$	8.72	8.39	8.5±0.3; 9.7±0.3 [182]
S_4^+	$S_4^+ + S_2 + 2e^-$	12.19	13.15	11.94±0.05 [182]; 10.3±0.2 [23]; 10.2±0.2 [27]
	$S_4^+ + 2S + 2e^-$	16.69	17.18	
S_3^+	$S_3^+ + S_2 + S + 2e^-$	14.31	13.78	13.3±0.5 [182]
	$S_3^+ + 3S + 2e^-$	18.81	17.81	
S_2^+	$S_2^+ + 2S_2 + 2e^-$	12.04	11.50	12.8±1.0 [182]; 9.55±0.2 [23]; 9.6±0.2 [27]
	$S_2^+ + S_4 + 2e^-$	12.35	11.61	
	$S_2^+ + S_3 + S + 2e^-$	14.07	13.12	12.8±1.0 [182]
	$S_2^+ + S_2 + 2S + 2e^-$	16.54	15.53	
$E_{AP}(S_k^+ / S_2), k = 1-2$				
S_2^+	$S_2^+ + 2e^-$	9.65	9.17	9.356±0.002; 9.6±0.2 [165]
S^+	$S^+ + S + 2e^-$	14.99	13.80	14.732±0.005 [165]; 13.5±0.5 [178]; 14.74±0.01 [182]

Найкраще співпадіння спостерігаємо у випадку ДІ молекули S_8 . Існує як мінімум один так званий «вигідний» канал реакції ДІ у випадку всіх розглянутих іонних фрагментів S_k^+ (під вигідним каналом розуміємо такий канал ДІ, при якому величини

E_{AP}^{th} та E_{AP}^{exp} найкраще узгоджуються). Таке твердження вірне навіть для енергій появи іонів S^+ та S_2^+ , хоча тут теоретичні результати на $\sim 0.5\text{--}1.0$ еВ перевищують експериментальні величини. Для всіх інших вигідних каналів відмінність між величинами розрахованих та вимірянних енергій появи незначна, вони добре співпадають.

Для Ді молекули S_6 є невелика відмінність між теорією та експериментом, яку можна пояснити врахуванням енергії дисоціації $D(2S/S_2)$ (див. табл. 2.6–2.7). Тут розраховані E_{AP} для іонів S_4^+ та S_3^+ приблизно на $0.5\text{--}1.0$ еВ перевищують експериментальні величини, а для іона S_2^+ така різниця мінімальна. На нашу думку, таке незначне відхилення між розрахованими та виміряними значеннями E_{AP} може бути пояснено впливом коливних енергій молекул. Ці енергії не брали до розгляду у розрахунках, причому їх розрахунок є важким у випадку всіх фрагментів. Для каналів S^+/S_2 та S_2^+/S_2 Ді експериментальні та теоретичні значення E_{AP} добре узгоджуються.

У випадку появи іона S_2^+ в процесах $S_6 \rightarrow S_2^+ + S_3 + S + e^-$ та $S_6 \rightarrow S_2^+ + S_2 + 2S + e^-$ можна встановити енергію зв'язку атома сірки у молекулі $S_3 - E_b(S-S_2/S_3)$. Для метода ВЗРВ91 вона дорівнює 2.47 еВ, а для ХФ/МП2 – 2.41 еВ. Завдяки цим даним бачимо, що енергія появи іона S_2^+ у процесі $S_6 \rightarrow S_2^+ + 2S_2 + e^-$ менше енергії появи у процесі $S_6 \rightarrow S_2^+ + S_4 + e^-$. Тобто для утворення чотириатомної молекули S_4 з двох молекул S_2 треба витратити енергію 0.31 та 0.11 еВ, відповідно методами ВЗРВ91 та ХФ/МП2. Аналогічні величини слідує з розгляду процесів $S_8 \rightarrow S_4^+ + 2S_2 + e^-$ та $S_8 \rightarrow S_4^+ + S_4 + e^-$. У випадку реакцій $S_8 \rightarrow S_3^+ + S_3 + S_2 + e^-$ та $S_8 \rightarrow S_3^+ + S_5 + e^-$ енергії появи майже не відрізняються, хоча знову утворення молекули S_5 потребує витрат енергії. Можливо це свідчить про те, що в розрахунках не враховано складний коливальний механізм атомів у багатоатомних молекулах (див. також [176]).

2.4. Молекула метану (CH_4)

Інтерес до експериментального дослідження молекули метану, яка є найпростішою з вуглеводневого ряду, обумовлений тим, що вона є основним представником органічних речовин в атмосфері з концентрацією, яка істотно більша за концентрації

інших органічних сполук (див. [32–34] і посилання там). Метан входить також в атмосферу деяких планет і є важливим компонентом у промисловій плазмовій обробці матеріалів [32]. Крім того, молекули малих вуглеводів є складовою частиною плазмового кордону в термоядерних реакторах, а процеси іонізації під дією електронів є одними з основних, що відбуваються в такому середовищі [32, 34]. У зв'язку з цим зрозумілий інтерес до достовірних даних з іонізації цих молекул і її фрагментів електронним ударом, в тому числі до інших процесів утворення позитивних іонів.

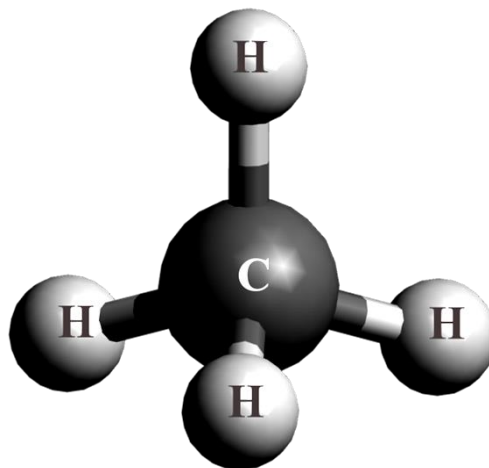


Рис. 2.6. Рівноважна геометрична структура молекули метану (CH₄).

Експериментальні і теоретичні роботи з вивчення процесів ДІ молекули CH₄, опубліковані в останніх роках, свідчать про важливість їх досліджень. Вперше ці процеси були вивчені експериментально, методом електронного бомбардування. Але, на теперішній час існують більш сучасні і комплексні роботи, де вивчалися процеси ДІ метану. Серед них слід звернути увагу на роботу М. Шаріфі та ін. [183], де експериментально досліджені процеси іонізації та фрагментації молекули метану інтенсивним фемтосекундним лазерним імпульсом, і, разом з тим, дано детальний теоретичний опис механізмів її фрагментації на базі статистичних методів. Важливими є роботи Фуентес та ін. [184] і Луна та ін. [185], в яких процеси ДІ CH₄ були вивчені у зіткненнях з “повільними” (з енергією 2–10 кеВ) та швидкими (з енергією 0.5–3.5 МеВ) протонами, відповідно. У роботі [184] дано хороший експериментальний аналіз перебігу процесів ДІ в молекулі метану, а у праці [185] дано більш повний опис цих процесів. Отримані там результати порівнюються з експериментальними даними з електронного удару у широкому інтервалі енергії. У роботі [185] та-

кож запропонована теоретична методика знаходження імовірностей різних каналів фрагментації CH_4 . Слід звернути увагу на роботу [186], де теж теоретично розглядається перебіг процесів фрагментації у зіткненні $\text{H}^+ + \text{CH}_4$ при 30 еВ на базі першопринципних теорій за межами наближення Борна-Оппенгеймера.

Енергетичні характеристики молекули метану та її фрагментів розраховано за методикою підрозділу 2.2. Вони визначаються різницями повних енергій розглянутих молекулярних і атомарних фрагментів. Для розрахунку повних електронних енергій молекули метану та всіх її фрагментів нами було застосовано програмний комплекс GAUSSIAN 09 [187] на базі теорії зв'язаного кластера з одиночним і подвійним збудженням та потрійною корекцією CCSD(T) (див. підрозділ 1.2.5, а також [62, 66]). Такий теоретичний підхід адекватно описує ефекти міжелектронної кореляції, що є важливим для точних розрахунків. У якості базисних функцій нами було застосовано стандартний набір aug-cc-PVDZ (див. відповідні посилання у [187]).

Таблиця 2.8.

Розраховані міжатомні відстані молекули CH_4 та її нейтральних та іонних фрагментів, порівняно з наявними літературними даними.

Молекула	Тип міжатомної відстані	Розраховані дані r_{nm} (Å)	Літературні дані r_{nm} (Å)	
			Експеримент	Теорія [152]
CH_4	$r_{\text{C-H}}$	1.103	1.090 [188]	1.102
CH_4^+	$r_{\text{C-H}}$	1.132	–	1.118
CH_4^{2+}	$r_{\text{C-H1}}, r_{\text{C-H4}},$ $r_{\text{C-H2}}, r_{\text{C-H3}}$	1.292, 1.146	–	–
CH_3	$r_{\text{C-H}}$	1.093	1.079 [189]	1.076
CH_3^+	$r_{\text{C-H}}$	1.104	–	1.087
CH_3^{2+}	$r_{\text{C-H1}}, r_{\text{C-H3}},$ $r_{\text{C-H2}}$	1.159, 1.563	–	–
CH_2	$r_{\text{C-H}}$	1.094	1.085 [153]	1.064
CH_2^+	$r_{\text{C-H}}$	1.110	–	1.087
CH_2^{2+}	$r_{\text{C-H}}$	1.193	–	–
CH	$r_{\text{C-H}}$	1.140	1.120 [157]	1.122
H_2	$r_{\text{H-H}}$	0.762	0.741 [157]	0.742

Для побудови початкової геометричної структури молекул ми застосували доступні теоретичні дані з бази даних NIST [152]. Повні електронні енергії всіх молеку-

лярних систем були розраховані в адіабатичному наближенні, після геометричної оптимізації на рівні CCSD(T) теорії. Рівноважна молекулярна структура метану належить до тетраедричної групи симетрії і відображена на рис. 2.6. Рівноважні міжатомні відстані для хімічно зв'язаних атомів молекули CH₄ та її нейтральних фрагментів наведені у табл. 2.8. Всі багатоатомні структури були розраховані у двох станах з найнижчою мультиплетністю.

Таблиця 2.9.

Розраховані адіабатичні і експериментальні енергетичні характеристики I , D та E_a молекули метану та його деяких фрагментів.

Енергії	Розраховані дані, еВ	Експериментальні дані, еВ
H		
E_a	0.672	0.776±0.020 [181]
I	13.588	13.59844 [162]; 13.61 [182]
H ₂		
I	15.338	15.425932±0.000002 [162]
$D(2H/H_2)$	4.523	4.51884 [178]
C		
E_a	1.143	1.262114±0.000044 [181]
I	11.066	11.2±0.5 [161]; 11.26030 [162]
$I(C^+)$	24.070	24.384 [159]
CH		
E_a	1.086	1.260±0.020; 0.740±0.050 [181]
I	10.434	10.64±0.01 [182]
$D(C-H/CH)$	3.350	3.49483 [178]
CH ₂		
E_a	0.453	0.6520±0.0060; 0.210±0.015 [181]
I	10.242	10.396±0.003; 10.5±0.2 [182]
$D(CH_2-H/CH_3)$	4.817	4.7336±0.0061 [190]
CH ₄		
I	12.726	12.61±0.01 [165]; 12.75±0.02 [161]; 12.62±0.20; 12.92±0.20 [32]
$I(CH_4^+)$	32.226	30.50±0.35 [32]
$D(CH_2-H_2/CH_4)$	4.968	4.7401±0.0062 [190]

Експериментальні та розраховані адіабатичні значення характеристик I , D та E_a для молекули метану та її фрагментів наведені в таблиці 2.9. У цілому є хороше

співпадіння між цими величинами – краще за розглянуті вище систем (див. табл. 2.2 та 2.6). Навіть такі величини, дуже чутливі до якості розрахунків, як енергії спорідненості до електрона, добре узгоджуються з експериментом. Можна сказати, що розглянуті енергетичні характеристики молекули метану та її фрагментів слабо залежать від енергії коливних станів, тому у розрахунках вони не бралися до уваги.

Таблиця 2.10.

Енергія появи іонних фрагментів з молекули метану CH_4 .

Іони	Канал дисоціативної іонізації $e^- + \text{CH}_4 \rightarrow$	Розраховані дані $E_{\text{AP}}^{\text{th}}$, eВ	Експериментальні дані $E_{\text{AP}}^{\text{exp}}$, eВ
CH_4^+	$\text{CH}_4^+ + 2e^-$	12.726	12.75±0.02 [161]; 12.62±0.20; 12.92±0.20 [32]
CH_4^{2+}	$\text{CH}_4^{2+} + 3e^-$	32.226	30.50±0.35 [32]
CH_3^+	$\text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e^-$	14.299	14.35±0.20 [32]; 14.34±0.1 [34]
	$\text{CH}_3^+ + \text{H}^- + e^-$	13.627	13.63±0.20 [32]; 13.58±0.1 [34]
CH_3^{2+}	$\text{CH}_3^{2+} + \text{H} + 3e^-$	37.854	34.56±0.30 [32]
CH_2^+	$\text{CH}_2^+ + \text{H}_2 + 2e^-$	15.211	15.18±0.20 [32]; 15.10±0.04 [34]
CH_2^{2+}	$\text{CH}_2^{2+} + \text{H}_2 + 3e^-$	36.320	34.56±0.30 [32]
CH^+	$\text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + 2e^-$	19.802	19.85±0.25 [32]; 19.6±0.1 [34]
	$\text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H}^- + e^-$	19.130	19.11±0.20 [33]
	$\text{CH}^+ + 3\text{H} + 2e^-$	24.325	22.2±0.4 [35]
C^+	$\text{C}^+ + 2\text{H}_2 + 2e^-$	19.261	20.70±0.25 [32]; 19.56±0.20 [33]; 20.5±0.2 [34]
	$\text{C}^+ + \text{H}_2 + 2\text{H} + 2e^-$	23.784	25.00±0.25 [32]; 25.00±0.1 [34]
C^{2+}	$\text{C}^{2+} + 2\text{H}_2 + 3e^-$	43.330	42.3±0.30 [32]
H_2^+	$\text{H}_2^+ + \text{CH}_2 + 2e^-$	20.306	18.46±0.30 [32]
H^+	$\text{H}^+ + \text{CH}_3 + 2e^-$	18.262	21.76±0.30 [32]; 21.3±0.3 [161]

Процес ДІ молекули метану електронним ударом експериментально вивчено у роботах [32–35, 191]. У табл. 2.10 наведені розраховані адіабатичні значення енергій появи іонних фрагментів з молекули CH_4 , які співставлені із експериментальними даними. Енергія іонізації молекули метану була використана нами як енергія появи $E_{\text{AP}}(\text{CH}_4^+ / \text{CH}_4)$ її іона. З табл. 2.10 видно, що у процесах ДІ молекули метану спо-

стерігається достатня узгодженість між теоретичними та експериментальними значеннями енергії появи різноманітних іонних фрагментів. Де потрібно, треба враховувати енергію дисоціації $D(2\text{H}/\text{H}_2)$ та енергію спорідненості водню до електрона (див. табл. 2.9). Розраховані та виміряні значення E_{AP} найбільш близькі, коли розглядається поява однократно заряджених позитивних іонів вуглеводнів CH_n^+ ($n = 1-4$). Це справедливо навіть у тих випадках, коли процес ДІ є резонансним, тобто утворюється позитивно-негативна іонна пара. Такі процеси експериментально зареєстровано при утворенні іонів CH_3^+ та CH^+ разом з негативним іоном водню H^- (див. табл. 2.10). Представленою теоретичною методикою можна відокремлювати і аналізувати канали фрагментації у процесах ДІ метану та пояснити особливості експериментальних вимірів. Відмінність між теоретичними і експериментальними енергіями появи іонів H^+ та H_2^+ більша – -3 та 2.2 еВ. Частково таке відхилення може бути спричинено перетворенням великої коливної енергії початкової молекули метану у кінетичну енергію кінцевих фрагментів (атоми не мають коливної енергії).

У експериментальній роботі [32] було спостережено двократно заряджені позитивні іонні фрагменти, тому важливим є теоретичне обґрунтування їх каналів утворення. Спостережені енергії появи іонних фрагментів CH_4^{2+} , CH_3^{2+} , CH_2^{2+} та C^{2+} значно більші за енергії появи однократних іонів – приблизно на 18.0, 20.2, 19.4 та 21.6 еВ – і мають величини від ~ 30.5 до 42.3 еВ. Розраховані нами значення E_{AP} для таких іонів, теж більші за розраховані енергії появи однократних іонів – приблизно на 20.5, 23.5, 21.1 та 24.0 еВ – та систематично більші за відповідні експериментальні дані. Як бачимо з табл. 2.10, максимальне перевищення енергій появи у випадку іонів CH_3^{2+} складає 3.3 еВ, а мінімальне для іона C^{2+} – 1.0 еВ. Для іонів CH_4^{2+} та CH_2^{2+} розраховані значення енергій появи перевищують виміряні на 1.7 еВ.

Як бачимо в табл. 2.8, міжатомні відстані у молекулі метану та у його фрагментах збільшуються з ростом ступеня іонізації. Для однократного іона таке збільшення є невеликим і складає 0.01–0.03 Å. У випадку двократних іонів, збільшення міжатомних відстаней у порівнянні із нейтральною молекулою є значно більшим – 0.1–0.19 Å. У випадку іона CH_3^{2+} є ріст однієї з відстаней зв'язку С-Н на ~ 0.47 Å. Тобто, ко-

ливна взаємодія та перебудова атомів у двократних молекулярних іонах можуть сильно змінитися. Максимальна зміна сумарної коливної енергії в молекулі метану при багатократній іонізації складає ~ 0.25 еВ.

З табл. 2.9 бачимо, що різниця між розрахованим і вимірним значеннями потенціалу двократної іонізації для молекули метану складає ~ 1.726 еВ, а для атома вуглецю ~ -0.31 еВ. Різниця розрахованих і вимірних енергій появи для цих іонів у табл. 2.10 для однотипних реакцій складає 1.726 та 1.03 еВ, відповідно. При цьому зауважимо, що в якості потенціала іонізації іона CH_4^+ в табл. 2.9 та енергії появи в табл. 2.10 застосовано експериментальне значення $E_{\text{AP}}^{\text{exp}}(\text{CH}_4^{2+} / \text{CH}_4)$ [32].

Більш детальне пояснення відмінностей у наведених даних свідчить про необхідність подальших теоретичних досліджень процесу утворення багатократно заряджених іонних фрагментів із застосуванням різних програм та методів розрахунку структури молекул.

2.5. Молекула етану (C_2H_6)

Хімічні і фізичні властивості молекул етану C_2H_6 та метану CH_4 , яка розглянута у попередньому підрозділі, дуже подібні. Велика відмінність структури цієї молекули від вище наведених полягає у наявності двох важких центрів з атомами вуглецю. Тому її фрагменти належать двом групам, що містять один або два атома вуглецю. Молекули C_2H_6 та CH_4 – це насичені ациклічні вуглеводневі органічні сполуки – алкани. Як ми уже вище зазначили, молекули малих вуглеводнів є складовою частиною плазмового кордону в термоядерних реакторах, а різноманітні процеси іонізації під дією електронів є одними з основних, що відбуваються в такому середовищі. Тому інтерес до різних енергетичних характеристик процесів ДІ малих вуглеводнів електронами є істотним [32, 34, 36]. Процеси перебігу процесів ДІ етану електронним ударом експериментально детально вивчені у роботах [35–40], а процеси його дисоціативної фотоіонізації розглянуто у працях [192–194].

У роботі [40], окрім експериментальних значень енергії появи, також наведені їх теоретичні величини. Розрахунки тут проведені аналогічно до нашої методики,

виходячи із значень ентальпії досліджених фрагментів. Для визначення величини ентальпії фрагментів автори застосували бази даних NIST (див. [161, 162, 165]).

У роботах [193, 194] молекулу етану було досліджено в полі інтенсивного фемтосекундного лазера з довжиною хвилі 800 нм (~ 1.55 eV). Це означає, що ДІ в цих експериментах проходить за участю багатьох фотонів, внаслідок дії сильного періодичного поля лазера (10^{14} Вт/см²). У цих роботах проведені детальні експерименти для аналізу перебігу процесів ДІ з вимірюванням ефективних парціальних перерізів різних каналів фрагментації. У роботі [194] експериментальні дані проаналізовано на базі теорії RRKM із статистичними розрахунками ефективних перерізів індивідуальних каналів фрагментації (див. Розділ 4 в [2]).

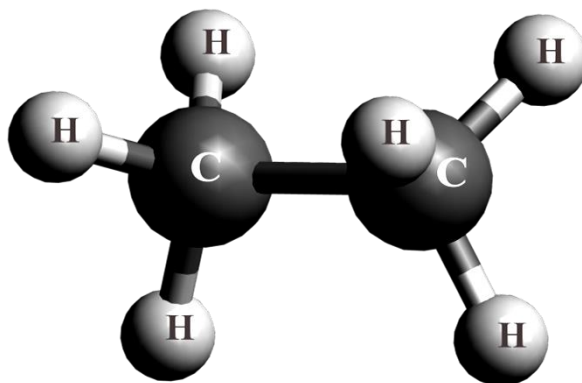


Рис. 2.7. Рівноважна геометрична структура молекули етану (C_2H_6).

Розрахунки структури етану та всіх його фрагментів проведено аналогічною методикою, як для молекули метану. Рівноважна геометрична структура молекули етану відображена на рис. 2.7, а міжатомні відстані – в табл. 2.11. З будови молекул зрозуміло, що процеси ДІ CH_4 та C_2H_6 призводять до утворення ряду ідентичних фрагментів, тому відстані хімічних зв'язків у табл. 2.11 наведено виключно для таких фрагментів етану, яких немає у табл. 2.8. Аналізуючи дані у таблиці 2.11, ми бачимо, що зі зменшенням розміру фрагментів етану (тобто кількості атомів водню) відстань між важкими центрами – атомами вуглецю – монотонно зменшується. Однак, з аналізу міжатомних відстаней у різних фрагментах C_2H_n та іонах $C_2H_n^+$ ($n = 1 \div 6$), видно, що чітко вираженого зв'язку між ними немає. У деяких випадках в іонах ці відстані зменшуються, у інших навпаки – збільшуються. Існує ряд іонних фрагментів, в яких відстані зв'язків C-C збільшуються, а зв'язків C-H зменшуються.

Розраховані міжатомні відстані молекули C_2H_6 та її нейтральних та іонних фрагментів, порівняно з наявними літературними даними.

Молекула	Тип міжатомної відстані	Розраховані дані r_{nm} (Å)	Літературні дані r_{nm} (Å)	
			Експеримент	Теорія [152]
C_2H_6	$r_{C-C}; r_{C-H}$	1.5405; 1.1055	1.5360; 1.0910 [189]	1.5226; 1.0887
$C_2H_6^+$	r_{C-C} $r_{C-H1}; r_{C-H2,3}$	1.4675 1.0984; 1.1209	–	1.4296 1.0820; 1.1388
C_2H_5	r_{C-C} $r_{C1-H1}; r_{C1-H2,3}$ $r_{C2-H4,5}$	1.5055 1.1124; 1.1055 1.0953	–	1.4923 1.0989; 1.0919 1.0812
$C_2H_5^+$	r_{C-C} $r_{C1-H1}; r_{C2-H1}$ $r_{C2-H2,3,4,5}$	1.4005 1.3258 1.0985	–	1.3853 1.3140 1.0862
C_2H_4	$r_{C-C}; r_{C-H}$	1.3549; 1.0968	1.3390; 1.0860 [189]	1.3315; 1.0805
$C_2H_4^+$	$r_{C-C}; r_{C-H}$	1.4325; 1.0986	–	1.4217; 1.0989
C_2H_3	$r_{C-C}; r_{C1-H1}$ $r_{C2-H2,3}$	1.3343; 1.0947 1.1040, 1.0978	1.3160; 1.0800 1.0850 [153]	1.3332; 1.0935 1.1028; 1.0970
$C_2H_3^+$	r_{C-C} $r_{C1-H1}; r_{C1-H1}$ $r_{C1-H2}; r_{C2-H3}$	1.2847 1.1113 1.0964	–	1.2298 1.2825 1.0790
C_2H_2	$r_{C-C}; r_{C-H}$	1.2302; 1.0786	1.2026; 1.0631 [153]	1.2063; 1.0579
$C_2H_2^+$	$r_{C-C}; r_{C-H}$	1.2735; 1.0939	–	1.2490; 1.0703
C_2H	$r_{C-C}; r_{C1-H}$	1.2333; 1.0797	1.2165; 1.0465 [153]	1.2053; 1.0619
C_2H^+	$r_{C-C}; r_{C1-H}$	1.2804; 1.0982	–	1.2604; 1.0829

Процес ДІ етану призводить до утворення ряду позитивно заряджених фрагментів, деякі з яких можна було б спостерігати у випадку ДІ метану – починаючи від атомарних іонів водню і вуглецю до вуглеводневих фрагментів CH_n^+ ($n = 1-4$). Виходячи з цього, нами для розрахунку структури та енергетичних характеристик молекули та фрагментів етану була застосована така ж теоретична методика, що і для молекули CH_4 . Для розрахунку повних електронних енергій в адиабатичному наближенні знову було застосовано програму GAUSSIAN [187] на базі теорії CCSD(T). Для початкової геометричної структури молекул було використано доступні теоретичні дані з бази даних NIST [152]. Рівноважна структура всіх молекулярних фрагментів була оптимізована на рівні теорії CCSD(T).

На першому етапі було розраховано величини I , D та E_a (див. підрозділи 2.2–2.4) для молекули та фрагментів етану. Деякі з них, включаючи CH_n^+ ($n = 1-4$) фрагменти, наведені вже у табл. 2.9. Тому, у табл. 2.12 наведено розраховані значення, які порівнюються з експериментальними даними для фрагментів C_2H_m ($m = 1-6$).

Як видно з табл. 2.12, застосований метод розрахунку дає непогане узгодження теоретичних величин з експериментальними – до $\pm 0.1 \div 0.2$ еВ. Розраховані енергії дисоціації з відривом атома Н характеризуються найбільшим перевищенням над даними експерименту. Так, для молекули C_2H_4 воно є максимальним – на 0.52 еВ.

Таблиця 2.12.

Розраховані адіабатичні і експериментальні енергетичні характеристики I , D та E_a етану та його деяких молекулярних фрагментів.

Енергії	Розраховані дані, еВ	Експериментальні дані, еВ
C_2		
E_a	3.094	3.2730±0.0080, 3.265±0.022, 3.391±0.017 [181]; 3.54 [195]
I	11.386	11.41±0.30 [162], 11.1±0.5 [161]; 11.9 [195]
$D(2\text{C}/\text{C}_2)$	5.562	6.291 [178]; 6.2 [195]
$D(\text{C}-\text{C}^+/\text{C}_2^+)$	5.241	5.22 [195]
C_2H		
E_a	2.913	2.9689±0.0011; 2.956±0.020 [181]; 3.73 [195]
I	11.300	11.61±0.07 [162]; 11.31±0.13; [161]
C_2H_2		
I	11.127	11.41±0.01 [165]; 11.394±0.005 [161]
$D(\text{H}-\text{C}_2\text{H}/\text{C}_2\text{H}_2)$	5.799	5.421 [178]
C_2H_3		
E_a	0.598	0.667±0.024 [181]
I	8.643	8.25; ≤8.59±0.03 [162]; 8.7±0.1 [161]
C_2H_4		
I	10.326	10.5138±0.0006 [162]; 10.517±0.002;
$D(\text{H}-\text{C}_2\text{H}_3/\text{C}_2\text{H}_4)$	4.947	4.426 [178]
C_2H_5		
E_a	-0.355	-0.263±0.089 [181]
I	8.006	8.117±0.008 [162]; 8.38±0.05; 8.34±0.05 [182]
C_2H_6		
I	11.571	11.56±0.02; 11.4±0.4 [165]; 11.50 [195]
$D(\text{H}-\text{C}_2\text{H}_5/\text{C}_2\text{H}_6)$	4.422	4.249 [178]

Процес ДІ молекули етану експериментально вивчено у роботах [35, 38–40, 192–194, 196]. У табл. 2.13 наведені розраховані адіабатичні значення енергій появи іонних фрагментів молекули етану (без урахування коливних енергій молекул та фрагментів), які порівнюються з експериментальними даними, отриманими за різними каналами ДІ. Як і раніше, величину енергії іонізації було використано у якості енергії появи вихідного (первинного) іона $C_2H_6^+$.

Майже для всіх процесів ДІ молекули етану, як бачимо з табл. 2.13, в цілому, за винятком деяких реакцій, знову спостерігається хороша узгодженість між теоретичними та експериментальними значеннями E_{AP} для різних іонних фрагментів. Аналізуючи отримані результати, можна зробити певні висновки.

У численних випадках відриву іонних фрагментів $C_2H_m^+$ ($m = 1-6$), які містять два атоми вуглецю, енергії появи E_{AP} лежать в широкому інтервалі 11.571–25.491 еВ. Величина E_{AP} збільшується з ростом числа відірваних атомів водню від 1 до 6 (тобто для фрагментів з m від 6 до 1). Енергія появи також визначається тим, чи утворюють ці атоми молекулу водню. Навіть енергія появи іонного фрагмента C_2^+ лежить близько до цього інтервалу (з мінімальним теоретичним значенням 21.306 еВ, коли утворюються три молекули водню). Тут всі відмінності між величинами енергій появи зобов'язані енергії дисоціації $D(2H/H_2)$.

Відмітимо, що енергія зв'язку C–C в іонах молекул визначається наявністю атомів водню. Різниці розрахованих енергій появи іонних фрагментів, які містять однакову кількість атомів водню, у парах реакцій $CH_4^+ - C - H_2 / C_2H_6$, $C_2H_4^+ - H_2 / C_2H_6$ та $CH^+ - C - H_2 - 3H / C_2H_6$, $C_2H^+ - H_2 - 3H / C_2H_6$ відповідають енергіям зв'язку між атомами вуглецю в іонах $C_2H_4^+$ та C_2H^+ . Ці різниці становлять 8.087 еВ та 6.121 еВ, відповідно. Для порівняння, енергії зв'язку у молекулах C_2^+ та C_2 складають 5.22 еВ та 6.2 еВ [195]. Тобто, різниця енергій появи іонних фрагментів CH_n^+ та $C_2H_n^+$ з молекули C_2H_6 зменшується зі зменшенням числа n атомів водню. Усі розрахунки добре підтверджуються експериментальними даними.

Енергія появи різних іонних фрагментів з молекули етану C_2H_6 .

Іони	Канал дисоціативної іонізації $e^- + C_2H_6 \rightarrow$	Розраховані дані E_{AP}^{th} , еВ	Експериментальні дані E_{AP}^{exp} , еВ
$C_2H_6^+$	$C_2H_6^+ + 2e^-$	11.571	11.56±0.02; 11.4±0.4 [165]; 11.76±0.05 [161]
$C_2H_5^+$	$C_2H_5^+ + H + 2e^-$	12.428	12.45±0.008 [38]; 12.1±0.4 [35]; 12.±1. [192]
$C_2H_4^+$	$C_2H_4^+ + H_2 + 2e^-$	11.925	11.81±0.05 [38]; 12.1±0.1 [196]; 11.±1. [192]
$C_2H_3^+$	$C_2H_3^+ + H_2 + H + 2e^-$	15.189	14.50±0.04 [38]; 14.6±0.1 [196]; 14.±1. [192]
	$C_2H_3^+ + H_2 + H^- + e^-$	14.517	13.76±0.08 [38]
$C_2H_2^+$	$C_2H_2^+ + 2H_2 + 2e^-$	14.995	14.51±0.04 [38]; 15±1 [35]; 14±1 [192]
C_2H^+	$C_2H^+ + 2H_2 + H + 2e^-$	20.967	22.4±0.3 [38]
	$C_2H^+ + H_2 + 3H + 2e^-$	25.491	25.6±0.2 [196], 27.±1. [192]
C_2^+	$C_2^+ + 3H_2 + 2e^-$	21.306	22.9±0.3 [38]
	$C_2^+ + 6H + 2e^-$	34.876	31.5±0.2 [196]
CH_4^+	$CH_4^+ + C + H_2 + 2e^-$	20.012	20.4±0.3 [196]
CH_3^+	$CH_3^+ + CH_3 + 2e^-$	13.541	13.65±0.04 [38]; 14.±1. [192]; 14.1±0.1 [196]
	$CH_3^+ + CH_3^- + e^-$	13.636	13.56±0.04 [38];
CH_2^+	$CH_2^+ + CH_4 + 2e^-$	14.302	14.69±0.05 [38]
	$CH_2^+ + CH_3 + H + 2e^-$	18.976	17.±2. [35]; 17.3±0.15 [196]
	$CH_2^+ + CH + H_2 + H + 2e^-$	23.670	25.±1. [192]
CH^+	$CH^+ + CH_3 + H_2 + 2e^-$	19.044	20.10±0.08 [38]
	$CH^+ + CH + H_2 + 2H + 2e^-$	28.261	26.7±0.5 [196]
	$CH^+ + C + H_2 + 3H + 2e^-$	31.611	31.±1. [192]
C^+	$C^+ + CH_4 + H_2 + 2e^-$	18.352	20.3±0.2 [38]
H^+	$H^+ + CH_4 + CH + 2e^-$	22.047	21.±1. [192]

З реакцій появи іона CH_2^+ знаходимо енергії дисоціації молекул CH_4 і CH_3 на нейтральні фрагменти: $D(H-CH_3 / CH_4) = 4.647$ еВ, $D(H-H_2-CH_3 / CH_6) = 9.368$ еВ, $D(H_2-CH / CH_3) = 4.694$ еВ. Аналогічно, з реакцій появи іона CH^+ знаходимо енергії

дисоціації молекул CH_3 і CH на нейтральні фрагменти: $D(2\text{H}-\text{CH}/\text{CH}_3)=9.217$ еВ; повну дисоціацію молекули на атоми $D(\text{C}-3\text{H}/\text{CH}_3)=12.567$ еВ; $D(\text{C}-\text{H}/\text{CH})=3.35$ еВ.

Утворення негативних іонів при ДІ – це ще один з можливих каналів аналізу величин енергій появи. Так, в реакціях $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{H} + e^-$ та $\text{C}_2\text{H}_3^+ + \text{H}_2 + \text{H}^-$, різниця енергій появи іона C_2H_3^+ чітко дорівнює теоретичній та експериментальній енергії спорідненості атома водню до електрона. Але у процесах ДІ $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3 + e^-$ та $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3^-$ теоретична величина енергії появи у першій реакції на 0.095 еВ менше ніж у другій – з утворенням іона CH_3^- . Тобто, теоретично такого негативного іона немає. Експериментальні дані, навпаки, показують мале – на 0.09 [38] еВ та 0.54 еВ [196] – перевищення енергій появи у першій реакції у порівнянні з другою. Але такі різниці за величиною є тільки якісним свідченням можливого існування такого негативного іона. Зауважимо, що розрахунки енергії негативного іона потребують дуже хорошого врахування електронної кореляцій. Аналізуючи отримані результати можна сказати, що дана теоретична методика може бути успішно застосована для опису енергетичних характеристик складних молекул вуглеводнів.

2.6. Кінетична енергія іонних фрагментів у процесах зіткнення швидких іонів з молекулами

У цьому підрозділі, буде розглянуто перебіг процесів ДІ у задачі зіткнень швидких іонів H^+ з молекулами етану C_2H_6 [197, 198]. Подібні експерименти останнім часом були проведені з молекулярними мішенями H_2O , CH_4 , N_2 з використанням різних іонів-снарядів (H^+ , He^+ , N^+) у діапазоні енергій від 650 кеВ до 2 МеВ (див. [148–150]). Хоча перерізи іонізації у цих працях детально вивчені, теоретичний опис перебігу процесів ДІ у них відсутній. Тому аналіз каналів фрагментації, проведений у цих роботах, базується виключно на експериментальних даних. Застосована нами теоретична методика аналізу процесів ДІ молекул електронним ударом може бути успішно застосована для аналізу процесів ДІ молекул при іонному бомбардуванні.

Енергії появи, які були розраховані у підрозділах 2.2–2.5, характеризують поріг відповідного процесу ДІ, тобто, коли продукти реакції – іонні фрагменти – утворюються з нульовою кінетичною енергією. При бомбардуванні молекул швидкими іонами процеси фрагментації проходять принципово іншим шляхом. Іонні фрагменти у цих процесах, як правило, утворюються із високо-збуджених багатозарядних вихідних іонів. Звідси зрозуміло, що кінцевим фрагментам передається певна кінетична енергія (надлишкова енергія вихідного іона), яка залежить в першу чергу від початкових умов та каналу фрагментації. Тому, визначення сумарної виділеної кінетичної енергії (ВКЕ) (Kinetic Energy Release, KER) фрагментів у даних реакціях є важливою складовою аналізу динаміки перебігу таких процесів ДІ.

У цьому підрозділі на прикладі зіткнення іонів H^+ з молекулою етану при енергіях 1 і 2 МеВ ми проведемо детальний аналіз каналів фрагментації. Для цього ми застосовуємо дані *ab initio* розрахунків молекули для всіх можливих нейтральних та іонних фрагментів етану. Окрім вказаних у підрозділі 2.5, ми також розрахували іонні фрагменти $C_nH_m^{2+}$ ($n=1-2$, $m=0-6$) в основному стані. Обчислення були проведені аналогічно попереднім, застосовуючи програмний комплекс GAUSSIAN 09 на базі CCSD(T) теорії (див. підрозділи 2.4–2.5). Для рівноважної структури всіх досліджених фрагментів етану були враховані сумарні коливні енергії основного стану [187]. На базі проведених розрахунків повних енергій можна визначити величини ВКЕ для різних каналів фрагментації вихідних іонів етану [197, 198].

Для того, щоб розрахувати кінетичні енергії всіх іонних фрагментів у розглянутому вище процесі зіткнення, повні енергії іонів $C_2H_6^+$, $C_2H_6^{2+}$ та $C_2H_6^{3+}$ були додатково розраховані аналогічними теоретичними методами з рівноважними геометричними параметрами нейтральної вихідної молекули C_2H_6 . Це дає можливість моделювати процес швидкої вертикальної іонізації (за принципом Франка-Кондона), що є характерним для процесів зіткнення іонів середніх та великих енергій з різними молекулами. Зробимо таке припущення при розрахунках ВКЕ: у процесах зіткнень іонів H^+ енергії 1 і 2 МеВ з молекулами C_2H_6 в першу чергу відбувається вертикальна іонізація. У процесі іонізації утворюються високозбуджені багатозарядні іони

$C_2H_6^{q+}$ ($q = 1, 2, 3, \dots$). Однократна іонізація має найбільший переріз, а перерізи багатократної іонізації зменшуються з ростом ступеня іонізації (це експериментально та теоретично показано у [150]).

Вихідні іони етану, як правило, дисоціюють багатьма різними каналами. Повну ВКЕ за цими каналами можна розрахувати за *ab initio* енергіями:

$$E_{\text{KER}} = E_t(C_2H_6^{q+}) - \sum_{n_k, m_k, z_k} E_t(C_{n_k}H_{m_k}^{z_k+}), \quad (2.7)$$

де E_t – повна енергія відповідної молекулярної або атомної системи, q та z – ступені іонізації, n і m – число атомів С і Н у кінцевих фрагментах, а k – вказує на окремі канали дисоціації. Якщо враховувати коливні енергії фрагментів, то величина ВКЕ збільшується – відбувається позитивний зсув. Величина такого зсуву змінюється в інтервалі 0.1–0.7 еВ в залежності від каналу фрагментації.

Для інтерпретації результатів вимірів у процесі $H^+ + C_2H_6$, нами теоретично проаналізовано можливі канали ДІ вихідних іонів $C_2H_6^{z+}$ ($z = 1-3$), в інтервалі енергій ВКЕ від 0 до ~20 еВ. Утворення іонів $C_2H_6^{z+}$ розглядалося за схемою вертикальної іонізації. Наші розрахунки показали, що у випадку однократної іонізації (іон $C_2H_6^+$) додаткова енергія за всіма можливими каналами фрагментації не виділяється. Дисоціація в цьому випадку є пороговим процесом.

Наші розрахунки показали, що велика кількість іонів із значною величиною кінетичної енергії може утворюватися з дво- та трикратно іонізованих вихідних іонів етану. Якщо заряджені фрагменти утворюються з 1A або 3A станів іона $C_2H_6^{2+}$, то вони будуть мати кінетичні енергії порядку 1–6.5 еВ, а продукти реакції, які утворюються із вищих іонізаційних станів (наприклад $C_2H_6^{3+}$, $C_2H_6^{4+}$), будуть мати більшу кінетичну енергію, тобто вище ~7 еВ. Нами також було розраховано всі можливі канали фрагментації іона $C_2H_6^{3+}$ зі станів 2A та 4A (перехід у кватетний стан у цьому випадку вже дозволено). Оскільки величина кінетичної енергії продуктів процесів фрагментації за схемою кулонівського вибуху обернено пропорційна їх масі (див. наприклад [150]), то повна ВКЕ реакції також розподілена між ними обернено відношенням їх атомних мас.

У табл. 2.14 показані найбільш імовірні канали фрагментації дво- та трикратно заряджених вихідних іонів, разом із розрахованими величинами повної ВКЕ реакцій та енергіями індивідуальних іонних фрагментів $E_{\text{іон1}}$ та $E_{\text{іон2}}$, які характеризують перший та другий іон даного каналу, відповідно. Курсивні, підкреслені значення в

Таблиця 2.14.

Розраховані значення ВКЕ та енергії індивідуальних іонних фрагментів для каналів фрагментації вихідних іонів $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$ та $\text{C}_2\text{H}_6^{3+}$. Стан фрагментів вказано в дужках.

Канал фрагментації	Повна ВКЕ (eВ)	$E_{\text{іон1}}$ (eВ)	$E_{\text{іон2}}$ (eВ)
<i>Канали фрагментації вихідного іона $\text{C}_2\text{H}_6^{2+}$</i>			
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{CH}_4^+ (^2\text{A}) + \text{CH}_2^+ (^2\text{A}'')$	5.1003	2.3801	2.7202
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{CH}_3^+ (^3\text{A}) + \text{CH}_3^+ (^1\text{A})$	5.2018	2.6009	2.6009
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{CH}_3^+ (^3\text{A}) + \text{CH}_3^+ (^3\text{A})$	1.7709	0.8854	0.8854
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^1\text{A}) \rightarrow \text{CH}_4^+ (^2\text{A}) + \text{CH}_2^+ (^2\text{A}'')$	5.9073	2.7567	3.1506
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^1\text{A}) \rightarrow \text{CH}_3^+ (^1\text{A}) + \text{CH}_3^+ (^1\text{A})$	9.4397	4.7199	4.7199
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^1\text{A}) \rightarrow \text{CH}_3^+ (^3\text{A}) + \text{CH}_3^+ (^3\text{A})$	2.5778	1.2889	1.2889
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{CH}_4^+ (^2\text{A}) + \text{CH}^+ (^1\Pi) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$	1.3957	<u>0.6256</u>	<u>0.7700</u>
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{CH}_3^+ (^1\text{A}) + \text{CH}^+ (^3\Sigma) + \text{H}_2 (^1\Sigma_u)$	3.0173	<u>1.4009</u>	<u>1.6164</u>
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{CH}_2^+ (^2\text{A}'') + \text{CH}_2^+ (^2\text{A}'') + \text{H}_2 (^1\Sigma_u)$	3.4440	<u>1.7220</u>	<u>1.7220</u>
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^1\text{A}) \rightarrow \text{CH}_4^+ (^2\text{A}) + \text{CH}^+ (^1\Pi) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$	1.5883	<u>0.7120</u>	<u>0.8763</u>
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^1\text{A}) \rightarrow \text{CH}_2^+ (^2\text{A}'') + \text{CH}_2^+ (^2\text{A}'') + \text{H}_2 (^1\Sigma_u)$	3.6366	<u>1.8183</u>	<u>1.8183</u>
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ (^3\text{A}) + \text{H}^+$	2.1249	0.0708	2.0541
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ (^2\text{A}) + \text{H}_2^+ (^2\Sigma_g)$	4.7792	0.3186	4.4606
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^1\text{A}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^+ (^1\text{A}) + \text{H}^+$	6.6514	0.2217	6.4297
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^1\text{A}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4^+ (^2\text{A}) + \text{H}_2^+ (^2\Sigma_g)$	5.5862	0.3724	5.2138
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ (^1\text{A}) + \text{H}_2^+ (^2\Sigma_g) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$	2.5244	<u>0.1741</u>	<u>2.3503</u>
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ (^3\text{A}) + \text{H}^+ + \text{H}_2 (^1\Sigma_u)$	2.4255	<u>0.0866</u>	<u>2.3389</u>
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^3\text{A}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ (^2\text{A}'') + \text{H}_2^+ (^2\Sigma_g) + \text{H}_2 (^1\Sigma_u)$	2.7066	<u>0.1933</u>	<u>2.5132</u>
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^1\text{A}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ (^1\text{A}) + \text{H}_2^+ (^2\Sigma_g) + \text{H} (^2\text{S}_{1/2})$	2.7171	<u>0.1874</u>	<u>2.5297</u>
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^1\text{A}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3^+ (^1\text{A}) + \text{H}^+ + \text{H}_2 (^1\Sigma_u)$	4.3462	<u>0.2997</u>	<u>4.0465</u>
$\text{C}_2\text{H}_6^{2+} (^1\text{A}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2^+ (^2\text{A}'') + \text{H}_2^+ (^2\Sigma_g) + \text{H}_2 (^1\Sigma_u)$	2.8992	<u>0.2071</u>	<u>2.6921</u>

<i>Канали фрагментації вихідного іона C₂H₆³⁺</i>			
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_4^{2+} (^1A) + CH_2^+ (^4A')$	10.9751	5.1217	5.8534
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_2^{2+} (^3A'') + CH_4^+ (^2A)$	9.8206	4.5830	5.2377
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_3^{2+} (^2A) + CH_3^+ (^3A)$	10.8454	5.4227	5.4227
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_4^{2+} (^1A) + CH_2^+ (^2A'')$	14.2044	6.6287	7.5757
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_2^{2+} (^1B) + CH_4^+ (^2A)$	12.4969	5.8319	6.6650
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_2^{2+} (^3A'') + CH_4^+ (^2A)$	9.4296	4.4005	5.0291
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_3^{2+} (^2A) + CH_3^+ (^3A)$	13.8852	6.9426	6.9426
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_3^{2+} (^2A) + CH_3^+ (^1A)$	10.4543	5.2271	5.2271
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_3^+ (^3A) + CH_2^+ (^2A'') + H^+$	15.4618	<u>0.5154</u>	14.9464
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_3^+ (^1A) + CH_2^+ (^4A') + H^+$	15.3802	<u>0.5127</u>	14.8675
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_4^+ (^2A) + CH^+ (^3\Sigma) + H^+$	14.9337	<u>0.4978</u>	14.4359
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_3^+ (^3A) + CH^+ (^1\Pi) + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	13.7677	<u>0.9178</u>	12.8499
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_3^+ (^1A) + CH^+ (^3\Sigma) + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	16.0625	<u>1.0708</u>	14.9916
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_4^+ (^2A) + C^+ (^2P_{1/2}^o) + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	14.8888	<u>0.9926</u>	13.8962
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_4^+ (^2A) + C^+ (^4P_{1/2}) + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	9.6317	<u>0.6421</u>	8.9896
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow 2CH_2^+ (^2A'') + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	16.4891	<u>1.0993</u>	15.3898
$C_2H_6^{3+} (^4A) \rightarrow CH_2^+ (^4A') + CH_2^+ (^2A'') + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	12.9765	<u>0.8651</u>	12.1114
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_3^+ (^1A) + CH_2^+ (^2A'') + H^+$	18.5017	<u>0.5744</u>	17.9273
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_3^+ (^3A) + CH_2^+ (^2A'') + H^+$	15.0707	<u>0.3693</u>	14.7014
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_3^+ (^3A) + CH_2^+ (^4A') + H^+$	11.5582	<u>0.5251</u>	11.0331
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_4^+ (^2A) + CH^+ (^1\Pi) + H^+$	15.6788	<u>0.3563</u>	15.3225
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_4^+ (^2A) + CH^+ (^3\Sigma) + H^+$	14.5426	<u>0.5120</u>	14.0306
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_3^+ (^1A) + CH^+ (^1\Pi) + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	16.8076	<u>1.0993</u>	15.7083
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_3^+ (^3A) + CH^+ (^1\Pi) + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	13.3766	<u>0.8651</u>	12.5115
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_3^+ (^3A) + CH^+ (^3\Sigma) + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	12.2404	<u>1.0308</u>	11.2096
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_3^+ (^1A) + CH^+ (^3\Sigma) + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	15.6714	<u>1.0253</u>	14.6460
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow CH_4^+ (^2A) + C^+ (^2P_{1/2}^o) + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	14.4977	<u>0.9956</u>	13.5021
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow 2CH_2^+ (^2A'') + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	16.0980	<u>1.0993</u>	14.9987
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow C_2H_5^{2+} (^2A) + H^+$	14.8086	0.4936	14.3149
$C_2H_6^{3+} (^2A) \rightarrow C_2H_4^{2+} (^1A) + H_2^+ (^2\Sigma_g)$	14.7765	0.9851	13.7914

таблиці є наближеними кінетичними енергіями, за рахунок невідомої порції енергії, яка притаманна додатковим нейтральним продуктом у цих каналах. Регулярні, двічі підкреслені значення є сумою кінетичних енергій, які притаманні тим іонам цих каналів, які містять атоми вуглецю.

Застосовуючи наведену вище теоретичну методику, ми розрахували найбільш імовірні кінетичні енергії для різних фрагментів, які можуть бути зареєстровані в експериментах. Ці енергії допомогли дослідити та інтерпретувати вимірні перерізи фрагментації і визначити роль зв'язків між різними атомами у вихідних іонах молекул у процесі фрагментації [197, 198]. Однак, слід мати на увазі, що запропонована теоретична модель дає тільки наближені, усереднені значення для кінетичних енергій фрагментів. Для того, щоби отримати більш загальну картину, потрібні більш точні теоретичні методи, наприклад теорія RRKM або QET (див. Розділ 4 в [2]).

2.7. Висновки до розділу 2

У цьому розділі теоретично вивчено енергетичні характеристики різних молекулярних систем у процесах дисоціативної іонізації. Отримані величини систематично співставлені з експериментальними даними, і в більшості випадків показали задовільну узгодженість із ними.

Найбільша увага була приділена вивченню енергії появи E_{AP} позитивних іонних фрагментів за різноманітними каналами реакції. Запропоновано теоретичну методику, за допомогою якої успішно проаналізовано експериментальні результати. У першу чергу це стосується встановлення каналів дисоціативної іонізації, за якими з'являються ті чи інші іонні фрагменти у порогових процесах. Отримані результати розрахунків у випадку дисоціативної іонізації молекулярних мішеней – гексафториду сірки SF_6 , кластерів сірки S_n ($n = 2-8$), органічних молекул метану (CH_4) та етану (C_2H_6) – свідчать про успішність методики у дослідженні енергій появи за різними каналами фрагментації.

1. Незалежно від вихідної молекули розраховані величини E_{AP} дуже близькі до експериментально вимірних у випадку «слабкого збурення», коли утворюються іонні фрагменти із малою кількістю побічних нейтральних атомарних (або молеку-

лярних) фрагментів. Із ростом числа кінцевих нейтральних продуктів реакції, при «сильному збуренні», теоретичні результати в більшості випадків дещо менші за експериментальні дані. Такі відхилення є незначними практично в усіх випадках.

Дещо більша різниця між розрахованими та експериментальними енергіями E_{AP} для «сильно збурених» каналів має місце у випадку дисоціативної іонізації гексафториду сірки. Основною причиною цього може бути коливне збудження первинного молекулярного іона, яке збільшує кінетичну енергію окремих фрагментів у процесі дисоціативної іонізації, але зменшує розраховану величину E_{AP} . Причиною цього також може бути збудження електронних станів кінцевих продуктів реакції. Це призводить до збільшення величини E_{AP} при її експериментальній реєстрації.

2. Для молекул сірки S_n ($n = 2-8$), розраховані значення E_{AP} дещо менші за експериментальні величини, але із ростом числа кінцевих іонних та нейтральних фрагментів, вони навпаки – дещо перевищують їх. Подібне має місце у досліджених каналах появи двічі заряджених іонних фрагментів з молекули метану. Вони можуть бути спричинені перебігом процесу дисоціативної іонізації через високозбуджені відштовхувальні стани вихідного іона.

3. Встановлено зв'язок між енергіями іонізації електронів з орбіталей молекули та енергіями появи іонних фрагментів. Це дозволяє якісно оцінювати величину цих енергій. У певних випадках така оцінка дає непоганий кількісний результат.

4. Запропонована теоретична методика використана для опису дисоціативної іонізації в процесах зіткнень швидких іонів з молекулами. На прикладі зіткнень іонів H^+ з молекулами етану теоретично визначені кінетичні енергії кінцевих іонних фрагментів, що можуть служити базою для якісного аналізу експериментальних перерізів виходу фрагментів за окремими каналами фрагментації.

Незважаючи на певні недоліки запропонована теоретична методика, доволі успішно може бути застосована для систематичного опису енергетичних характеристик процесу дисоціативної іонізації та служити базою для аналізу каналів перебігу можливих реакції, навіть у процесах дисоціації, коли утворюються позитивні багатозарядні іони.

РОЗДІЛ 3

ПОТЕНЦІАЛЬНЕ РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНА НА МОЛЕКУЛАХ ТА ОПТИЧНІ ПОТЕНЦІАЛИ ВЗАЄМОДІЇ ЕЛЕКТРОНА З АТОМНОЮ СИСТЕМОЮ

3.1. Вступ до розділу 3

Методи ОП, які застосовуються до опису розсіювання електрона молекулами, у загальному виді уже були розглянуті в підрозділі 1.3.4, а основи МНА згадано та якісно викладено у підрозділі 1.3.5. У даному розділі дисертаційної роботи приведено опис процесу потенціального розсіювання електрона на молекулах в рамках МНА на базі ОП взаємодії електрона з атомами молекули. Такий теоретичний підхід нами було успішно застосовано для розгляду процесу пружного зіткнення електрона із різними молекулярними мішенями:

- гомоядерними – P_n , Sb_n та S_n ($n = 2-4$);
- гетероядерними – CF_n ($n = 1-4$), CF_mCl ($m = 2-3$) та SF_k ($k = 1-6$).

Найбільшою перевагою такого комбінованого підходу є те, що він може бути застосований для систематичного вивчення процесів розсіювання електрона хімічно подібними молекулами. Це означає, що знаючи характеристики – парціальні фазові зсуви та амплітуди – розсіювання електрона на окремих атомах, відносно легко і швидко можна визначити характеристики – диференціальні та інтегральні перерізи, параметри поляризації – розсіювання на молекулах [4, 54, 59, 60, 140, 141, 144], що містять ці атоми. Значно простіший вигляд мають вирази для перерізів у цій методиці у випадку гомоядерних молекулярних мішеней [59]. Окрім цього, застосування підходу МНА разом із методом ОП є дуже зручним для визначення перерізів розсіювання електронів на молекулах важких атомів, наприклад на молекулах стибію та вісмуту, де інші, більш витончені теорії часто стають недоступними або надто складними. Основи нашого теоретичного підходу для вивчення пружного розсіювання електронів на молекулах будуть детально розглянуті у даному розділі.

3.2. Розсіювання електрона на молекулі у моделі незалежних атомів

Підхід МНА базується на використанні характеристик – потенціалів взаємодії, фазових зсувів та амплітуд – розсіювання електрона на окремих атомах молекули. Цю модель було запропоновано Н. Ф. Моттом і Г. С. В. Мессі [4], та вона також успішно використовується у сучасних теоретичних роботах [140, 141, 199, 200] для визначення ДП та ІП розсіювання на молекулах. У рамках МНА молекула-мішень розглядається, як незв'язана сукупність окремих атомів, які задаються певною геометричною структурою, тобто атоми знаходяться на конкретно заданих відстанях один від одного. Звідси стає зрозумілим, що обертальні ступені свободи молекули у цьому наближенні не беруться до уваги, а коливні рухи атомів у молекулах апроксимуються певними наближеними методами. У МНА міжатомні відстані є єдиними фундаментальними параметрами, які характеризують молекулярну природу мішені при описі розсіювання електрона на неї.

Диференціальний переріз (1.63), згаданий у підрозділі 1.3.5, можна виразити через амплітуди розсіювання f_m та g_m електрона на m -му атомі молекули у такому вигляді (див. також (1.62)):

$$\frac{d\sigma_{el}^{IAM}}{d\Omega} = \sum_m \left[|f_m(\theta, k)|^2 + |g_m(\theta, k)|^2 \right] + \sum_m \sum_{n \neq m} \left[f_m(\theta, k) f_n^*(\theta, k) + g_m(\theta, k) g_n^*(\theta, k) \right] \cdot \exp(-\ell_{mn}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{nm})}{sr_{nm}}, \quad (3.1)$$

де ℓ_{mn} , r_{nm} амплітуда коливання та відстань між n -м та m -м атомами молекули, відповідно, $s(\theta, k) = 2k \sin(\theta / 2)$. Перший доданок у (3.1) є прямим членом, сумою квадратів модулів атомних амплітуд, що дорівнює сумі атомних ДП. Він дає опис розсіювання в наближенні правила додавання (МНА-ПД, additivity rule – IAM-AR). Тобто, ДП в МНА-ПД визначають сумою атомних ДП: $d\sigma_{el}^{IAM-AR} / d\Omega = \sum_{n=1}^N d\sigma_{el,n} / d\Omega$. Другий доданок у (3.1), $d\sigma_{el}^{IAM-Int} / d\Omega$, є непрямим, інтерференційним, членом, який утворений з добутку перехресних атомних амплітуд. Він містить добутки амплітуд розсіювання всіх атомів, які розташовані на певних відстанях один від одного в молекулі. Як бачимо, просторова структура молекули в підході МНА у (3.1) врахована

саме через цей доданок. Суттєво зауважити, що поведінка та особливості ДП $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$ та $d\sigma_{el}^{IAM-AR}/d\Omega$ визначаються саме кутовими та енергетичними залежностями ДП розсіювання електрона окремими атомами молекули.

У вказаних МНА та МНА-ПД наближеннях різні ІП потенціального розсіювання зв'язані між собою. Їх можна обчислити прямим інтегруванням відповідних ДП по кутах розсіювання. Так, за ДП $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$ отримуємо ІП пружного розсіювання:

$$\sigma_{el}^{IAM}(E) = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \frac{d\sigma_{el}^{IAM}(\theta, E)}{d\theta} = \sigma_{el}^{IAM-AR}(E) + \sigma_{el}^{IAM-Int}(E) . \quad (3.2)$$

Тут:

$$\sigma_{el}^{IAM-AR}(E) = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \frac{d\sigma_{el}^{IAM-AR}(\theta, E)}{d\theta} , \quad (3.3)$$

та внесок від інтерференційних членів:

$$\sigma_{el}^{IAM-Int}(E) = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \frac{d\sigma_{el}^{IAM-Int}(\theta, E)}{d\theta} . \quad (3.4)$$

Інтегральні перерізи передачі імпульсу (переріз дифузії) σ_{mom}^{IAM} , σ_{mom}^{IAM-AR} та в'язкості σ_{vis}^{IAM} , σ_{vis}^{IAM-AR} визначають аналогічно, за відповідними ДП. Застосовуючи вагові функції $(1 - \cos \theta)$ та $\sin^2 \theta$ маємо (див. [125]):

$$\sigma_{mom}^{IAM, IAM-AR}(E) = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta (1 - \cos \theta) \cdot \sin \theta \frac{d\sigma_{el}^{IAM, IAM-AR}(\theta, E)}{d\theta} , \quad (3.5)$$

$$\sigma_{vis}^{IAM, IAM-AR}(E) = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \sin^3 \theta \frac{d\sigma_{el}^{IAM, IAM-AR}(\theta, E)}{d\theta} . \quad (3.6)$$

Важливо зауважити, що пружні ІП σ_{el}^{IAM-AR} також можуть бути визначені за оптичною теоремою [4, 123, 201]. У моделі незалежних атомів ця теорема співпадає з МНА-ПД-наближенням [4, 50, 123, 125]. Тому, з ДП (3.1) та використовуючи співвідношення $\sin(sr_{nm})/sr_{nm}|_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow 1$ та $\sin(sr_{nm})/sr_{nm}|_{r_{nm} \rightarrow 0} \rightarrow 1$, ми маємо для цього ІП:

$$\sigma_{el}^{IAM-AR}(E) = \frac{4\pi}{k} \sum_{n=1}^N \text{Im}[f_n(\theta=0, k)] = \sum_{n=1}^N \sigma_{el,n}(E) . \quad (3.7)$$

Тут враховано, що амплітуда з переверотом спіна не дає внеску у переріз розсіювання, $g_n(\theta = 0, k) = 0$, внаслідок властивості приєднаних функцій Лежандра 1-го роду $P_l^1(\cos \theta)$ (див. нижче (3.10)).

Слід зауважити [60], що в експериментах вимірюється загальна інтенсивність пучка електронів, які розсіюються N -атомною молекулою. Вона пропорційна $d\sigma_{el}^{IAM}/d\Omega$, а при розсіюванні вперед ($\theta \rightarrow 0$) – N^2 . У той же час, за оптичною теоремою ІІ визначається розсіюванням на N атомах молекули. Тому, більш правильним розрахунком для ІІ буде використання формул (3.3) і (3.7), тобто у МНА-ПД-наближенні, а у випадку розрахунку ДІ – використання виразу (3.1), тобто у МНА-наближенні. Величини перерізів ми будемо порівнювати в обох наближеннях.

Підхід МНА справедлива при умовах: $k(r_{nm})_{min} \gg 1$ та $(r_{nm})_{min} \gg (a)_{max}$ [4]. Перша умова виконується для достатньо швидкого електрона, що налітає, а друга умова є критерієм однократного розсіювання. Величина $(r_{nm})_{min}$ – це мінімальна відстань між атомними центрами, а $(a)_{max}$ є максимальним радіусом взаємодії між частинкою, що налітає та атомами молекули. Наприклад, при енергії електрона 14 еВ та $(r_{nm})_{min} = 2a_0$ (a_0 – Борівський радіус), нерівність $k(r_{nm})_{min} > 1$ уже виконується.

Застосування достатньо хорошого, суттєво квантово-механічного, опису розсіювання електрона у потенціальному полі атомів молекули дозволить також добре описати його розсіювання у МНА в цілому на всій молекулі. Такий опис розсіювання на молекулі може бути хорошим навіть у випадках, коли справедливою є проста нерівність – $k(r_{nm})_{min} > 1$. Відмітимо також, що, наприклад, наближення IAM-SCAR [142, 143] було запропоновано саме для використання МНА при середніх та навіть малих, менше 10 еВ, енергіях зіткнень.

Як бачимо з наведених формул, поведінка та особливості ДІ розсіювання електрона на молекулі у МНА в цілому будуть визначатися саме кутовою та енергетичною залежностями і всіма їх особливостями – мінімумами та максимумами – розсіювання електрона на окремих атомах молекули. Тому точність такої моделі дуже

чутлива до якості всіх наближень, що використовуються для опису потенціального розсіювання електронів атомами.

3.3. Амплітуди, парціальні фазові зсуви та перерізи потенціального розсіювання електрона на атомі

У підрозділі 1.3 уже було сказано про важливе значення характеристик атомів, молекул і перерізів процесів розсіювання електронів ними. В основі обчислень характеристик потенціального розсіювання електрона у МНА лежать парціальні фазові зсуви його розсіювання на атомах молекули. Їх можна знайти, розв'язуючи фазові рівняння із заданими ОП. За допомогою фазових зсувів отримуємо амплітуди розсіювання, а знаючи їх – ДП та ІП розсіювання та інші характеристики.

Співставлення між собою теоретичних характеристик розсіювання, обчислених у різних підходах і наближеннях, а також порівняння їх з експериментальними даними є фундаментально важливими для адекватного вибору потенціалів взаємодії електронів (або позитронів) з багатоелектронними атомними системами. Нами застосовується локальне спін-неполяризоване наближення (СНН).

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:

$$\delta_{\ell}^{\pm}(E) = \varepsilon_{\ell}^{\pm}(E) + i\mu_{\ell}^{\pm}(E) . \quad (3.8)$$

Зауважимо тут, що коли потенціал спін-орбітальної взаємодії (див. підрозділ 3.4) $V_{so}^{\pm}(r) = 0$, то $\varepsilon_{\ell}^{+} = \varepsilon_{\ell}^{-} = \varepsilon_{\ell}$, $\mu_{\ell}^{+} = \mu_{\ell}^{-} = \mu_{\ell}$ і тому $\delta_{\ell} = \varepsilon_{\ell} + i\mu_{\ell}$.

За цими фазами обчислюються (опускаємо індекси, що нумерують атоми у молекулі) пряма амплітуда:

$$f(\theta, E) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} \left\{ (\ell + 1) \left[\frac{\exp(2i\varepsilon_{\ell}^{+})}{\exp(2\mu_{\ell}^{+})} - 1 \right] + \ell \left[\frac{\exp(2i\varepsilon_{\ell}^{-})}{\exp(2\mu_{\ell}^{-})} - 1 \right] \right\} P_{\ell}^0(\cos \theta) , \quad (3.9)$$

і амплітуда, яка описує переверот спіну e^{-} -а за рахунок спін-орбітальної взаємодії:

$$g(\theta, E) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=1}^{\infty} \left[\frac{\exp(2i\varepsilon_{\ell}^{-})}{\exp(2\mu_{\ell}^{-})} - \frac{\exp(2i\varepsilon_{\ell}^{+})}{\exp(2\mu_{\ell}^{+})} \right] P_{\ell}^1(\cos\theta). \quad (3.10)$$

Тут $P_{\ell}^0(\cos\theta) = P_{\ell}(\cos\theta)$ і $P_{\ell}^1(\cos\theta)$ – приєднані поліноми Лежандра порядку 0 і 1. Диференціальний переріз пружного розсіювання електрона на атомі виражається через амплітуди (3.9) та (3.10) за формулою:

$$\frac{d\sigma_{\text{el}}(\theta, E)}{d\theta} = |f(\theta, E)|^2 + |g(\theta, E)|^2. \quad (3.11)$$

При наявності резонансу в деякій парціальній хвилі, відповідна фаза розсіювання в його околі задається так [123]:

$$\delta_{\ell}(E) = \delta_{\ell}^0(E) + \delta_{\ell}^r(E). \quad (3.12)$$

Тут $\delta_{\ell}^0(E)$ – нерезонансна (фонова), іншими словами потенціальна частина фазового зсуву, а $\delta_{\ell}^r(E)$ – резонансний фазовий зсув. Для резонансу з енергією E_{ℓ}^r та шириною Γ_{ℓ} справедливим є така формула:

$$\delta_{\ell}^r(E) = \arctg \left[(\Gamma_{\ell} / 2) / (E_{\ell}^r - E) \right]. \quad (3.13)$$

Енергія резонансу визначається за максимумом похідної $d\delta_{\ell} / dE$, який досягається при енергії $E = E_{\ell}^r$. З енергетичної залежності $d\delta_{\ell} / dE$ випливає [123], що в резонансі, при $E = E_{\ell}^r$:

$$\Gamma_{\ell} = 2 \cdot \left[\left. \frac{d\delta_{\ell}}{dE} \right|_{E=E_{\ell}^r} - \left. \frac{d\delta_{\ell}^0}{dE} \right|_{E=E_{\ell}^r} \right]^{-1}. \quad (3.14)$$

Інтегральні перерізи розсіювання електрона на атомі також визначаються парціальними фазовими зсувами. Перерізи пружного розсіювання σ_{el} (див. також вище (3.2), (3.3) і (3.7)) і поглинання σ_{abs} мають вигляд:

$$\sigma_{\text{el}}(E) = 2\pi \int_0^{\pi} d\theta \cdot \sin\theta \cdot \frac{d\sigma_{\text{el}}}{d\theta} = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell} \left\{ (\ell+1) \exp(-2\mu_{\ell}^{+}) \times \right. \\ \left. \times [\cosh 2\mu_{\ell}^{+} - \cos 2\varepsilon_{\ell}^{+}] + \ell \exp(-2\mu_{\ell}^{-}) [\cosh 2\mu_{\ell}^{-} - \cos 2\varepsilon_{\ell}^{-}] \right\}, \quad (3.15)$$

$$\sigma_{\text{abs}}(E) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{\ell} \left[(\ell+1) [1 - \exp(-4\mu_{\ell}^{+})] + \ell [1 - \exp(-4\mu_{\ell}^{-})] \right]. \quad (3.16)$$

Повний переріз розсіювання дорівнює сумі пружного і непружного перерізів: $\sigma(E) = \sigma_{el}(E) + \sigma_{abs}(E)$. Інтегральні перерізи передачі імпульсу (перерізи дифузії) та в'язкості визначаються через ДП (3.11) (див. [125]) та ІП у ІАМ та ІАМ-АР):

$$\sigma_{mom}(E) = 2\pi \int_0^\pi d\theta (1 - \cos\theta) \cdot \sin\theta \cdot \frac{d\sigma_{el}(\theta, E)}{d\theta}, \quad (3.17)$$

$$\sigma_{vis}(E) = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin^3\theta \cdot \frac{d\sigma_{el}(\theta, E)}{d\theta}. \quad (3.18)$$

Для розв'язку рівняння Шредінгера в задачі розсіювання нами використано метод фазових функцій [5, 105, 106]. У цьому методі рівняння Шредінгера з комплексним двокомпонентним ОП $V_{opt}^\pm(r, E) = V^\pm(r, E) + iV_A(r, E)$ зводиться до системи фазових рівнянь [105, 106] для комплексної парціальної фазової функції $\delta_\ell^\pm(E, r) = \varepsilon_\ell^\pm(E, r) + i\mu_\ell^\pm(E, r)$. Тоді, окремо для кожної, “+” та “-”, компоненти маємо:

$$\begin{aligned} \frac{d\varepsilon_\ell^\pm}{dr} = & -\frac{1}{4k\eta_\ell^\pm} \left\{ V^\pm \left[(1 + \eta_\ell^\pm)^2 (j_\ell \cos(\varepsilon_\ell^\pm)) - n_\ell \sin(\varepsilon_\ell^\pm) \right]^2 - \right. \\ & \left. - (1 - \eta_\ell^\pm)^2 (j_\ell \sin(\varepsilon_\ell^\pm)) + n_\ell \cos(\varepsilon_\ell^\pm) \right]^2 \Big] + \\ & \left. + 2V_A (1 - (\eta_\ell^\pm)^2) (j_\ell \cos(\varepsilon_\ell^\pm)) - n_\ell \sin(\varepsilon_\ell^\pm) \right) (j_\ell \sin(\varepsilon_\ell^\pm) + n_\ell \cos(\varepsilon_\ell^\pm)) \Big\} \end{aligned}, \quad (3.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{d\eta_\ell^\pm}{dr} = & \frac{1}{2k} \left\{ V_A \left[(1 + \eta_\ell^\pm)^2 (j_\ell \cos(\varepsilon_\ell^\pm)) - n_\ell \sin(\varepsilon_\ell^\pm) \right]^2 - \right. \\ & \left. - (1 - \eta_\ell^\pm)^2 (j_\ell \sin(\varepsilon_\ell^\pm)) + n_\ell \cos(\varepsilon_\ell^\pm) \right]^2 \Big] - \\ & \left. - 2V^\pm (1 - (\eta_\ell^\pm)^2) (j_\ell \cos(\varepsilon_\ell^\pm)) - n_\ell \sin(\varepsilon_\ell^\pm) \right) (j_\ell \sin(\varepsilon_\ell^\pm) + n_\ell \cos(\varepsilon_\ell^\pm)) \Big\} \end{aligned}. \quad (3.20)$$

Тут функція $\eta_\ell^\pm(E, r) = \exp(-2\mu_\ell^\pm(E, r))$, а $j_\ell \equiv j_\ell(kr)$, $n_\ell \equiv n_\ell(kr)$ – функції Ріккати-Бесселя, $E = k^2 / 2$.

Реальну $\varepsilon_\ell^\pm(E)$ та уявну $\mu_\ell^\pm(E)$ частини парціальної фази розсіювання $\delta_\ell^\pm(E)$ отримують із фазових функцій $\varepsilon_\ell^\pm(E, r)$ та $\eta_\ell^\pm(E, r)$ на великих відстанях (при $r \rightarrow \infty$):

$$\varepsilon_\ell^\pm(E) = \lim_{r \rightarrow \infty} \varepsilon_\ell^\pm(r, E) \quad , \quad \mu_\ell^\pm(E) = -\frac{1}{2} \ln[\lim_{r \rightarrow \infty} \eta_\ell^\pm(r, E)]. \quad (3.21)$$

При знаходженні розв'язків системи фазових рівнянь виконуються граничні умови: $\varepsilon_\ell^\pm(E, 0) = 0$, $\eta_\ell^\pm(E, 0) = 1$. Як видно з (3.19) та (3.20), у випадку коли ми нехтуємо ефектами поглинання, $V_A(E, r) = 0$ та $\mu_\ell^\pm(E, r) = 0$ ($\eta_\ell^\pm(E, 0) = 1$), і система рів-

нянь зводиться до одного рівняння для реальної частини $\varepsilon_\ell^\pm(E, r)$ фазової функції (амплітуди (3.9) та (3.10) теж сильно спрощуються). Строго це відбувається при енергіях зіткнень, менших непружного порогу (див. підрозділ 3.4). Слід відмітити, що при більших енергіях наближення без поглинання також може бути застосовано.

Парціальні фазові зсуви для початкових значень орбітального моменту електрона, що налітає $\ell < \ell_{\min}$, отримують при розв'язку дійсних або комплексних фазових рівнянь (див. [202] та [203] та посилання там), відповідно з дійсним або комплексним ОП. Асимптотичні значення фазових зсувів для $\ell_{\max} > \ell^{\text{as}} > \ell_{\min}$ розраховуємо за виразом [123]:

$$\text{tg} \delta_\ell^{\text{as}} = \frac{\pi \cdot \alpha_d(0) \cdot k^2}{(2\ell + 3) \cdot (2\ell + 1) \cdot (2\ell - 1)}. \quad (3.22)$$

Тут $\alpha_d(0)$ – дипольна статична поляризованість відповідного атома молекули. Величину ℓ_{\max} вибираємо, залежно від енергії E , такою, щоб внесок від (3.22) був достатньо малим. Важливо також сказати, що наявність опублікованих у науковій літературі даних з розрахованих парціальних фазових зсувів розсіювання частинок на різних атомах дозволяє їх широке використання для розрахунків у МНА характеристик розсіювання різноманітними молекулами, що складаються з цих атомів.

3.4. Потенціали взаємодії електрона з атомною системою. Локальне наближення

Залучення методу ОП і наближення модельних потенціалів для опису розсіювання електрона на N -електронній атомній системі обумовлено, як складністю розгляду всіх аспектів міжелектронної взаємодії в $N+1$ -електронній системі, так і інтуїтивною потребою у фізично ясному і простому описі процесу розсіювання саме в термінах потенціалів.

У першу чергу моделюванню підлягає такий складний (внаслідок своєї нелокальної природи), чисто квантово-механічний ефект, як обмінна взаємодія між електроном, що налітає і зв'язаними електронами мішені. Наступним кроком є моделювання поляризаційної взаємодії – модельний опис деформації електронної оболонки

атома (іона) мішені полем електрона, що налітає. І, нарешті, для опису можливих непружних процесів використовується модельний потенціал поглинання.

Складна природа міжчастинкової взаємодії в компаунд-системі "електрон, що налітає + багатоелектронний атом" також вимагає застосування модельних представлень навіть у методах, які претендують на опис розсіювань з перших принципів. Це стосується таких, як метод сильного зв'язку каналів [107, 108], діагоналізаційний [110, 204, 205], R -матричний [206–210] методи (їх короткий огляд див. у [112]). Більш того, у спектральній задачі обчислень енергій і хвильових функцій складних атомів та іонів часто використовуються модельні уявлення про міжелектронну взаємодію. В основному вони застосовуються в моделі багатоелектронного атома, при поділі його електронної оболонки на остівні і надостівні (валентні) електрони.

Застосування модельних уявлень про потенціальну взаємодію частинки, що налітає, з атомною системою визначається важливою вимогою використання, за можливості, однотипних наближень. Потенціальні складові ОП визначаються, в основному, густиною електронів атома-мішені. Потенціали взаємодії і різні функціональні величини також потрібно знаходити однотипно, в одному підході, наприклад, у локальних наближеннях стаціонарної і нестаціонарної ТФГ. Тоді описи процесу пружного розсіювання і атома мішені будуть в певній мірі узгоджені, і це дасть частково узгоджений або навіть самоузгоджений підхід.

У роботах [211, 212] для опису розсіювання електрона атомними системами, що містять одну або дві напівзаповнені – s^1 , p^3 , d^5 , f^7 -підоболонки було розвинуто так зване спін-поляризоване наближення, яке базується на правилі Гунда. Цікавим може стати використання у майбутніх дослідженнях цього наближення для певного класу молекул, які теж мають напівзаповнені електронні стани.

3.4.1. Метод оптичного потенціала

Точною основою опису потенціального, пружного розсіювання є метод ОП. Оптичний потенціал виводять з процедури зведення системи багатоканальних рівнянь розсіювання до одного рівняння [4, 107, 108, 213]. Повний гамільтоніан \hat{H}_{N+1}

системи $N+1$ частинок, «мішень + частинка, що налітає», складається із гамільтоніана мішені \hat{H}_N та оператора взаємодії частинки, що налітає з мішенню \hat{V} .

Повну хвильову функцію $N+1$ -системи розкладають за власними хвильовими функціями мішені $\Phi_i(r_1, r_2, \dots, r_N)$ та хвильовими функціям $F_i(r_{N+1})$ вільної частинки:

$$\Psi = \sum_i F_i(r_{N+1}) \cdot \Phi_i(r_1, r_2, \dots, r_N) . \quad (3.23)$$

Хвильову функцію (3.23) системи можна представити через проекційні оператори

$P_i = |\Phi_i\rangle\langle\Phi_i|$, $Q_i = 1 - P_i = \sum_{k \neq i} |\Phi_k\rangle\langle\Phi_k|$ ($P_i^2 = P_i$, $Q_i^2 = Q_i$, $P_i Q_i = Q_i P_i = 0$) у виді:

$$\Psi = \hat{P}\Psi + \hat{Q}\Psi , \quad (3.24)$$

Підставляючи (3.24) у рівняння Шредінгера $\hat{H}_{N+1}\Psi = E\Psi$ для $N+1$ -системи можна отримати рівняння на функцію $\hat{P}\Psi$:

$$\hat{P}(\hat{H}_{N+1} - E)\hat{P}\Psi + \hat{P}\hat{V}\hat{Q}[\hat{Q}(\hat{H}_{N+1} - E)\hat{Q}]^{-1}\hat{Q}\hat{V}\hat{P}\Psi = 0 . \quad (3.25)$$

Вводячи оптичний потенціал $V_{\text{opt}}(\vec{r}, E)$ взаємодії електрона з мішенню маємо:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} - \frac{k_0^2}{2m} + V_{\text{opt}}(\vec{r}, E) \right] F_0(\vec{r}) = 0 , \quad (3.26)$$

де

$$V_{\text{opt}}(\vec{r}, E)F_0(\vec{r}) = V_{00}(\vec{r})F_0(\vec{r}) + \int d\vec{r}' \langle \Phi_0 | V \hat{Q} [\hat{Q}(E - \hat{H}_{N+1}) \hat{Q}]^{-1} \hat{Q} V | \Phi_0 \rangle F_0(\vec{r}') , \quad (3.27)$$

$k_0^2 = 2m(E - \varepsilon_0)$, ε_0 – власне значення енергії основного стану мішені,

$V_{00}(\vec{r}) = \langle \Phi_0 | V | \Phi_0 \rangle$ – статичний потенціал взаємодії (див. нижче). Рівняння (3.25)–

(3.27) є точними – там не було використано жодних наближень. Оптичний потенціал

(3.27) є нелокальним, комплексним і залежить від енергії частинки, що налітає.

Вирази (3.25)–(3.27) мають загальний характер, без конкретизації типу частинки, що налітає, мішені і типу взаємодії між ними. У залежності від типу мішені (атом, молекула, іон) і частинки, що налітає (електрон, позитрон), ОП для опису взаємодії між ними може мати різні форми. Такі модифікації складають різноманітні форми модельних ОП при описі процесів потенціального розсіювання (див. [214]).

Оптичний потенціал (3.27) у загальному вигляді представляють так (RSEPA-наближення):

$$V_{\text{opt}}^\pm(r, E) = V^\pm(r, E) + iV_A(r, E) . \quad (3.28)$$

Реальна частина ОП виражається через суму потенціалів та є безпараметричною (RSEP-наближення):

$$V^{\pm}(r, E) = V_S(r) + V_E(r, E) + V_P(r, E) + V_R(r, E) + V_{SO}^{\pm}(r, E) . \quad (3.29)$$

Потенціал $V_S(r)$ це перший доданок – $V_{00}(\vec{r})$ – у (3.27). Він описує електростатичну взаємодію електрона, що налітає з ядром і електронами мішені. Потенціали $V_E(r, E)$ і $V_P(r, E)$ описують обмінну і поляризаційну взаємодію, а потенціал $V_A(r, E)$ у (3.28) – ефекти поглинання, які є можливими при розсіюванні. Скалярно-релятивістській потенціал $V_R(r, E)$ враховує певні релятивістські ефекти при розсіюванні. Потенціал $V_{SO}^{\pm}(r, E)$ описує спіно-орбітальну взаємодію частинки, що налітає з мішенню. Він та $V_R(r, E)$ є суттєвими для розгляду розсіювання на багатоелектронних атомах з великим зарядом ядра Z . Важливо відмітити, що в даному підході немає поділу електронів мішені на остівні і валентні (як, наприклад, у праці [214]). Електрон, що налітає взаємодіє з усією електронною оболонкою мішені в цілому.

У подальшому нами використано наближення, в якому тільки обмінній, скалярно-релятивістській, спіно-орбітальній та поглинання потенціали залежать від енергії зіткнень. Поляризаційній потенціал не залежить від цієї енергії.

3.4.2. Статичний, спіно-орбітальний та скалярно-релятивістський потенціали

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 потенціал має такий вигляд (всюди застосовані атомні одиниці (а.о.) $\hbar = e = m_e = 1$):

$$V_S(r) = -\frac{Z}{r} + V_H(r) . \quad (3.30)$$

Тут $V_H(r) = \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') / |\vec{r} - \vec{r}'|$ – потенціал Хартрі.

Електронну густину $\rho(r)$ і статичний потенціал $V_S(r)$ знаходять у відомих підходах, які широко використовують для опису багатоелектронних систем: Томаса-Фермі з поправками; одноконфігураційного і багатоконфігураційного ХФ; ТФГ та інших. Ці підходи можуть також містити деякі релятивістські поправки. Електронні

густини та орбітали для атомних систем апроксимують аналітичними виразами, які зручно використовувати у різних формулах при розв'язку задачі розсіювання.

Статичні потенціали характеризуються великими значеннями на малих відстанях – за рахунок сильного тяжіння ядра – і досить швидким спаданням з віддаленням від нього. На малих відстанях $V_S(r)$ приблизно на порядок більше обмінного, а на всіх відстанях значно більше за $V_p(r, E)$ та $V_A(r, E)$ (див. [215]).

Адекватний опис розсіювання електронів на важких атомах (іонах) має бути релятивістським [4]. Найважливішою складовою релятивістської взаємодії електрона, що налітає з такими атомними системами є спін-орбітальна взаємодія. При достатньо сильній такій взаємодії стає можливим проведення надійних експериментів з поляризованими пучками частинок, з вимірюванням таких характеристик як функції Шермана і асиметрії.

При потенціальному розсіюванні електронів спін-орбітальна взаємодія описується потенціалом V_{SO} в рівнянні Шредінгера. Він визначається повним j , орбітальним ℓ і спіновим $s = 1/2$ кутовими моментами електрона, що налітає та пов'язаний з центральним потенціалом виразом [123, 216]:

$$V_{SO}^{\pm}(r, E) = \xi^{\pm}(j, \ell) \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dV_S}{dr}, \quad (3.31)$$

де функція-множник дорівнює $\xi^+(\ell + 1/2, \ell) = \ell/2$, $\xi^-(\ell - 1/2, \ell) = -(\ell + 1)/2$. Як правило, в (3.31) застосовують статичний потенціал $V_S(r)$, тому що він має найбільшу величину з усіх складових ОП.

Сингулярну поведінку розглянутого вище потенціалу V_{SO} на малих відстанях корегують, записуючи його в наступному вигляді [216]:

$$V_{SO}^{\pm}(r, E) = \xi^{\pm}(j, \ell) \cdot \frac{\chi}{r} \cdot \frac{dV_S}{dr}, \quad (3.32)$$

де $\chi = \alpha^2 / [2 + \alpha^2(E - V_S)]$, α – стала тонкої структури ($\alpha = 1/c$ у а.о., c – швидкість світла) [60, 125].

З метою найбільш повного врахування різних релятивістських ефектів вводять еквівалентний ефективний релятивістський потенціал. Його отримують в наближенні центрального поля, коли переходять від опису розсіювання за допомогою рівнян-

ня Дірака до еквівалентного опису в рамках рівняння Шредінгера [71, 105, 122, 217, 218]. Один з чотирьох членів цього потенціалу описує спін-орбітальну взаємодію, а решта – скалярно-релятивістські ефекти. Ми застосовуємо скалярний релятивістський потенціал $V_R(r, E)$, що має вигляд [60, 71, 125]:

$$V_R(r, E) = -\frac{\alpha^2}{2} V_S^2 + \frac{\chi}{4} \frac{d^2 V_S}{dr^2} + \frac{3\chi^2}{8} \left(\frac{dV_S}{dr} \right)^2. \quad (3.33)$$

З (3.32) і (3.33) бачимо, що використання першої і другої похідної вимагає важливого застосування аналітичних виразів для статичного потенціалу $V_S(r)$ та для електронної густини $\rho(r)$.

3.4.3. Обмінний потенціал

Однією з головних проблем при теоретичному дослідженні процесу розсіювання електронів складними атомами є якомога кращий опис нелокальної обмінної взаємодії між електроном, що налітає і зв'язаними електронами атома мішені. Для цього найчастіше застосовують локальне наближення.

Для отримання локального обмінного потенціалу $V_E(r, E)$ застосовують модель вільного неоднорідного електронного газу (див. [119, 120]). У цій моделі, використовуючи наближення локальної густини, маємо для нерелятивістського потенціалу:

$$V_E(r, E) = -\frac{k_F(r)}{\pi} \left(1 + \frac{1 - \kappa^2}{2\kappa} \ln \left| \frac{1 + \kappa}{1 - \kappa} \right| \right). \quad (3.34)$$

Для кожної точки в просторі введено локальний імпульс Фермі атомних електронів:

$$k_F(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3}, \quad (3.35)$$

а функція $\kappa(r, E) = k_s(r, E) / k_F(r)$, де $[k_s(r, E)]^2 = k^2 + V(r, k^2 / 2)$. Потенціальна функція $k_s(r, E)$ визначається потенціалами взаємодії електрона, що налітає з мішенню. Один з найпростіших модельних виразів для цієї функції має такий вигляд: $V(r, k^2 / 2) = [k_F(r)]^2 + 2I / [1 + (kr)^2 / 2]$, де I – енергія іонізації мішені (див. [219] і посилання там). Включення у вираз для $V(r, k^2 / 2)$ власне обмінного потенціалу дозволяє ітераційно уточнити як функцію $k_s(r, E)$, так і сам потенціал. Взагалі, слід зауважити, що в такому підході з функцією $k_s(r, E)$ – при описі різних типів взаємо-

дій електрона в електронному газі – слід враховувати всі взаємодії одночасно. Зі збільшенням енергії зіткнення обмінний потенціал зменшується – вплив обміну падає. Необхідні для обчислення обмінних потенціалів енергії іонізації атомів, можна розрахувати, наприклад, у наближенні ТФГ (див. Розділ 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 $V_E^{\text{NR}}(r, E)$ (3.34) домножають на функціональний множник (див. [125] та посилання там):

$$V_E^{\text{R}}(r, E) = \Psi_{\text{R}}(r) V_E^{\text{NR}}(r, E) = V_E^{\text{NR}}(r, E) - \frac{3}{2} \left[1 - \frac{\ln \zeta(r)}{\beta(r) \eta(r)} \right] V_E^{\text{NR}}(r, E) . \quad (3.36)$$

Тут множник

$$\Psi_{\text{R}}(r) = -\{1 - 3 \ln \zeta(r) / [\beta(r) \cdot \eta(r)]\} / 2 , \quad (3.37)$$

де $\beta(r) = [3\pi^2 \rho(r)]^{1/3} / c$, $\zeta(r) = \beta(r) + \eta(r)$. Врахування релятивістських поправок впливає, в першу чергу, на атомні характеристики, а також на величину фаз розсіювання нижчих s , p , d парціальних хвиль, які проникають всередину атома-мішені.

У роботі [220] розглянуті потенціали обмінної взаємодії, еквівалентні наведеним вище та подібні до (3.34), але дещо простіші за нього. Цікавим є наведений у праці [221] так званий модифікований напівкласичний обмінний потенціал (MSCE):

$$V_E^{\text{MSCE}}(r) = \frac{1}{2} \left\{ E - V_s(r) + \frac{3}{10} [3\pi^2 \rho(r)]^{2/3} \right\} - \frac{1}{2} \left\{ \left[E - V_s(r) + \frac{3}{10} [3\pi^2 \rho(r)]^{2/3} \right]^2 + 4\pi \rho(r) \right\}^{1/2} . \quad (3.38)$$

Для врахування поляризації електронної оболонки мішені електроном, що налітає, до статичного потенціалу в (3.38) додають поляризаційний потенціал $V_p(r)$.

3.4.4. Поляризаційний потенціал

У процесі розсіювання електронів на багатоелектронних системах дуже важливим є поляризаційний потенціал. Загалом, він залежить від енергії зіткнень [107]. Більш того, він є далекодійним, якщо порівняти його зі статичним і обмінним потенціалами. Це наслідок того, що на великих відстанях від ядра він описує взаємодію

частинки, що налітає з диполем і квадруполем, наведеними нею в електронній оболонці мішені. Звідси випливає, що на таких асимптотичних відстанях він визначається статичною поляризованістю.

Таким чином, поляризаційний потенціал представляють у вигляді, що складається з двох частин. Вони описують його поведінку, відповідно, на малих (SR) – у внутрішньоатомній області, $V_p^{SR}(r)$, і на великих, асимптотичних (LR) відстанях, $V_p^{LR}(r)$ [211, 215, 222–226]:

$$V_p(r) = \begin{cases} V_p^{SR}(r), & r \leq r_a \\ V_p^{LR}(r), & r > r_a \end{cases} . \quad (3.39)$$

У теорії неоднорідного вільного електронного газу кореляційна взаємодія описує (точніше відповідає за) 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 -електронами мішені [222]. Така взаємодія в локальному наближенні ТФГ описується кореляційним функціоналом $E_c^{LDA}[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \cdot 2\varepsilon_c[\rho(\vec{r})]$, де $\varepsilon_c[\rho]$ – густина кореляційної енергії (енергія, нормована на один електрон). Потенціал поляризаційної взаємодії на малих відстанях (SR) у роботі [222] було запропоновано застосувати у вигляді, що прямо пропорційний густини енергії ε_c :

$$V_p^{SR}(r) = 2\varepsilon_c(r_s) , \quad r \leq r_a , \quad (3.40)$$

де $r_s(r) = \{3/[4\pi\rho(r)]\}^{1/3}$. Безпараметричний вираз для густини енергії $\varepsilon_c[\rho] = \varepsilon_c[r_s]$ має такий вигляд [222]:

$$\varepsilon_c(r_s) = \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.048 + 0.009 r_s \ln r_s - 0.01 r_s , & r_s \leq 0.7 \\ -0.06155 + 0.01898 \ln r_s , & 0.7 < r_s \leq 10 \\ -0.435 / r_s + 1.325 / r_s^{3/2} - 1.4 / r_s^2 - 0.4 / r_s^{5/2} , & r_s \geq 10, \end{cases} \quad (3.41)$$

Як бачимо, тут застосована трьохінтервальна апроксимація для енергії $\varepsilon_c[r_s]$ і, тим самим, для потенціалу $V_p^{SR}(r)$.

На великих відстанях поляризаційний потенціал має добре відомий і фізично обґрунтований асимптотичний вид:

$$V_p^{\text{LR}}(r) = -\alpha_d(0)/2r^4 - \alpha_q(0)/2r^6, \quad r > r_a, \quad (3.42)$$

де $\alpha_d(0)$ і $\alpha_q(0)$ – статичні дипольна і квадрупольна поляризованості. Відстань r_a у (3.39), (3.40) і (3.42) – точка перетину двох частин поляризаційного потенціалу (при багаторазовому перетині береться до розгляду перший з них). У наших подальших розрахунках парціальних фаз, на великих відстанях всі кореляційно-поляризаційні потенціали перетинаються з дипольним асимптотичним потенціалом $V_p^{\text{LR}}(r)$ (3.42).

Слід зауважити, що кореляційний потенціал є варіаційною похідною кореляційного функціоналу (див. підрозділ 1.2.6). Тому у роботі [121] для потенціалу $V_p^{\text{SR}}(r)$ на малих відстанях був запропонований вираз, отриманий більш послідовно:

$$V_p^{\text{SR}}(r) = \left(1 - \frac{r_s}{3} \cdot \frac{d}{dr_s}\right) 2\varepsilon_c(r_s), \quad r \leq r_a. \quad (3.43)$$

Це призводить до такого безпараметричного виразу для поляризаційного потенціалу [121] з густиною енергії з (3.41):

$$V_p^{\text{SR}}(r) = \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0584 + 0.006 r_s \ln r_s - 0.015 r_s, & r_s \leq 0.7 \\ -0.07356 + 0.02224 \ln r_s, & 0.7 < r_s \leq 10 \\ -0.584 / r_s + 1.988 / r_s^{3/2} - 2.450 / r_s^2 - 0.733 / r_s^{5/2}, & r_s \geq 10, \end{cases} \quad (3.44)$$

З (3.40) і (3.43) бачимо, що ці потенціали пов'язані один з одним. Зрозуміло, що на великих відстанях потенціал (3.44) також повинен перетинатися з асимптотичним потенціалом (3.42). З (3.40), (3.42) і (3.43) бачимо, що тут неявно застосоване статичне адіабатичне наближення – потенціал не залежить від енергії зіткнення E .

Величини дипольних і квадрупольних поляризованостей розраховуються в різних наближеннях як залежних, так і незалежних від часу теорій. Дипольну поляризованість, як правило, обчислюємо в локальному наближенні теорії лінійного відгуку часозалежної ТФГ. Дипольна статична поляризованість $\alpha_d(0)$ є дуже важливою характеристикою атома в задачі розсіювання ним електрона. При розсіюванні електронів низьких енергій вона, разом з довжиною розсіювання, визначає енергію мінімуму Рамзауера-Таунсенда і суттєво впливає на поведінку диференціального перерізу в області кутів, близьких до нуля (розсіювання вперед) і 180° (розсіювання назад) [5, 123, 219]. Дуже важливим є використання $\alpha_d(0)$ у (3.22) для розрахунку парціа-

льних фазових зсувів при великих значеннях орбітального моменту (див. так звану асимптотичну формулу для фаз у [5, 123, 219]).

Використання двох виразів, які доповнюють один одного на малих відстанях ($r \leq r_a$) відображає два можливі підходи до введення кореляційного потенціалу $(N + 1)$ -електронній компаунд системі. Порівнюючи вирази (3.40) і (3.43) бачимо, що вони збігаються, коли густина кореляційної енергії $\varepsilon_c[r_s]$ слабо залежить від функції $r_s(r)$, тобто від електронної густини. Тому, їх застосування для опису розсіювання електрона різними атомними системами з подальшим порівнянням результатів з експериментальними даними свідчить про можливість застосування локального наближення у внутрішніх і зовнішніх областях взаємодії (див. також [211]).

У роботі [121] було відзначено, що авторами [227] було дано більш точний вираз для густини енергії, що має двохінтервальну апроксимацію:

$$\varepsilon_c(r_s) = \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.048 + 0.0020 r_s \ln r_s - 0.0116 r_s, & r_s < 1 \\ \frac{\gamma}{1 + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (3.45)$$

Це дало можливість отримати у роботі [121] такий вираз для поляризаційного потенціалу, який значно простіший за (3.44):

$$V_P^{SR}(r) = \begin{cases} 0.0311 \ln r_s - 0.0584 + 0.00133 r_s \ln r_s - 0.0084 r_s, & r_s < 1 \\ \frac{\gamma(1 + \frac{7}{6} \beta_1 r_s^{1/2} + \frac{4}{3} \beta_2 r_s)}{(1 + \beta_1 r_s^{1/2} + \beta_2 r_s)^2}, & r_s \geq 1 \end{cases} \quad (3.46)$$

У (3.46) параметри мають такі значення: $\gamma = -0.1423$, $\beta_1 = 1.0529$, $\beta_2 = 0.3334$.

Вказаний потенціал на великих відстанях (при $r_s \geq 10$) приблизно на 15% менший, ніж потенціал (3.44), тобто, певною мірою є більш слабким потенціалом.

Метод запровадження поляризаційного потенціалу у працях [121, 222] дозволив ввести такий потенціал на основі хоча і складної, але єдиної, (див. [211, 228] та посилаючись там), а не дво- або три-інтервальної апроксимації виразів для густини кореляційної енергії. Такий потенціал використовується нами у подальших розрахунках. Більш того, його було введено як у локальному, так і у більш загальному випадку –

локального спінового наближення [211, 215]. Тим самим, використання ТФГ дає певну узгодженість розрахунків атомних характеристик і параметрів розсіювання.

3.4.5. Потенціал поглинання

Потенціал поглинання $V_A(r, E)$ відрізняється від нуля тільки при енергіях, вище порогу непружних процесів. У наближенні квази-вільного розсіювання електронів з урахуванням блокування Паулі (див. [124, 229, 230]), він має такий вигляд:

$$V_A(r, E) = -\frac{1}{2} v_{\text{loc}}(r, E) \cdot \rho(r) \cdot \bar{\sigma}_b(r, E) . \quad (3.47)$$

Тут локальна швидкість розсіяного електрона задається виразом:

$$v_{\text{loc}}(r, E) = \left\{ 2 \left[E - V_S(r) - V_E(r, E) - V_P(r, E) \right] \right\}^{1/2} , \quad (3.48)$$

а $\bar{\sigma}_b(r, E)$ – усереднений повний переріз бінарних електрон-електронних зіткнень з урахуванням принципу Паулі. У роботах [229, 230] дано такий вираз для нього:

$$\bar{\sigma}_b(r, E) = [4\pi / 5E \cdot k_F^3(r)] \cdot f(r, E) . \quad (3.49)$$

При цьому припускається, що непружна взаємодія є результатом дозволених за принципом Паулі бінарних зіткнень електрона, що налітає з електронами мішені. У (3.49) функціональний множник дорівнює:

$$f = \begin{cases} f_1, & \Delta + k_F^2(r) \leq E \\ f_1 + f_2, & \Delta + k_F^2(r) / 2 \leq E \leq \Delta + k_F^2(r) , \\ 0, & E \leq \Delta + k_F^2(r) / 2 \end{cases} , \quad (3.50)$$

де $f_1 = 5k_F^3(r) / 2\Delta - k_F^3(r)[10E - 3k_F^2(r)] / [2E - k_F^2(r)]^2$, $f_2 = 2^{7/2} [k_F^2(r) + \Delta - E]^{5/2} / [2E - k_F^2(r)]^2$. Величина Δ – це енергетичний проміжок між основним і збудженим станами атома мішені, іншими словами – це енергетичний поріг непружних процесів, рівний енергії першого збудженого стану.

Також добре відомим є напівемпіричний потенціал поглинання [218, 229–231]:

$$V_A(r, E) = -W(E) \cdot r^2 \cdot \rho_H(r) / [T_{\text{loc}}(r, E)]^2 . \quad (3.51)$$

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 підболожки. Параметр $W(E)$ можна знайти з підгонки розрахованих перерізів поглинання

до відомих непружних емпіричних даних «збудження + іонізація», або до хороших розрахованих теоретичних результатів. Можна також застосувати значення перерізів поглинання, які надійно обчислені за будь-якою простою теоретичною схемою.

Відзначимо, що для атомів з невеликою поляризованістю поляризаційні потенціали можуть бути одного порядку, або менші за потенціали поглинання. У цьому випадку менші за величиною потенціали і ефекти, які вони описують, можна розглядати, як збурення. Особливості характеристик розсіювання при цьому більшою мірою будуть пов'язані з більш сильним потенціалом, а меншою мірою – з більш слабким.

Включення в локальну швидкість $v_{loc}(r, E)$ і в локальну кінетичну енергію $T_{loc}(r, E)$ самого потенціалу поглинання може дозволити уточнити його ітераційно.

3.5. Висновки до розділу 3

1. Запропоновано використання метода безпараметричного дійсного оптичного потенціала у відомому підході моделі незалежних атомів для розгляду потенціального розсіювання електрона на молекулах. Прямі $F(\theta, E)$ та з переверотом спіна електрона $G(\theta, E)$ амплітуди розсіювання електрона визначаються через прямі $f_m(\theta, E)$ та з переверотом спіна електрона $g_m(\theta, E)$ амплітудами розсіювання на m -х атомах молекули. Розглянуто два наближення даної моделі, у яких отримано вирази для перерізів розсіювання. Модель може бути успішно застосована при середніх, більше 10 еВ, енергіях електрона, що налітає.

2. Розглянуто загальні вирази для амплітуд розсіювання f_m та g_m через комплексні фазові зсуви та отримано вирази для перерізів розсіювання електрона атомами молекули. Наведено систему рівнянь для розрахунку комплексної фазової функції з оптичним потенціалом розсіювання.

3. Запропоновано вирази для потенціальних складових – статичного, обмінного, поляризаційного, скалярно-релятивістського, спин-орбітального – для безпараметричної дійсної частини оптичного потенціала. Для уявної частини оптичного потенціала приведено два типи потенціала поглинання – неемпіричний безпараметричний та емпіричний (з параметром). Ці складові в першу чергу залежать від електронної гус-

тини атома та інших атомних констант. Атомні характеристики знаходять у локальному наближенні теорії функціонала густини.

4. Стверджується, що використання потенціальних складових, що враховують релятивістські ефекти дозволяє розглядати молекули, що містять важкі атоми. Також можна розрахувати параметри спінової поляризації електрона, які є наслідками цих ефектів.

РОЗДІЛ 4

ПОТЕНЦІАЛЬНЕ РОЗСІЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНА НА ГОМОАТОМНИХ МОЛЕКУЛАХ

4.1. Вступ до розділу 4

У попередніх розділах дисертаційної роботи було коротко представлено науковий та практичний інтерес до досліджень процесів потенціального розсіювання електрона різними молекулярними мішенями. Теоретичний опис цих явищ є вкрай важливим з фундаментальної – дослідження взаємодії електрона з мішенями різної природи та складної структури, та прикладної – різноманітні застосування у фізиці і хімії газів, поверхні, твердого тіла, плазми, атмосфери, міжзоряного середовища, радіаційної науки тощо, точок зору [6, 7, 57–60, 232]. Цей напрямок науки започатковано вже більше 100 років тому, але, тим не менш, різноманітні теоретичні підходи активно розвиваються в останні роки завдяки більш широкому залученню суперкомп'ютерів високої потужності [6]. Вивчення зіткнень електронів з молекулами дає унікальний спосіб розуміння прояву фундаментальних взаємодій, що відбуваються у багатоатомних і багатоелектронних системах [100]. Дуже важливим завданням при цьому залишається виявлення точності теоретичних наближень, що використовуються для опису розсіювання молекулярними системами при малих, середніх та великих енергіях зіткнень. За відсутності експериментальних даних з характеристик розсіювання, результати розрахунків у різних наближеннях необхідно порівнювати між собою. Одним з найпоширеніших є опис розсіювання у достатньо простому підході МНА (див. підрозділи 1.3.5 і 3.2 та посилання там). У більш складних підходах для знаходження потенціалів взаємодії електрона з молекулярною мішенню використовують різні методи теорії електронного газу (див. підрозділи 1.3.2, 1.3.3 та 1.3.6).

У даному розділі наведено результати розрахунків перерізів розсіювання електрона на гомоядерних молекулах: P_n , Sb_n та S_n ($n = 2-4$). Для розрахунків нами застосовано 2 наближення підходу МНА разом з методом ОП [59, 60] взаємодії електрона з атомами молекули.

4.2. Розсіювання на молекулах фосфору P_n ($n = 2-4$)

Зіткнення електрона з молекулами азоту N_2 широко досліджують, що пов'язано з тим, що така молекула є найбільш домінантним газом атмосфери Землі. Азот також має велике практичне значення у багатьох процесах. Однак, процеси розсіювання електронів на молекулах P_2 , As_2 , Sb_2 , складові атоми яких мають подібну np^3 ($n = 3,4,5$) валентну електронну оболонку (вони належать до однієї групи Періодичної Системи), практично не досліджені, ні експериментально, ні теоретично. Всі ці молекули є гомоядерними – вони складаються з однакових атомів.

Єдиною роботою, у якій теоретично досліджувалося $e^- + P_2$ розсіювання є [41]. Там, для розрахунку у стат-обмінному наближенні перерізів пружного розсіювання електрона на молекулах X_2 та XN_3 ($X = N, P, As, Sb$) при енергіях зіткнень 10, 15, 20, 25 та 30 еВ було використано багатоканальний метод Швінгера з псевдопотенціалами. У цьому методі електрон взаємодіє з усією молекулою. Введення псевдопотенціалу дозволяє замінити реальний потенціал, зобов'язаний сумарній дії ядра та електронів остова від кожного атома молекули. Для опису валентних електронів у [41] використовують багаточастинковий метод ХФ. Більш детально цей підхід описано у підрозділі 1.3.3 (також див. посилання там). Отримані нами результати з $e^- + P_2$ розсіювання порівнюємо з даними роботи [41].

Для вивчення поведінки ДП та ІП – пружного, передачі імпульсу, в'язкості – потенціального розсіювання електрона молекулами фосфору P_n ($n = 2-4$) в рамках МНА, нами застосовується метод дійсного ОП [57–60] (див. підрозділи 3.2–3.4). При цьому релятивістський локальний оптичний потенціал (3.29) та електронна густина атома фосфору розраховані у наближенні локальної спінової густини ТФГ. Вони були застосовані у [202] для опису потенціального розсіювання електрона на цьому атомі. Всі складові ОП визначаються за методикою, описаною у підрозділах 3.4.1–3.4.4. Амплітуди $e^- + P$ розсіювання, знайдені у [202], нами були застосовані до розсіювання електрона молекулами P_n ($n = 2-4$). При цьому ми нехтуємо амплітудами коливань ℓ_{mn} між n -м та m -м атомами в молекулі. Усі перерізи були визначені у двох наближеннях – МНА та МНА-ПД (ІАМ та ІАМ-АР) (див. формули (3.1)–(3.3) та (3.7)). Для розрахунку ІП використовуємо МНА-ПД-наближення, згідно формул

(3.3) та (3.7), а для розрахунку ДП наближення МНА, згідно виразів (3.1). Отримані нами у цих двох наближеннях результати для розсіювання на молекулах фосфору порівнюємо між собою. У подальших підрозділах розрахунків ДП ми будемо проводити у наближенні МНА, а ПП – у наближенні МНА-ПП.

Структурні характеристики молекул P_2 , P_3 та P_4 розраховані програмою GAMESS-US [92]. Для надійного врахування кореляційної взаємодії електронів всі *ab initio* обчислення були проведені методом CCSD(T) (див. підрозділ 1.2.5). Подібним чином нами було розраховано енергетичні характеристики молекул метану та етану (див. підрозділи 2.4–2.5). При цьому було застосовано гаусовий базисний набір aug-cc-PVTZ. Рівноважна структура молекул була отримана в результаті геометричної оптимізації за алгоритмом квадратичного наближення [77]. Отримані рівноважні відстані між атомами у CCSD(T) розрахунку є такими (у a_0): для молекули P_2 – $r_{12} = 3.610$ (порівняй з $r_{12} = 3.579$ [195] та, для ізотопу $^{31}P_2$, $r_{12} = 3.578$ [157]); для молекули P_3 – $r_{12} = 3.740$, $r_{13} = 3.715$, $r_{23} = 7.455$. Зауважимо, що у роботі [41] не наведено даних про розраховану ними міжатомну відстань у молекулі P_2 . Додатково тут підкреслимо, що у випадку молекули P_4 геометрична структура стає просторовою та характеризується такими міжатомними відстанями (у a_0): $r_{12} = r_{13} = r_{24} = r_{34} = 4.109$, $r_{14} = 4.545$, $r_{23} = 6.407$.

4.2.1. Диференціальні перерізи

Для розсіювання електрона на гомоядерних молекулах (3.1) в рамках МНА ДП буде мати значно простий вигляд (також див. [144]). У нашому випадку, наприклад, для двоатомних молекул ДП має вигляд [58, 59]:

$$\frac{d\sigma_{el,2}^{IAM}}{d\Omega} = 2 \frac{d\sigma_{el}^A}{d\Omega} \left[1 + \exp(-\ell_{12}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{12})}{sr_{12}} \right]. \quad (4.1)$$

Аналогічно, для триатомних молекул ДП можна виразити формулою:

$$\frac{d\sigma_{el,3}^{IAM}}{d\Omega} = 3 \frac{d\sigma_{el}^A}{d\Omega} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\exp(-\ell_{12}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{12})}{sr_{12}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \exp(-\ell_{13}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{13})}{sr_{13}} + \exp(-\ell_{23}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{23})}{sr_{23}} \right) \right], \quad (4.2)$$

а для чотириатомних гомоядерних молекулах ДП буде:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma_{el,4}^{IAM}}{d\Omega} = 4 \frac{d\sigma_{el}^A}{d\Omega} \left[1 + \frac{2}{4} \left(\exp(-\ell_{12}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{12})}{sr_{12}} + \exp(-\ell_{13}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{13})}{sr_{13}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \exp(-\ell_{14}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{14})}{sr_{14}} + \exp(-\ell_{23}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{23})}{sr_{23}} + \right. \right. \\ \left. \left. + \exp(-\ell_{24}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{24})}{sr_{24}} + \exp(-\ell_{34}^2 s^2 / 2) \cdot \frac{\sin(sr_{34})}{sr_{34}} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.3)$$

У рівняннях (4.1)–(4.3) величина $d\sigma_{el}^A / d\Omega$ – це ДП розсіювання на одному з атомів молекули. Цей переріз ми визначаємо з амплітуд розсіювання за дійсними парціальними зсувами (див. підрозділ 3.3). Як бачимо, особливості ДП $d\sigma_{el}^{IAM} / d\Omega$ розсіювання електрона на гомоядерній молекулі у МНА в цілому будуть визначатися саме кутовою та енергетичною залежностями і всіма особливостями – мінімумами та максимумами – ДП розсіювання електрона на окремому атомі молекули.

На рис. 4.1 представлені розраховані у RSEP кутові залежності ДП пружного розсіювання електрона на атомі [202] та ДП $d\sigma_{el}^{IAM} / d\Omega$ і $d\sigma_{el}^{IAM-AR} / d\Omega$ розсіювання електрона на молекулах фосфору P_2 та P_3 для різних значень енергій зіткнень: 0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 25 та 30 еВ (див. [57, 59]). Перерізи при відповідних енергіях ми порівнюємо з результатами розрахунків у [41]. Бачимо, що розраховані нами ДП розсіювання на молекулах фосфору, дуже структурно подібні перерізам розсіювання на атомі та більші їх за величиною, у відповідності з кількістю атомів у молекулі. Для отримання хорошого візуального представлення, ДП розсіювання на чотириатомній молекулі P_4 не приводимо на рис. 4.1. Вони пропорційні і структурно дуже подібні до отриманих нами ДП для $e^- + P_2$ та $e^- + P_3$ розсіювання.

При малих енергіях (0.5 і 1 еВ) ДП $d\sigma_{el}^{IAM-AR} / d\Omega$ проходять між атомним та $d\sigma_{el}^{IAM} / d\Omega$ (для $e^- + P_2$) ДП в усьому інтервалі кутів. З ростом енергії зіткнення, навіть при 5 еВ, починаючи з великих кутів до середніх та малих, ДП $d\sigma_{el}^{IAM-AR} / d\Omega$ для розсіювання на P_2 та P_3 зростають, наближаючись до $d\sigma_{el}^{IAM} / d\Omega$. Тим не менш, навіть при 30 еВ у інтервалі кутів $0^\circ - \sim 33^\circ$ ДП $d\sigma_{el}^{IAM} / d\Omega$ залишаються більшими за $d\sigma_{el}^{IAM-AR} / d\Omega$. Це означає, що інтерференційні члени (див. другу суму у (3.1)) є

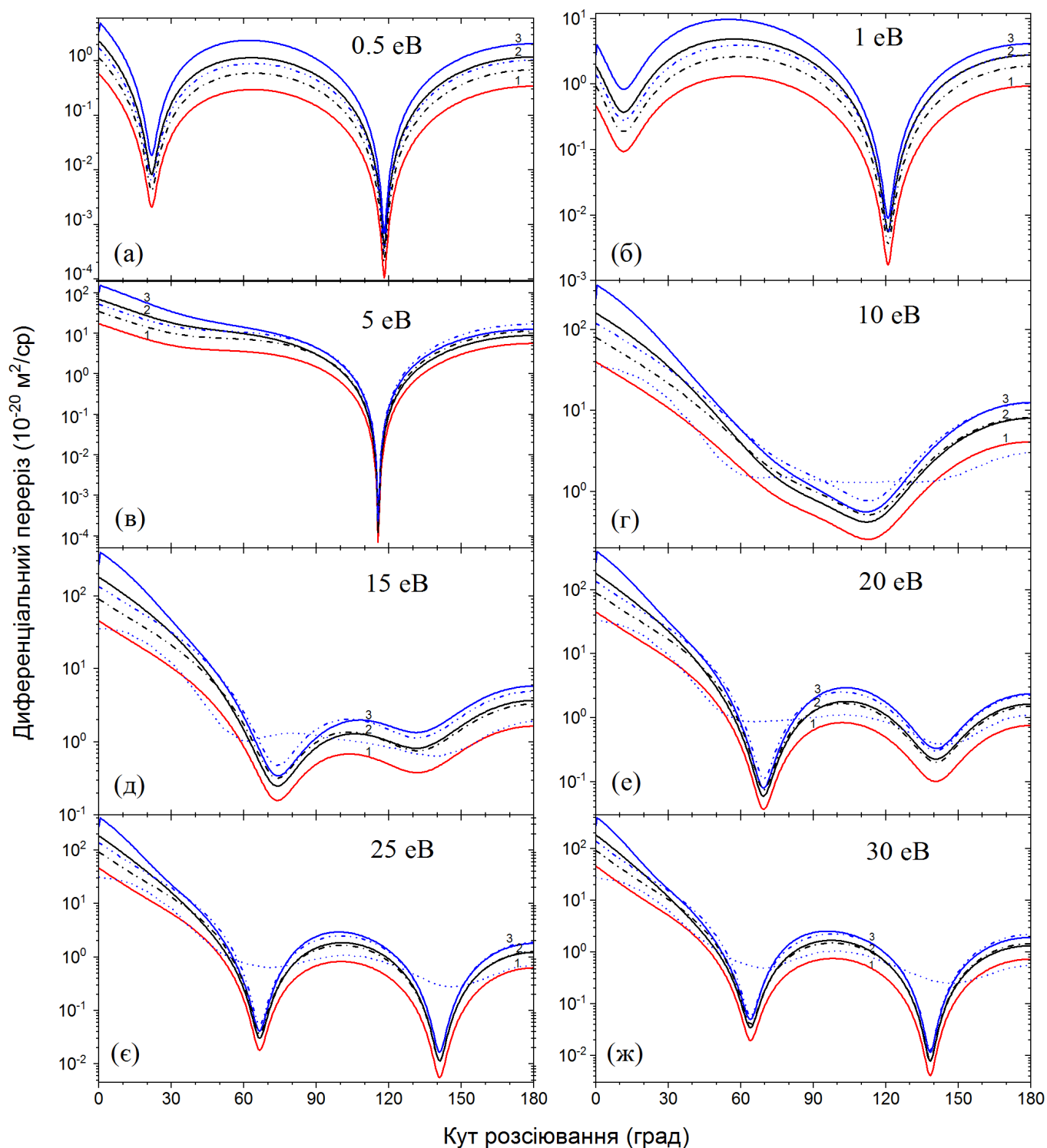


Рис. 4.1. Кутова залежність диференціальних перерізів (в одиницях $10^{-20} \text{ м}^2 \text{ ср}^{-1}$) пружного розсіювання електрона на атомі та молекулах фосфору при енергіях зіткнень 0.5 (а), 1 (б), 5 (в), 10 (г), 15 (д), 20 (е), 25 (є) та 30 (ж) еВ. Теорія RSEP: Суцільні лінії: $d\sigma_{\text{el}}^{\text{A}} / d\Omega$ для $e^- + \text{P}$ розсіювання (крива 1) [202]; $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$ для $e^- + \text{P}_2$ розсіювання (крива 2); $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$ для $e^- + \text{P}_3$ розсіювання (крива 3); пунктирна лінія з точкою $-d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-AR}} / d\Omega$ для $e^- + \text{P}_2$ розсіювання; пунктирна лінія з 2 точками $-d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-AR}} / d\Omega$ для $e^- + \text{P}_3$ розсіювання. Пунктирна лінія – багатоканальний метод Швінгера у SE-наближенні, $d\sigma_{\text{el}} / d\Omega$ для $e^- + \text{P}_2$ розсіювання [41].

визначальними для розсіювання на малі кути. З рис.1d бачимо, що при енергії 10 еВ ДП з [41] у інтервалі кутів $[60^\circ, 140^\circ]$ характеризується майже сталою величиною рівною приблизно 1.4×10^{-20} м²/ср. Розраховані нами ДП при цих кутах мають згладжений мінімум: 0.42×10^{-20} м²/ср при 112° . При малих ($<60^\circ$) та великих ($>150^\circ$) кутах ДП з [41] при всіх енергіях зіткнення близькі до наших ДП розсіювання на атомі фосфору. При зростанні енергії зіткнення кутова поведінка ДП з [41] стає більш структурованою – вони містять 2 згладжені мінімуми та один максимум. У мінімумах ДП [41] перевищують наші значення. Ці особливості мають найбільшу виразність при 30 еВ, коли при середніх кутах ($75^\circ < \theta < 130^\circ$), у області максимуму, дані з [41] знаходяться між нашими ДП для розсіювання на атомі Р та молекулах Р₂. Занижені величини теоретичних ДП [41], отримані там у статично-обмінному наближенні, на нашу думку, є наслідком відсутності у розрахунках поляризаційної взаємодії електрона з молекулою Р₂. Може саме це є причиною того, чому в якості найменшої енергії зіткнень в цій роботі взято достатньо велику енергію 10 еВ. З другого боку, може саме використання в [41] молекулярної електронної густини, меншої за атомну, обумовлює дещо меншу за величиною взаємодію електрона, що налітає з молекулою, якій відповідає саме така кутова поведінка їх ДП.

4.2.2. Інтегральні перерізи

На рис. 4.2 та рис. 4.3 наведено енергетичну поведінку розрахованих ІП розсіювання електрона на атомі [202] та на молекулах Р₂ та Р₃: пружних $\sigma_{el}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{el}^{IAM-AR}(E)$ (див. [57–60]), передачі імпульсу $\sigma_{mom}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{mom}^{IAM-AR}(E)$ і в'язкості $\sigma_{vis}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{vis}^{IAM-AR}(E)$. Поведінка перерізів розсіювання на молекулах у всіх наближеннях структурно подібна – мінімум, максимум та монотонний спад з ростом енергії, коли перерізи наближаються зверху до перерізу $e^- + P$ розсіювання. Інтегральні перерізи розсіювання на чотириатомній молекулі Р₄ не приводимо для зручності відображення. Ці ІП пропорційні і структурно дуже подібні до отриманих нами ІП для $e^- + P_2$ та $e^- + P_3$ процесів.

З рис 4.2 також бачимо, що переріз $\sigma_{el}^{IAM}(E)$ достатньо сильно перевищує $\sigma_{el}^{IAM-AR}(E)$ у максимумі при 10 еВ – у ~ 1.4 рази для $e^- + P_2$ та у ~ 1.8 рази для $e^- + P_3$ розсіювання. Це показує, що роль інтерференційного (непрямого) доданку $\sigma_{el}^{IAM-Int}(E)$ (див. (3.4), а також (3.2)) достатньо велика. З рис. 4.2 та рис. 4.3.(а) бачимо, що величини ІП пружного та передачі імпульсу $e^- + P_2$ розсіювання з [41] трохи перевищують відповідні перерізи $e^- + P$ розсіювання [202]. Це наслідок занижених значень ДП у [41] – на порядок величини при малих кутах та у декілька разів при великих кутах, тому інтегральні перерізи з цієї роботи достатньо малі.

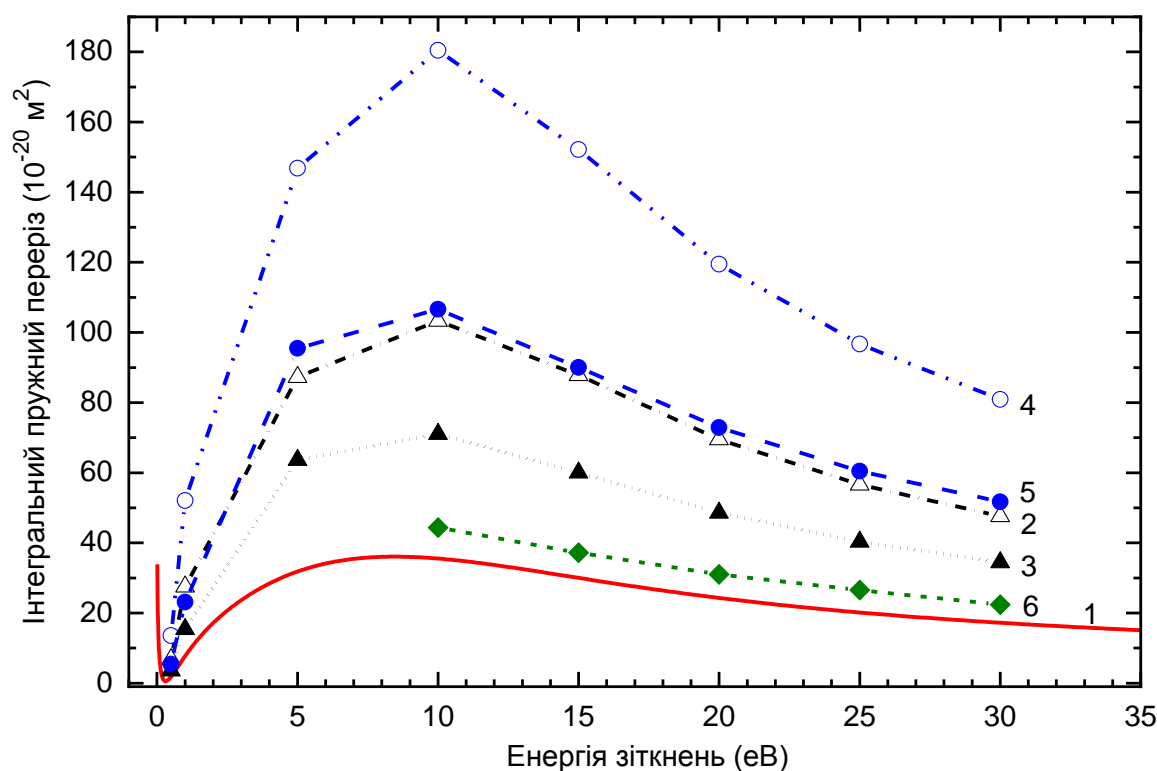


Рис. 4.2. Енергетична залежність інтегральних пружних перерізів $\sigma_{el}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{el}^{IAM-AR}(E)$ (в одиницях 10^{-20} м^2) при розсіюванні електрона на атомі та молекулах фосфору. Теорія RSEP: крива 1 [202] – $e^- + P$ розсіювання; крива 2 (IAM-наближення), крива 3 (IAM-AR-наближення) – $e^- + P_2$ розсіювання; крива 4 (IAM-наближення), крива 5 (IAM-AR-наближення) – $e^- + P_3$ розсіювання. Крива 6 – багатоканальний метод Швінгера у SE-наближенні для $e^- + P_2$ розсіювання [41].

Рисунок 4.3.(а) показує, що при кожній енергії зіткнення розраховані нами ІП $\sigma_{mom}^{IAM}(E)$ та $\sigma_{mom}^{IAM-AR}(E)$, відповідно до розсіювання на обох молекулах, достатньо близькі один до одного. Тобто, внесок інтерференційних членів у ДП (від суми амп-

літуд розсіювання на атомах, розташованих на певних відстанях у (3.1)) є малим та спадає з ростом енергії. Зауважимо, що підінтегральний вираз у (3.5) для розрахунку цього перерізу буде містити функцію $(1 - \cos \theta) / s(\theta, k) = \sin(\theta / 2) / k$, яка дає суттєвий внесок тільки при середніх та великих кутах розсіювання. Відмітимо, що у роботі [140] чисельно показано, що з ростом енергії зіткнення (для енергій починаючи з 100 еВ) для перерізів передачі імпульсу справедливою стає рівність $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM}}(E) = \sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$. Таке зближення величин перерізів також видно з рис. 4.3.(а).

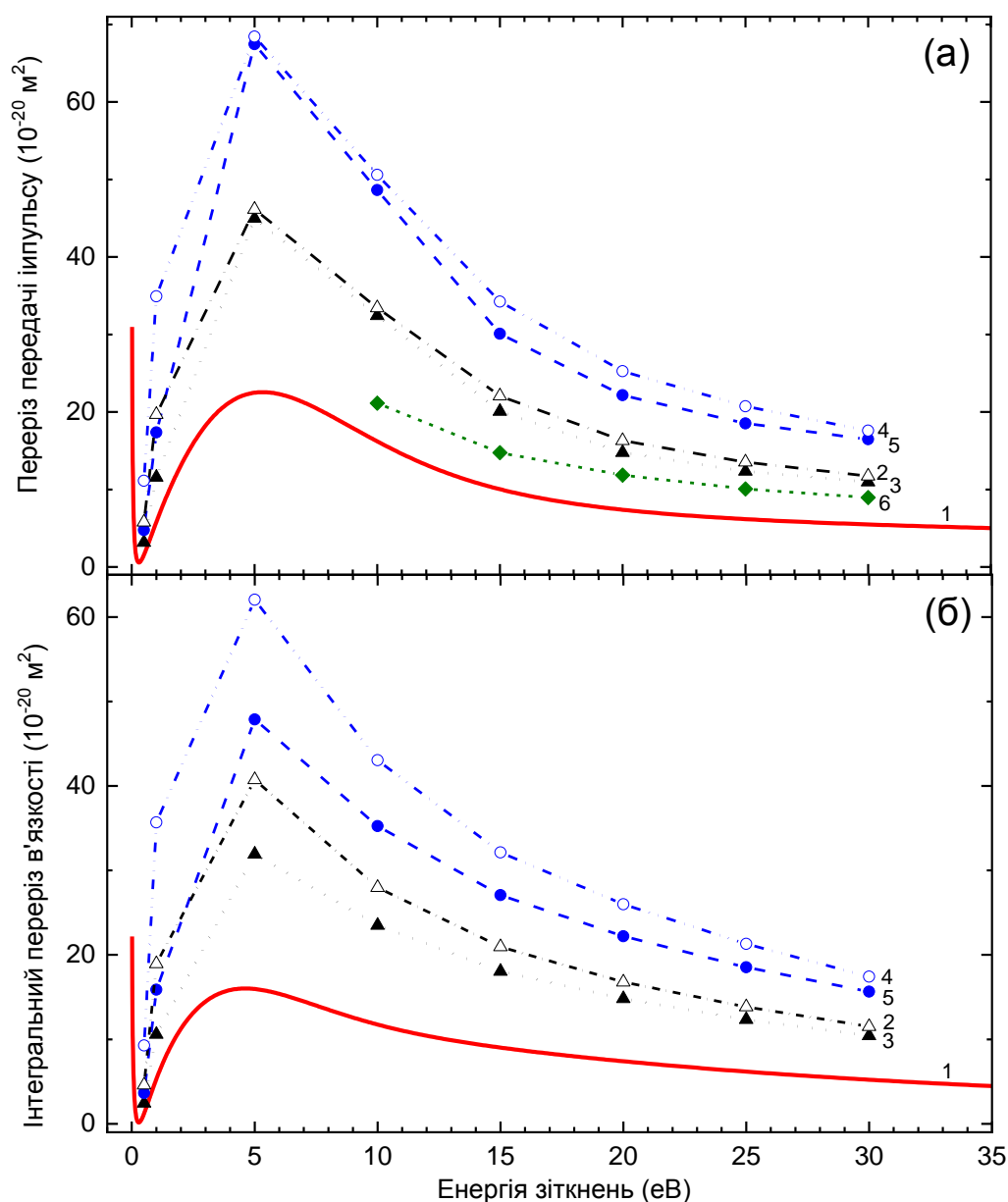


Рис. 4.3. Енергетична залежність інтегральних перерізів: (а) – передачі імпульсу $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM}}(E)$ та $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$; (б) – в'язкості $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM}}(E)$ та $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ (в одиницях 10^{-20} m^2) при розсіюванні електрона на атомі та молекулах фосфору. Позначення та нумерація кривих аналогічне до рис. 4.2. Дані про перерізи в'язкості (рис. 4.3.(б)) відсутні в роботі [41].

З рис. 4.3.(б) видно, що з ростом енергії зіткнення розраховані нами перерізи $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM}}(E)$ та $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$, відповідно до розсіювання на обох молекулах, теж стають достатньо близькими. Підінтегральний вираз у (3.6) для розрахунку цього перерізу містить функцію $\sin^2 \theta / s(\theta, k) = 2 \sin(\theta / 2) \cos^2(\theta / 2) / k$, яка дає суттєвий внесок тільки при середніх кутах розсіювання.

У цілому можна вважати, що застосований опис потенціального розсіювання електрона молекулами фосфору P_n ($n = 2-4$) у рамках МНА з використанням метода безпараметричного дійсного локального оптичного потенціала взаємодії електрона з атомами молекули є достатньо задовільним та може бути плідним.

4.3. Розсіювання на молекулах сурми Sb_n ($n = 2-4$)

У цьому підрозділі ми розглянемо розсіювання на молекулах Sb_n ($n = 2-4$). Атом сурми має подібну до атомів азоту та фосфору електронну конфігурацію – вони всі мають 3 електрони на зовнішній $5p$ -оболонці з однаковим напрямом спінів (за правилом Гунда ці електрони розташовуються на різних оболонках p_x, p_y, p_z).

Теоретично розсіювання електрона на молекулі Sb_2 вивчалось у роботі [41]. Перерізи розсіювання на молекулі Sb_2 там розраховували в інтервалі енергій зіткнень 10–30 еВ. Диференціальні перерізи пружного розсіювання на чотириатомній молекулі Sb_4 експериментально були досліджені у роботі [42] з поляризованим пучком електронів в інтервалі енергій від 50 до 1000 еВ у кутовому діапазоні $20^\circ-150^\circ$. У цій роботі також наведено розраховані перерізи розсіювання в рамках подібного до нашого підходу МНА. Зауважимо, що застосована авторами теоретична методика дає якісні результати для ДП тільки при енергіях вище 100 еВ. Отримані нами результати для $e^- + Sb_n$ ($n = 2-4$) розсіювання порівнюємо з даними робіт [41, 42].

Для вивчення поведінки пружних ДП та ІП потенціального розсіювання електрона молекулами сурми Sb_n ($n = 2-4$) в рамках МНА ми застосовуємо метод дійсного ОП у наближенні локальної спінової густини ТФГ [233] (див. також [59, 60] та підрозділи 3.2–3.4 і 4.2). Усі складові ОП визначаються аналогічно опису у підрозділах 3.4.1–3.4.4. Електронна поляризованість атома сурми була нами розрахована у

локальному наближенні стаціонарної та часозалежної теорії функціонала густини, з врахуванням певних релятивістських ефектів. Усі перерізи були визначені у двох наближеннях – МНА та МНА-ПД.

Структурні характеристики молекул Sb_2 , Sb_3 та Sb_4 ми розраховували теоретичними методами комп'ютерної програми GAMESS-US [92]. *Ab initio* обчислення, як у випадку молекул фосфору, були проведені методом CCSD(T). При цьому було застосовано сучасний нерелятивістський гаусовий базисний набір SPK-ADZP (див. у [92]). Отримані нами рівноважні міжатомні відстані є такими (у a_0): для молекули Sb_2 – $r_0 = 4.843$ (порівняй з $r_0 = 4.425$ [152]); для Sb_3 – $r_{12} = r_{13} = 5.480$, $r_{23} = 5.125$. У випадку молекули Sb_4 всі відстані між атомами є однаковими – $r_0 = r_{12} = r_{13} = r_{14} = r_{23} = r_{24} = r_{34} = 5.496$. Зауважимо, що у праці [41] даних про міжатомні відстані у молекулі Sb_2 не наведено.

4.3.1. Диференціальні перерізи

Диференціальні перерізи розсіювання електрона на дво-, три- та чотириатомних молекулах сурми в рамках МНА ми розраховували аналогічно випадку молекул фосфору, як показано у підрозділі 4.2.1 (див. [233], а також [59, 60]). Оскільки всі рівноважні міжатомні відстані чотириатомної молекули сурми є однаковими, ДП розсіювання на цій молекулі в рамках МНА значно спрощується (якщо нехтувати амплітудами коливань ℓ_{mn} між n -м та m -м атомами в молекулі) і буде мати вигляд:

$$\frac{d\sigma_{el,4}^{IAM}}{d\Omega} = 4 \frac{d\sigma_{el}^A}{d\Omega} \left[1 + 3 \cdot \frac{\sin(sr_0)}{sr_0} \right]. \quad (4.4)$$

Останню формулу можна застосувати для будь-якої чотириатомної гомоядерної молекули, яка теж має однакові міжатомні відстані r_0 .

Оскільки ДП розсіювання краще описуються у наближенні МНА (див. підрозділ 4.2), поведінку ДП у наближенні МНА-ПД ми не будемо детально аналізувати при розгляді розсіювання електрона на молекулах сурми. На рис. 4.4–4.5 представлені розраховані кутові залежності ДП $d\sigma_{el}^{IAM} / d\Omega$ пружного розсіювання електрона на молекулах Sb_n ($n = 2-4$) для восьми різних енергій електрона, що налітає: 10, 15,

20, 25, 50, 75, 100 та 236 еВ (див. [233]). Перерізи при відповідних енергіях ми порівнюємо з результатами розрахунків з [41] та експериментів з [42].

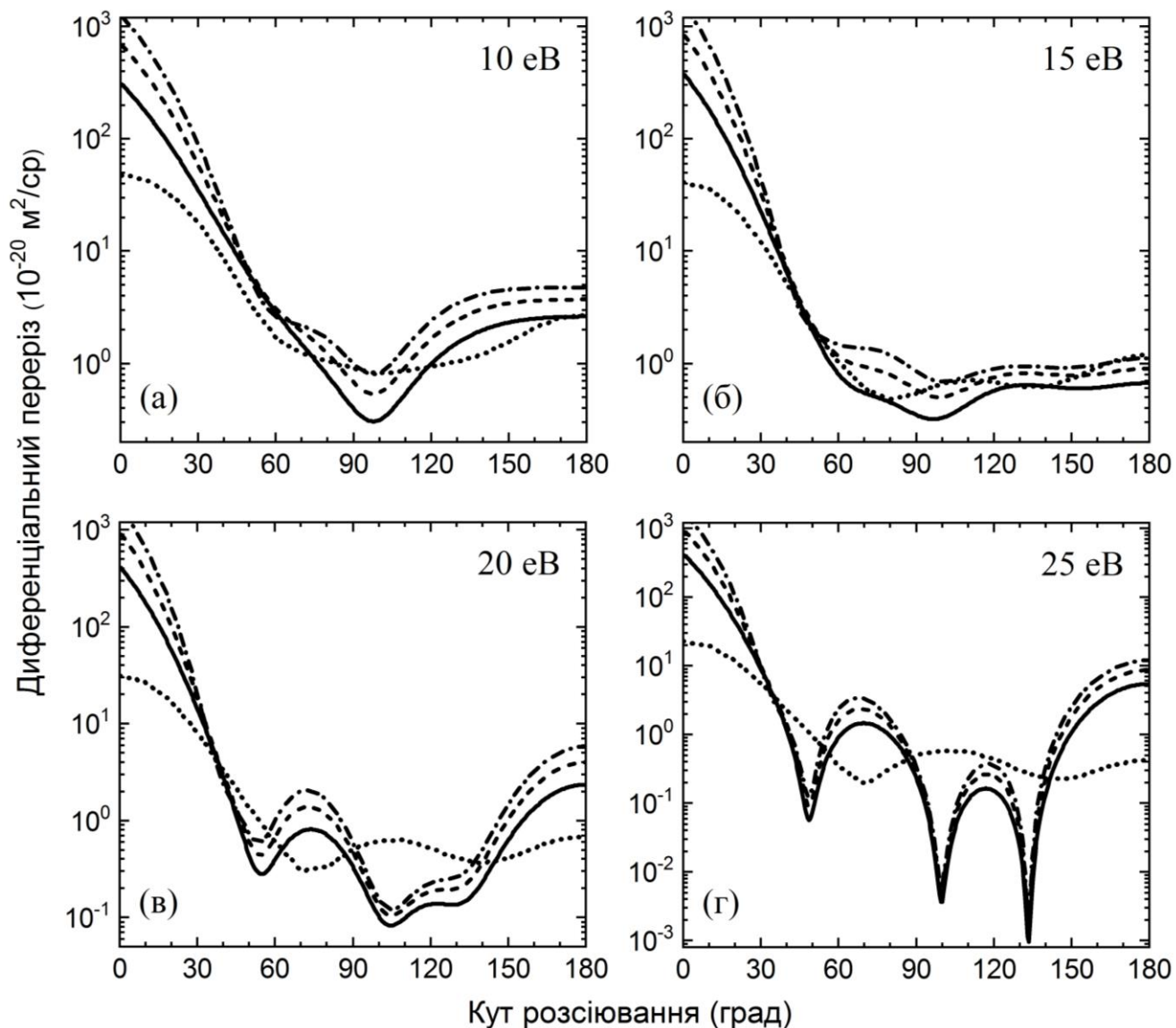


Рис. 4.4. Кутова залежність диференціальних перерізів (в одиницях $10^{-20} \text{ м}^2 \text{ ср}^{-1}$) пружного розсіювання електрона на молекулах сурми при енергіях зіткнень 10(а), 15(б), 20(в) та 25(г) еВ. Теорія RSEP ($d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$): суцільна лінія – $e^- + \text{Sb}_2$ розсіювання; коротка пунктирна лінія – $e^- + \text{Sb}_3$; коротка пунктирна лінія з точками – $e^- + \text{Sb}_4$. Коротка точкова лінія – багатоканальний метод Швінгера, $d\sigma_{\text{el}} / d\Omega$ для $e^- + \text{Sb}_2$ розсіювання [41]. Чорні кружки – експериментальні перерізи $d\sigma_{\text{el}} / d\Omega$ для $e^- + \text{Sb}_4$ розсіювання [42].

Бачимо, що отримані нами ДП розсіювання на молекулах сурми структурно подібні, а з ростом кількості атомів зростають – більш суттєво при низьких енергіях (наприклад, при 10 і 15 еВ), і менш виразно – при вищих енергіях. Зауважимо також, що розраховані нами ДП при енергіях 20 і 25 еВ мають більш структуровані кутові

залежності, ніж теоретичні перерізи з роботи [41]. При 10 еВ на всіх перерізах спостерігається тільки один мінімум в інтервалі середніх кутів 90–100°, а при 15 еВ починає формуватися другий мінімум в області більших кутів 130–150°. Положення мінімумів у наших ДП та у знайдених у праці [41], відносно добре співпадають, хоча розраховані нами перерізи характеризуються більш гострим мінімумом.

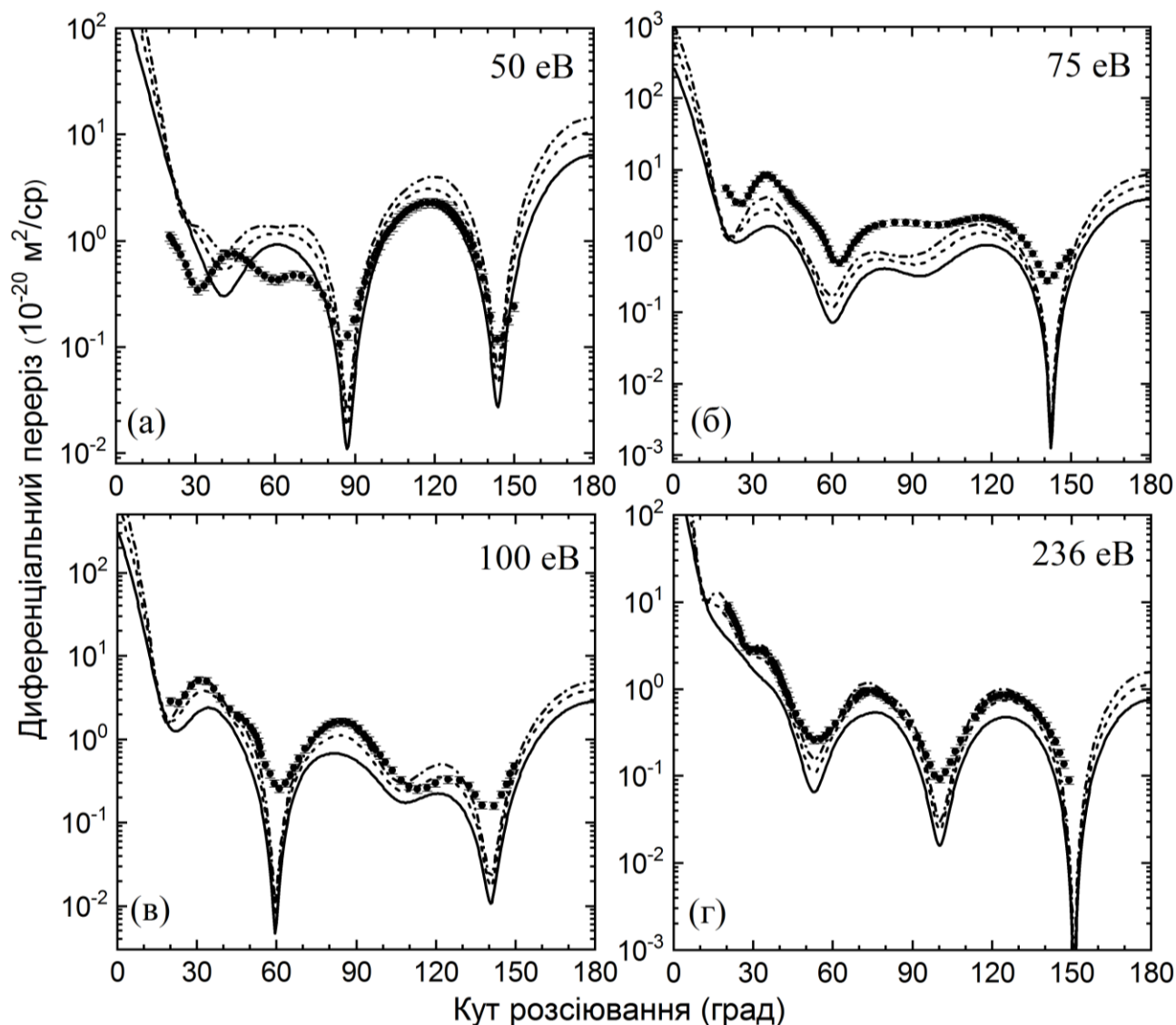


Рис. 4.5. Аналогічно до рис. 4.4, тільки при енергіях 50(а), 75(б), 100(в) та 236(г) еВ.

При енергіях 20 та 25 еВ на розрахованих нами ДП дуже виразними стають три мінімуми – при кутах розсіювання $\sim 90^\circ$, $\sim 105^\circ$ та $\sim 135^\circ$. Цікавим є те, що їх положення, у порівнянні з даними [41], дещо зсунуті в напрямку малих кутів. Окрім цього, при цих енергіях у перерізах [41] спостерігаються тільки два мінімуми, ніби ці ДП є усередненими. Вони знову є значно гладкими (тобто значно більшими за вели-

чиною та шириною) за отримані нами. При цих енергіях є найбільша відмінність між нашими ДП та даними [41], вони тільки у дуже вузьких інтервалах кутів перетинаються, а при інших кутах відрізняються на порядок за величиною. При таких енергіях 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. З ростом енергії вони наближаються один до одного.

При енергії 50 еВ в інтервалі кутів розсіювання вперед ($<80^\circ$) розраховані нами перерізи дещо відрізняються від ДП, виміряних у роботі [42], однак при більших кутах наші результати кількісно і якісно добре описують експериментально спостережені величини. При малих кутах положення мінімумів і максимумів на цих двох ДП дещо не співпадають – наші зміщені на $\sim 10^\circ$ у бік більших кутів. На ДП [42] при 60° є малий мінімум, а у теоретичному ДП він тільки формується (див. рис. 4.5.(а)).

При більших енергіях, наприклад при 75 і 100 еВ, наші ДП відносно добре узгоджуються з експериментальними даними [42]. Така узгодженість з ростом енергії до 236 еВ ще більше покращується. Це підтверджує ту особливість підходу МНА, що він найбільш успішно може бути застосований при середніх і високих енергіях зіткнень. Положення експериментальних і теоретичних мінімумів і максимумів при цих енергіях співпадають в межах похибки. Слід відмітити, що в області середніх і більших енергій (>75 еВ) експериментальні ДП значно менш вузькі та на декілька порядків перевищують розраховані нами ДП. Така відмінність може бути пояснена, наприклад, збудженням деяких електронних станів молекули, що не врахована в методі RSEP. Цікаво, що схожа поведінка ДП в області мінімумів, не так виразно, але притаманна теоретичним даним [41] в області низьких енергій порівняно з нашими ДП. Це знову підтверджує твердження, 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. Можливо, у випадку молекули Sb_2 , аналогічно до розглянутого вище випадку молекули P_2 , використання у [41] молекулярної електронної густини, меншої за своїм розподілом, обумовлює дещо меншу за величиною взаємодію електрона, що налітає з молекулою.

4.3.2. Інтегральні перерізи

На рис. 4.6 та рис. 4.7 наведено розраховану нами в рамках наближення МНА-ПД енергетичну поведінку ІІ пружного розсіювання електрона на атомі та молекулах сурми: пружних $\sigma_{el}^{IAM-AR}(E)$ (див. [233]), передачі імпульсу $\sigma_{mom}^{IAM-AR}(E)$ та в'язкості $\sigma_{vis}^{IAM-AR}(E)$. Як бачимо, якісна поведінка всіх перерізів подібна. З ростом енергії зіткнень перерізи спадають, але відносна різниця між ними при всіх енергіях є сталою, що є характерним для наближення МНА-ПД – всі ІІ розраховують, як суму перерізів розсіювання на відповідних атомах (див. (3.3)–(3.7) у підрозділі 3.2).

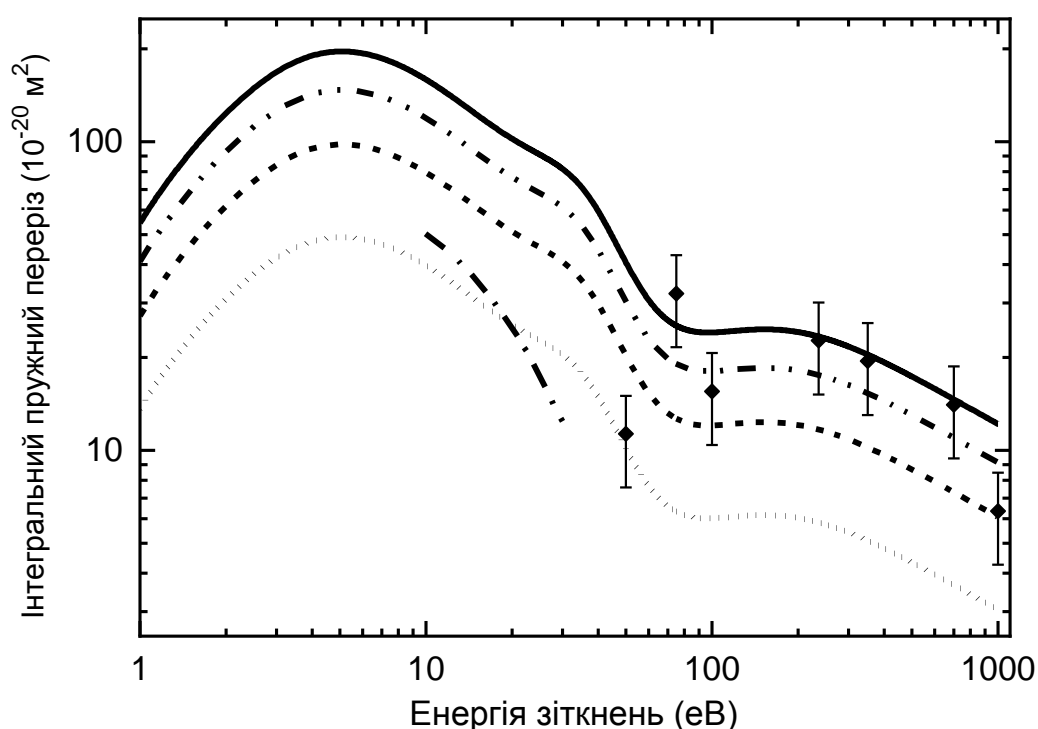


Рис. 4.6. Енергетична залежність інтегральних пружних перерізів $\sigma_{el}^{IAM-AR}(E)$ (в одиницях 10^{-20} м^2) при розсіюванні електрона на атомі та молекулах сурми Sb_n ($n = 1-4$). Теорія RSEP: крива з точками – $e^- + \text{Sb}$ розсіювання; крива з коротким пунктиром – $e^- + \text{Sb}_2$; крива з коротким пунктиром і двома точками – $e^- + \text{Sb}_3$, суцільна чорна крива – $e^- + \text{Sb}_4$. Короткий пунктир з точкою – $e^- + \text{Sb}_2$ розсіювання [41]. Експериментальні дані: чорні квадрати – $e^- + \text{Sb}_4$ розсіювання [42].

З рис. 4.6 бачимо, що величини пружних ІІ $e^- + \text{Sb}_2$ розсіювання з [41] менші за наші дані та дещо перевищують, до 20 eV, розраховані нами перерізи розсіювання на атомі сурми. Така поведінка перерізів аналогічна тому, що отримано у випадку розсіювання електрона на молекулах P_2 (див. підрозділ 4.2.2). Слід відмітити, що пружний ІІ згідно з роботою [41] дуже стрімко спадає з ростом енергії, що призво-

дить до того, що при енергії 20 еВ він співпадає з нашим перерізом для $e^- + \text{Sb}$ процесу. З подальшим ростом енергії (>20 еВ) пружні ІП з роботи [41] стають меншими за наші значення ІП розсіювання на атомі. Це наслідок занижених значень ДП у цій роботі – на порядок величини при малих і великих кутах розсіювання, незалежно від енергії зіткнень. Тому ІП з роботи [41] є занадто малими у порівнянні із нашими.

Важливо відмітити, що перерізи розсіювання у роботі [41] визначені тільки у дуже вузькому інтервалі енергій (від 10 до 30 еВ), що дає обмежену картину поведінки ІП для розсіювання на молекулі Sb_2 . Нами проведено розрахунок перерізів у значно ширшому інтервалі енергій – від 1 до 1000 еВ. Це дає більш повну картину про енергетичну поведінку пружних ІП і, таким чином, є можливість порівняти наші дані з експериментальними перерізами з роботи [42]. У цій роботі дані приведені тільки для ДП, однак можна оцінити пружні ІП прямим інтегруванням ДП по кутах розсіювання (див. (3.2)-(3.3)). Оскільки ДП у праці [42] виміряно тільки в обмеженому інтервалі кутів $[20^\circ; 150^\circ]$, то для визначення перерізів при малих $[0^\circ; 20^\circ]$ та великих кутах $[150^\circ; 180^\circ]$, нами проведено екстраполяцію даних методом кубічних B -сплайнів, хоча це призводить до певних похибок обчислень, але дає можливість проінтегрувати ДП у повному інтервалі кутів розсіювання, подібно тому як ми розраховуємо ІП. Відносна похибка оцінки ІП з даних [42] складає $\sim 30\text{--}35\%$, вона є сумою відносних похибок експериментальних перерізів ($\sim 10\%$) і похибок екстраполяції та інтегрування. Оскільки ДП є немонотонними функціями кута розсіювання, та такими, що сильно змінюються, то похибки екстраполяції можуть досягти $20\text{--}25\%$.

На рис. 4.6 при енергіях 50–1000 еВ співставлені пружні ІП для $e^- + \text{Sb}_4$ розсіювання, отримані з роботи [42] за пропонованою вище процедурою, із нашими ІП для $e^- + \text{Sb}_n$ ($n = 1\text{--}4$) розсіювання. У цілому можна сказати, що спостерігається непогана узгодженість між розрахованими нами ІП та даними [42]. Найбільш суттєва різниця спостерігається при енергії 50 еВ, де переріз з праці [42] значно менше нашого ІП і практично співпадає з розрахованим перерізом розсіювання на атомі Sb . Також дещо нижче нашого перерізу для $e^- + \text{Sb}_4$ розсіювання проходить ІП з праці [42] при енергіях 100 та 1000 еВ – вони дуже близькі до отриманих нами перерізів для e^-

+ Sb₂ та e⁻ + Sb₃ розсіювання. Цікаво, що при інших енергіях є хороша узгодженість між теоретичними і експериментальними ІП для e⁻ + Sb₄ розсіювання.

Відмінності між теорією та експериментом при деяких енергіях можуть бути пояснені як різними експериментальними труднощами, так і не врахуванням ефектів поглинання в нашому RSEP наближенні (та у підході [41]). Як вже зазначалося раніше, врахування ефектів поглинання призводить до деякого зменшення величини перерізів розсіювання. Зауважимо, що дипольне збудження станів атома сурми відбувається при енергії ~3 еВ. Тому, починаючи вже з енергії 5 еВ можна провести розрахунки у наближенні RSEPA. Також можливим є зростання похибки виконаної нами екстраполяція ДП з роботи [42] тоді, коли на межі вимірних значень (області кутів ~20° та ~150°), хід перерізів раптом змінюється, тобто коли вони осцилюють.

З рис. 4.7.(а) видно, що величини інтегральних перерізів передачі імпульсу в e⁻ + Sb₂ розсіювання з [41] якісно і кількісно дуже добре корелюють із отриманими нами в наближенні МНА-ПД даними в інтервалі малих енергій зіткнень, від ~10 до ~20 еВ. Вони у цьому діапазоні монотонно спадають. Із подальшим ростом енергії, до 30 еВ, перерізи $\sigma_{\text{mom}}(E)$ в [41] далі спадають, а розраховані нами перерізи навпаки, починають зростати аж до енергій ~40 еВ. Тобто, наші перерізи $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ характеризуються одним мінімумом, при ~20 еВ, і одним максимумом при ~40 еВ. Вище цієї енергії перерізи поступово спадають.

Аналогічною є поведінка отриманих нами ІП в'язкості $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ (див. рис. 4.7.(б)). У цілому можна сказати, що порівняння наших перерізів передачі імпульсу із теоретичними даними [41] демонструє значно краще співпадіння, ніж у випадку пружних ІП (див. рис. 4.6), навіть при 30 еВ, де наші ІП $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ майже в 3 рази перевищують перерізи з роботи [41]. Поведінка і хід ІП $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ та $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$, розрахованих нами для пружних зіткнень електрона з різними молекулами сурми Sb_n, є однаковими у всьому інтервалі енергій, і якісно не залежать від кількості атомів молекули. Це можна пояснити особливостями наближення МНА-ПД.

Для отримання більшої кількості експериментальних даних, нами визначено ІП передачі імпульсу та в'язкості з експериментальних ДП [42]. Вони представлені на

рис. 4.7.(а) та 4.7.(б). Таким чином, порівнюємо наші перерізи $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ та $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ з експериментальними при більших енергіях (≥ 50 еВ). Для оцінки перерізів $\sigma_{\text{mom}}(E)$ та $\sigma_{\text{vis}}(E)$ з ДП [42], застосована описана вище процедура визначення пружних П. У випадку перерізів передачі імпульсу екстрапольовані ДП проінтегровані по всьому кутовому інтервалу з ваговою функцією $(1 - \cos \theta)$, а перерізи в'язкості – з функцією $\sin^2 \theta$ (див. формули (3.5)–(3.6)). Відносні похибки отриманих перерізів знову складають $\sim 30\text{--}35\%$.

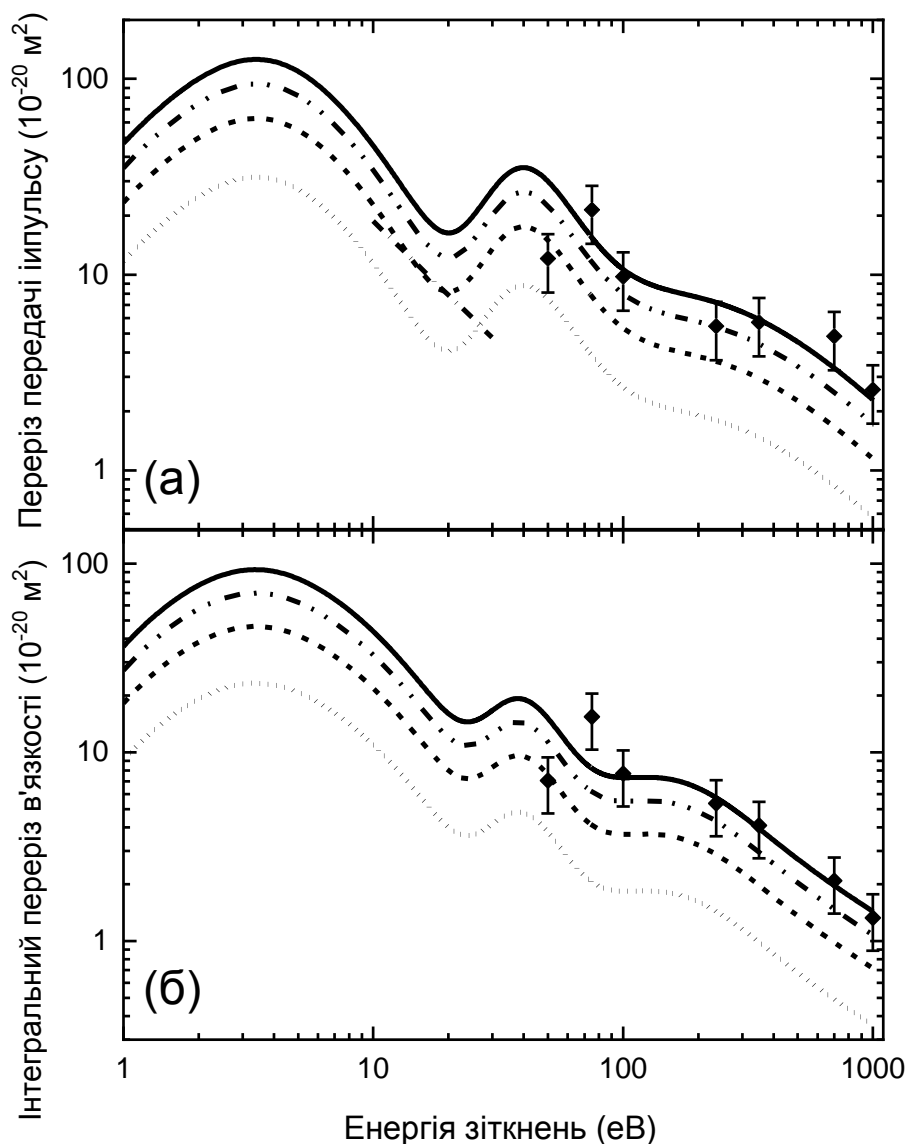


Рис. 4.7. Енергетична залежність інтегральних перерізів: (а) – передачі імпульсу $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$; та (б) – в'язкості $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ (в одиницях 10^{-20} м^2) при розсіюванні електрона на атомі та молекулах сурми Sb_n ($n = 1\text{--}4$). Позначення кривих аналогічне до рис. 4.6.

Видно, що розраховані нами $\sigma_{\text{mom}}(E)$ та $\sigma_{\text{vis}}(E)$ для $e^- + \text{Sb}_4$ розсіювання краще корелюють з експериментальними перерізами, ніж пружні ІІІ (див рис. 4.6 та 4.7.). Як бачимо з рис. 4.7.(а), починаючи з енергій 75 еВ для $\sigma_{\text{mom}}(E)$ та 100 еВ для $\sigma_{\text{vis}}(E)$ наші дані кількісно добре узгоджуються, в межах похибки, з вимірними перерізами [42]. Це показує успішність і надійність наближення МНА при середніх та високих енергіях зіткнень електрона з молекулами. Невелике відхилення в ІІІ при енергіях менше 75 еВ може бути спричинено, наприклад, неврахуванням у МНА підході ефектів поглинання, які, як відомо, занижують величину ІІІ. Так, при 50 еВ, враховуючи потенціал поглинання, в RSEPA наближенні, наші ІІІ $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ та $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ будуть більше наближені до відповідних експериментальних значень [42]. Однак, для енергії 75 еВ різниця між цими перерізами буде більшою. Також можливим у цьому випадку є зростання похибки виконаної нами екстраполяція ДП з роботи [42]. Це може бути завдяки тому, що поведінка перерізів $\sigma_{\text{el}}(E)$, $\sigma_{\text{mom}}(E)$ та $\sigma_{\text{vis}}(E)$ є однаковою при заданих енергіях зіткнень, але, як видно з рис. 4.5.(а)-(г), при 50 еВ теоретичні ДП вищі за експериментальні, а при 75 еВ навпаки – вони нижчі за них.

4.4. Розсіювання на молекулах сірки S_n ($n = 2-4$)

Атом сірки є сусіднім елементом атома фосфору у Періодичній Системі. Атоми сірки можуть утворювати ряд стабільних гомоядерних молекул, або, іншими словами, кластерів S_n ($n = 2-18$) [174, 177]. Вище у дисертаційній роботі вже детально розглянуто енергетичні параметри – енергії іонізації, дисоціації та появи – молекул сірки S_n ($n = 2-8$) (див. підрозділ 2.3). Цей підрозділ присвячено процесам пружних зіткнень електрона з невеликими гомоядерними молекулами S_2 , S_3 , S_4 у порівнянні з розсіюванням на атомі сірки.

На важливість досліджень молекул сірки вже частково було звернуто увагу у підрозділі 2.3. Молекули сірки мають найбільшу кількість алотропних модифікацій, які спостерігаються у всіх фазових станах. Сірка є елементом VIA групи Періодичної Системи, вона входить у склад біомолекул, з'являється у міжзоряному середовищі та у різних зоряних джерелах і тому подібне [23]. Наприклад, у атмосфері Ве-

нери молекули S_2 , S_3 та S_4 існують у стані термічної рівноваги [234]. Молекула тиозону S_3 є одною із алотропних модифікацій триатомної молекули сірки, і є важливою сполукою в петрології [31]. Її також реєстрували у газовій фазі у надзвукових молекулярних струменях та потоках, в різних міжзоряних та астрономічних джерелах. Вивчення молекули тиозону також мотивовано її аналогією з іншою важливою валентно-ізоелектронною молекулою, а саме озону O_3 . Невеликі молекули сірки є стабільними навіть при дуже високих температурах [31].

Процеси розсіювання електрона на молекулі S_3 розглянуто теоретично у роботі [31]. Інші подібні молекулярні мішені, S_2 та S_4 до цих пір не розглянуті в літературі. Інтегральні перерізи пружного розсіювання електрона на атомі сірки визначені теоретично у роботах [28, 29]. У праці [29] розрахунки проведені на базі теорії R -матриці в інтервалі енергій 0– ~ 50 еВ. У роботі [28], використовуючи багатоканальний метод ХФ обчислені перерізи при енергіях від нуля до ~ 27 еВ. У цій роботі також наведено ДП розсіювання для деяких, досить малих (< 13.6 еВ) енергій зіткнень. Слід звернути увагу також на роботу [30], де комплексно, експериментально і теоретично досліджуються триатомні молекули OCS та CS_2 у широкому інтервалі енергій (від 1.2 до 200 еВ). У цій роботі наведені також ДП розсіювання на атомі сірки для енергій зіткнень 3, 20 та 100 еВ, розраховані за методом комплексного ОП.

Експериментальні перерізи розсіювання, як для атома, так і для молекул сірки S_n ($n = 2-4$) відсутні. Виходячи з цього, порівнюємо наші результати із даними комплексних експериментальних та теоретичних досліджень, отриманими при вивченні процесів розсіювання електрона на таких сполуках, у яких визначальними є один або декілька атомів сірки. Огляд наявної літератури виявив декілька робіт з вивчення пружного розсіювання на молекулах CS_2 та H_2S . Для цих молекул найбільш характерним є вплив атомів сірки на молекулярну електронну густину, тому порівнюємо наші результати безпосередньо з ними. Тим самим, можна буде прослідкувати вплив атомів сірки на характеристики розсіювання як цими, CS_2 та H_2S , так і іншими молекулами, що містять атоми сірки.

У роботі [30], наприклад, як уже зазначено вище, експериментально і теоретично досліджена молекула дисульфиду вуглецю CS_2 . Перерізи розсіювання на цій мо-

лекулі комплексно вивчено у праці [235], але при більш високих енергіях (у діапазоні 30–500 еВ). Експериментально $e^- + \text{CS}_2$ розсіювання було вивчено у роботі [236], де визначено ДП та ІП при енергіях 0.3–5 еВ. Для цього ж розсіювання ДП виміряно при 135° у праці [237] для енергій 1–12 еВ, а у роботі [238] повні перерізи розсіювання були експериментально визначені у широкому інтервалі енергії – від 0.8 до 80 еВ. Теоретично $e^- + \text{CS}_2$ розсіювання досліджено у широкому інтервалі енергії електронів у роботах [239–242] – обчислені ДП та ІП, отримані у різних наближеннях. Так у роботі [239] для обчислень застосовується підхід багатоканального методу Швінгера (див. підрозділ 1.3.3), а у праці [242] метод комплексного ОП із молекулярними хвильовими функціями (див. підрозділ 1.3.3).

Експериментально, в інтервалі низьких енергій 1–30 еВ, виміряні ДП та ІП для $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання у [243]. Окрім теоретично розрахованих перерізів розсіювання електрона на молекулі сульфиду водню H_2S , у роботі [244] також наведені виміряні ДП та ІП при більших енергіях, від 100 до 500 еВ. Однак, ІП розсіювання для цієї молекули у широкому інтервалі енергій наведені ще в експериментальних роботах [245, 246]. Різноманітні теоретичні розрахунки проведені також для визначення ДП та ІП пружного $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання в області низьких та середніх енергій. Серед них варто відмітити роботи [247–250], а також роботу [244]. Зауважимо, що у роботі [250] теж застосовується багатоканальний метод Швінгера (див. також [41, 116, 118, 239]), а автори роботи [244] теоретично розглядають розсіювання на молекулі H_2S в рамках методу молекулярного комплексного ОП (див. також [242]).

Для вивчення поведінки пружних ДП та ІП потенціального розсіювання електрона молекулами сірки S_n ($n = 2-4$) в рамках МНА, нами знову застосовується метод дійсного ОП (див. також праці [59, 60, 233] та підрозділи 3.2–3.4 і 4.2–4.3). Всі складові ОП визначаються аналогічно опису, що наведено у підрозділах 3.4.1–3.4.4. Електронна густина атома сірки розрахована у наближенні ХФ та апроксимована аналітичними виразами з роботи [251] з урахуванням релятивістських ефектів. Усі ДП визначені у наближенні МНА, а всі ІП – у МНА-ПД (див. підрозділ 3.2).

Структурні характеристики молекул S_2 , S_3 та S_4 нами розраховані теоретичними методами комп'ютерної програми GAMESS-US [92]. Розрахунки детально описані у

підрозділі 2.3. Для обчислення перерізів розсіювання електрона на молекулах S_n ($n = 2-4$) використані структурні параметри, визначені на базі ТФГ, з обмінно-кореляційним функціоналом B3PW91 та базисним набором aug-cc-PVDZ. Розраховані нами рівноважні міжатомні відстані є такими (у a_0):

- у випадку молекули S_2 – $r_0 = 3.594$ (порівняйте з експериментальним $r_0 = 3.570$ [157] та теоретичним $r_0 = 3.655$ [174] значеннями);
- у випадку S_3 – $r_{12} = r_{13} = 3.630$, $r_{23} = 6.224$ (порівняйте з експериментальними $r_{12} = r_{13} = 3.590$ та теоретичними $r_{12} = r_{13} = 3.704$ [174] значеннями).
- у випадку S_4 – $r_{12} = r_{13} = r_{14} = 3.610$, $r_{23} = r_{24} = r_{34} = 6.253$.

Зауважимо, що у роботі [31] для головного C_{2v} ізомера молекули S_3 отримано значення $r_{12} = r_{13} = 3.597 a_0$, яке дуже близьке до розрахованої нами величини.

4.4.1. Диференціальні перерізи

Диференціальні перерізи розсіювання електрона на два-, три- та чотириатомних молекулах сірки в рамках наближення МНА нами були розраховані аналогічно випадку молекул фосфору у підрозділі 4.2.1 (див. [58, 59]), тобто застосовуючи формули (4.1)-(4.3) для гомоядерних молекул. На рис. 4.8 представлені розраховані кутові залежності ДП $d\sigma_{el}^{IAM} / d\Omega$ пружного розсіювання електрона на атомі та на молекулах сірки S_n ($n = 2-4$) для шести значень енергій зіткнення: 10, 15, 20, 30, 50 та 100 еВ. Ці ДП при відповідних енергіях порівнюємо із різними експериментальними [30, 235, 243, 244] та теоретичними даними [28, 30, 31, 239, 242, 244, 250] розсіювання на молекулах, що містять атом сірки.

Як бачимо з рис. 4.8, розраховані нами ДП розсіювання електрона на молекулах сірки структурно подібні, а з ростом кількості атомів зростають – по аналогії із раніше отриманою тенденцією при розсіюванні електрона на молекулах фосфору та сурми. Відносна різниця у ДП розсіювання, розрахованих нами у наближенні МНА для різних систем S_n ($n = 1-4$), є майже сталою і не залежить від енергії електрона, що налітає. Вона практично у всьому кутовому інтервалі є сталою і дає перевищення у 5–7 разів для різниці величин ДП для $e^- + S_4$ та $e^- + S$ розсіювання. Зрозуміло,

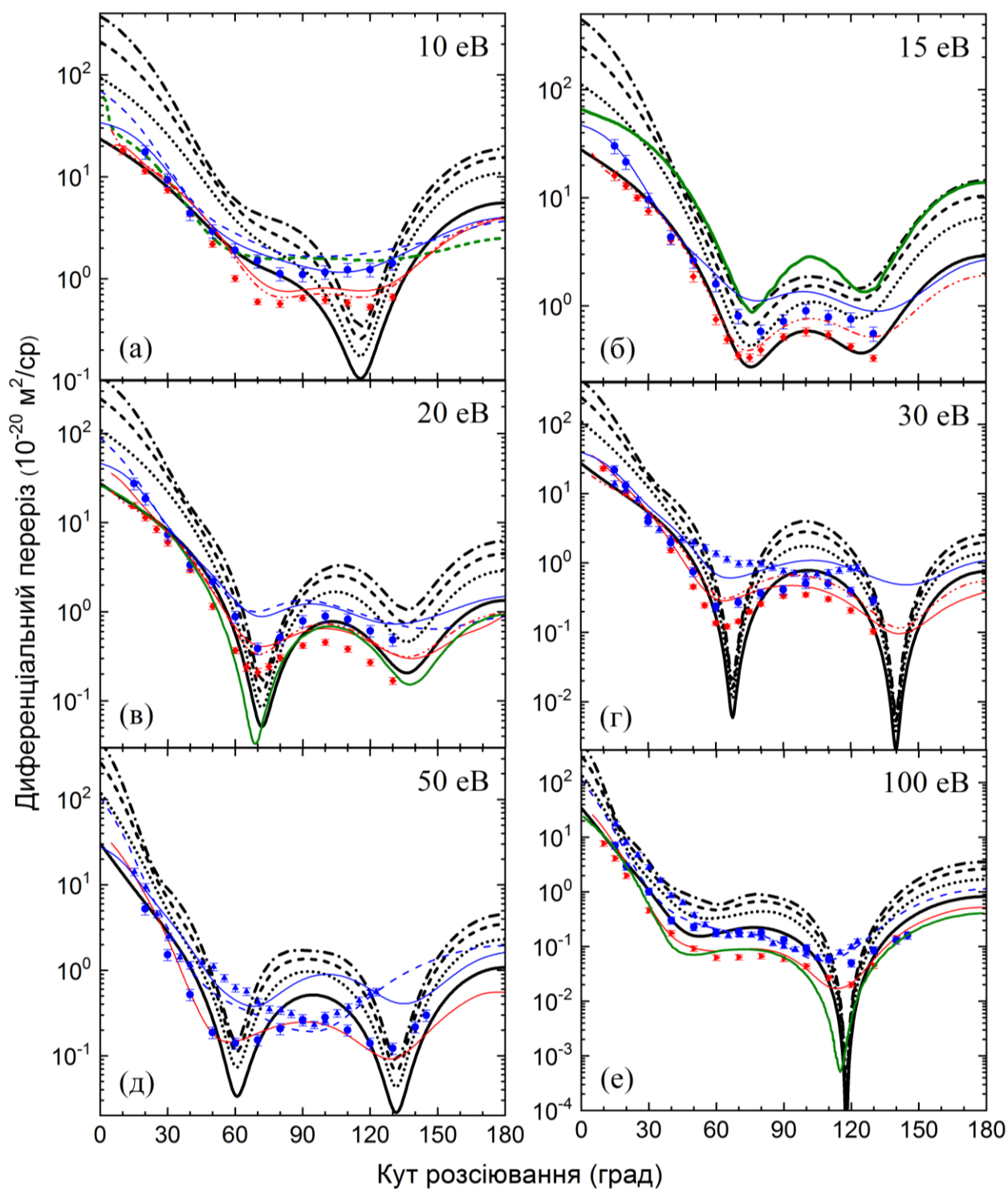


Рис. 4.8. Кутова залежність диференціальних перерізів (в одиницях $10^{-20} \text{ м}^2 \text{ ср}^{-1}$) пружного розсіювання електрона на атомі та молекулах сірки при енергіях зіткнень 10(а), 15(б), 20(в), 30(г), 50(д) та 100(е) еВ. Перерізи $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$, теорія RSEP (товсті чорні лінії): суцільна лінія – $e^- + \text{S}$; точкова лінія – $e^- + \text{S}_2$; коротко-пунктирна лінія – $e^- + \text{S}_3$ та пунктирна лінія з точкою – $e^- + \text{S}_4$ розсіювання. Теоретичні ДП – оливкова пунктирна лінія: $e^- + \text{S}_3$ [31]; оливкова суцільна лінія: $e^- + \text{S}$ (при 13.6 еВ) [28]; товста оливкова суцільна лінія: $e^- + \text{S}$ [30]; синя суцільна лінія: $e^- + \text{CS}_2$ [239]; червона суцільна лінія: $e^- + \text{H}_2\text{S}$ [244]; синя пунктирна лінія: $e^- + \text{CS}_2$ [242] та червона пунктирна лінія з двома точками: $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання [250]. Експериментальні ДП: ● – $e^- + \text{CS}_2$ [30]; ◆ – $e^- + \text{H}_2\text{S}$ [243]; ▲ – $e^- + \text{CS}_2$ [235] та ► – $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання [244].

розсіювання на чотириатомної молекулі характеризується більшим ДП. Така поведінка справедлива навіть при великих кутах розсіювання ($>160^\circ$) і, в більшості випадків, – також в області мінімумів. Єдиний кутовий інтервал, де є більша відносна різниця між перерізами $e^- + S_n$ ($n = 1-4$) розсіювання – це область малих кутів, від 0° до 20° . У цьому інтервалі різниці між ДП розсіювання на атомі та на молекулах сірки можуть досягати навіть два порядки. Можна сказати, що внесок інтерференційних членів у величину ДП є суттєвим тільки у цій області. Відмітимо, що поведінка ДП при малих кутах теж не залежить від енергії зіткнень та подібна як при низьких (10 еВ), так і при великих (100 еВ) енергіях. З рис. 4.8 також видно, що для розрахованих нами ДП, як правило, характерним є наявність двох мінімумів, тільки при 10 еВ спостерігається один мінімум. З ростом енергії положення першого мінімуму зміщується в область менших кутів, від $\sim 75^\circ$ (при 15 еВ) до $\sim 50^\circ$ (при 100 еВ). Положення другого мінімуму, в області більших кутів, теж змінюється. На відміну від першого мінімуму, положення другого спочатку зміщується в напрямку більших кутів, від $\sim 115^\circ$ до $\sim 140^\circ$ (при енергіях від 10 еВ до 30 еВ), а потім навпаки – у напрямку середніх кутів, і при 100 еВ знову розташовується в області $\sim 118^\circ$. Більш того, при енергії 30 еВ обидва мінімуми, а при 100 еВ тільки другий стає дуже вузьким.

Розраховані нами ДП якісно задовільно узгоджуються із різними теоретичними та експериментальними даними. Порівнюючи перерізи ми бачимо, що найбільша різниця спостерігається при 10 еВ. При цій енергії ДП з роботи [31] для $e^- + S_3$ розсіювання характеризується одним згладженим, дуже широким, мінімумом у інтервалі $[\sim 60^\circ; \sim 130^\circ]$, а розраховані нами ДП – достатньо вузьким мінімумом при $[\sim 100^\circ; \sim 130^\circ]$. Звернемо увагу на те, що ДП з [31] при малих ($<60^\circ$) співпадають з нашими ДП $d\sigma_{el}^{IAM} / d\Omega$ для розсіювання на атомі сірки. Для $e^- + S$ розсіювання, теоретичні ДП при 20 еВ з [30] добре узгоджуються із нашими ДП, як на якісному, так і на кількісному рівні. При 100 еВ ДП в [30] дещо менші за наші ДП в інтервалі кутів $[\sim 20^\circ; \sim 120^\circ]$, але структура та поведінка перерізів є подібною. Скоріш за все це наслідок того, що у роботі [30] застосовано комплексний ОП, тобто враховано ефекти поглинання. Для цього ж процесу ДП розсіювання, розраховані у роботі [28] при 13.606 еВ ($=1 R_y$), якісно добре узгоджуються із нашими ДП для розсіювання на мо-

лекулі S_4 при 15 еВ. Тобто, за величиною вони значно більші наших ДП для атома. Однак, якщо помножити дані роботи [28] на фактор $0.53^2=0.28003$, тобто перейти від одиниць ДП $a_0^2 / \text{ср}$ до $\text{м}^2/\text{ср}$ (внаслідок можливої помилки!?), то дані праці [28] будуть дуже добре узгоджені з нашим ДП.

Якщо порівнювати отримані нами ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$ із експериментальними даними [30, 235, 243, 244] для $e^- + \text{CS}_2$ та $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання, то спостерігається хороша якісна узгодженість з ними. При 10 еВ наші перерізи для $e^- + \text{S}$ розсіювання кількісно добре співпадають із експериментальними ДП [30, 243] для розсіювання на кути передньої півсфери $[0^\circ; \sim 90^\circ]$. При більших кутах експериментальні ДП проходять вище наших та не мають вираженого мінімуму.

При енергіях 15 та 20 еВ наші перерізи $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$ структурно дуже подібні до експериментальних даних. Так, розраховані нами ДП для атома сірки добре узгоджуються із ДП для $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання [243], а ДП для молекули S_2 – із даними для $e^- + \text{CS}_2$ розсіювання [30] – перерізи добре співпадають. Це вказує на задовільну практичну цінність нашого підходу при таких, достатньо низьких енергіях зіткнень.

При енергіях 30 та 50 еВ наші перерізи структурно теж подібні до експериментальних ДП, але кількісно добре узгоджуються з ними тільки для кутів до $50\text{--}60^\circ$. В області більших кутів, наші ДП проходять дещо нижче експериментальних перерізів і мають другий мінімум. За межами двох мінімумів розраховані нами ДП добре кількісно узгоджуються з експериментальними перерізами, а положення мінімумів у всіх цих перерізах співпадають. Вкажемо тут на деяку суперечливість експериментальних даних [30, 235] з $e^- + \text{CS}_2$ розсіювання. Кутова структура ДП [30] з двома мінімумами дуже подібна до наших та інших теоретичних [239, 244, 250] ДП, а у роботі [235] є тільки один широкий мінімум. Може це пов'язано з малою кутовою роздільною здатністю в [235] при цих енергіях.

При енергії 100 еВ всі наші ДП в області кутів $[\sim 115^\circ; \sim 140^\circ]$ характеризуються дуже гострим мінімумом, а ДП з $e^- + \text{S}$ розсіювання достатньо добре співпадають з експериментальними даними [30, 235] з $e^- + \text{CS}_2$ розсіювання. Більш того, для кутів до 50° наші ДП з $e^- + S_2$ розсіювання дуже добре співпадають з ДП [235]. Зауважи-

мо, що всі експериментальні перерізи дуже подібні та мають гладкий мінімум при 110° для $e^- + \text{CS}_2$ [30, 235] і 120° для $e^- + \text{H}_2\text{S}$ [244] розсіювання. Наші ДП з $e^- + \text{S}$ розсіювання менші за теоретичні ДП [30], але дуже подібні ним. Взагалі, при енергіях 50 та 100 еВ найближчими до експериментальних ДП є розраховані нами ДП розсіювання на атомі сірки, при цьому ДП розсіювання на молекулах S_n ($n = 2-4$) проходять дещо вище за них.

Розраховані нами ДП для $e^- + \text{S}_n$ ($n = 1-4$) розсіювання також якісно добре узгоджуються із різними теоретичними ДП для $e^- + \text{CS}_2$ [239, 242] та $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання [244, 250]. Кутова поведінка цих ДП та розрахованих нами теж подібна – позиції мінімумів та максимумів розташовуються у подібних кутових інтервалах. Однак, не все так однозначно добре при співставленні ДП [239, 242, 244, 250] з експериментальними даними. Є значні кількісні відмінності між ними порівняно з поведінкою наших ДП. Наприклад, ДП [239] для $e^- + \text{CS}_2$ розсіювання при енергіях 30–100 еВ в області двох мінімумів проходять значно вище всіх наших ДП, тому що мають гладку поведінку. Однак, при енергіях 10–20 еВ вони кількісно близькі до наших ДП в широкому інтервалі кутів для розсіювання на молекулах S_2 , S_3 та, навіть, S_4 . Слід відмітити, що при малих ($<60^\circ$) та великих ($>150^\circ$) кутах розсіювання при всіх енергіях ДП [239] близькі до наших ДП розсіювання на атомі сірки. Порівняння наших ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$ із іншими теоретичними для $e^- + \text{CS}_2$ розсіювання показує таку ж саму подібну поведінку.

Співставлення наших ДП із теоретичними [244, 250] для $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання, показує структурно подібну поведінку. При енергіях 15–30 еВ, наші ДП з $e^- + \text{S}$ розсіювання дуже близькі за величиною до цих перерізів практично у всьому кутовому діапазоні. Невелика кількісна різниця між ними є тільки в області мінімумів – де наші перерізи є достатньо глибокими, та в області великих кутів ($>150^\circ$). При енергіях 10 еВ та при 50–100 еВ є невеликий зсув положень мінімумів між нашими та теоретичними [244, 250] ДП. По абсолютній величині ці ДП також дещо відрізняються, але добре співпадають в області малих кутів ($<60^\circ$).

4.4.2. Інтегральні перерізи

На рис. 4.9 та 4.10 наведено енергетичну поведінку ІП – пружних $\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-AR}}(E)$, передачі імпульсу $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ та в'язкості $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ – розсіювання електрона на атомі та молекулах сірки S_n ($n = 2-4$), розрахованих в рамках наближення МНА-ПД (див. підрозділ 3.2). Як бачимо, якісна поведінка всіх перерізів подібна. Відносна різниця між ІП при всіх енергіях є сталою, аналогічно до випадків з молекулами фосфору та сурми (див. підрозділи 4.2–4.3), що притаманно наближенню МНА-ПД.

З рис 4.9 видно, що розраховані нами пружні ІП для $e^- + S_n$ ($n = 1-4$) розсіювання досить повільно, монотонно падають із ростом енергії. У цілому, вони дуже добре корелюють із різними експериментальними та теоретичними ІП для $e^- + \text{CS}_2$ та $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання.

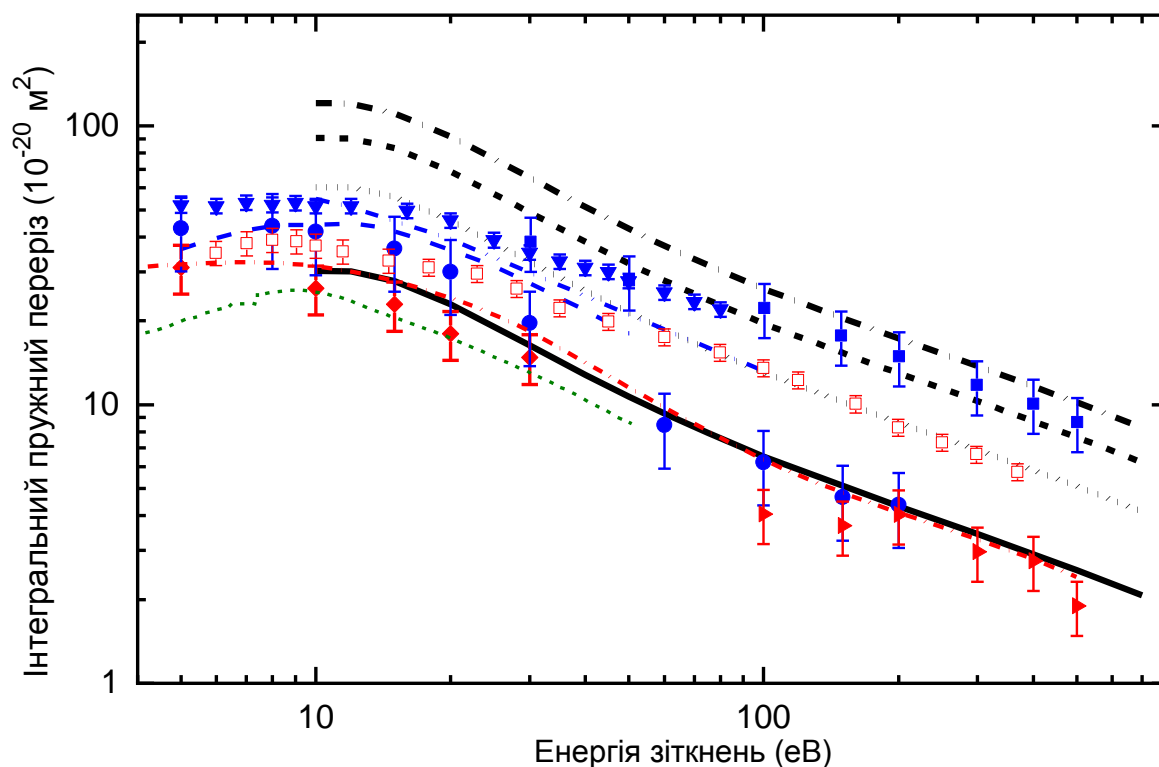


Рис. 4.9. Енергетична залежність інтегральних пружних перерізів (в одиницях 10^{-20} м^2) при розсіюванні електрона на атомі та молекулах сірки S_n ($n = 2-4$). Перерізи $\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-AR}}(E)$, теорія RSEP (товсті чорні лінії): суцільна лінія – $e^- + \text{S}$; точкова лінія – $e^- + \text{S}_2$; коротко-пунктирна лінія – $e^- + \text{S}_3$ та пунктирна лінія з точкою – $e^- + \text{S}_4$ розсіювання. Теоретичні $\sigma_{\text{el}}(E)$: оливкова коротко-пунктирна лінія – $e^- + \text{S}$ [29]; червона пунктирна лінія з точкою – $e^- + \text{H}_2\text{S}$ [244]; синя пунктирна лінія – $e^- + \text{CS}_2$ [239] та синя пунктирна лінія з двома точками – $e^- + \text{CS}_2$ розсіювання [242]. Експериментальні $\sigma_{\text{el}}(E)$: ● – $e^- + \text{CS}_2$ [30]; ▼ – $e^- + \text{CS}_2$ [238]; ■ – $e^- + \text{CS}_2$ [235]; □ – $e^- + \text{H}_2\text{S}$ [245]; ♦ – $e^- + \text{H}_2\text{S}$ [243] та ► – $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання [244].

Теоретичний ІП $e^- + S$ розсіювання, розрахований методом R -матриці у праці [29], проходить дещо нижче за розрахований нами ІП та їх поведінка подібна в інтервалі енергій зіткнень 10–50 еВ. Максимальна різниця між ними при 15 еВ, де наш $\sigma_{el}(E)$ становить $27.8 \times 10^{-20} \text{ м}^2$, а у роботі [29] отримано $20.5 \times 10^{-20} \text{ м}^2$. Дуже цікавим є добре співпадіння розрахованого нами перерізу $\sigma_{el}(E)$ для атома сірки з обчисленим у роботі [244] ІП для $e^- + H_2S$ розсіювання у всьому досить широкому – 10–500 еВ – інтервалу енергій зіткнень. Таке співпадіння підтверджує, що у повних перерізах зіткнень електрона з молекулами сульфіда водню визначальним є вплив атома сірки, а атоми водню слабо спотворюють її потенціальне поле.

Цікавим є також порівняння наших перерізів із різними теоретичними даними для $e^- + CS_2$ розсіювання. Як бачимо з рис. 4.9, близькі один до одного ІП з робіт [239, 242] проходять між розрахованими нами ІП для атома сірки та молекули S_2 . При низьких енергіях, до 20 еВ, наші ІП $\sigma_{el}^{IAM-AR}(E)$ для $e^- + S_2$ розсіювання в декілька разів більші за ці ІП. З ростом енергій зіткнень вони наближаються до нашого ІП. Вище 40 еВ переріз з праці [242] дуже добре співпадає із нашими даними. Це, можливо, спричинено тим, що при низькоенергетичному розсіюванні на молекулі CS_2 важливу роль відіграє відносно густа електронна хмара атома вуглецю. З ростом енергії зіткнень, швидкий електрон, що налітає в значній мірі взаємодіє з полем молекули, в якому домінують електронні хмари від крайніх атомів сірки, а поле атома вуглецю може бути екранованим.

Як бачимо, експериментальні ІП $\sigma_{el}(E)$ можуть сильно відрізнитися один від одного. Так, для $e^- + H_2S$ розсіювання, експериментальні дані з робіт [243] та [244] доповнюють один одного, у першій розглядають розсіювання при низьких (до 30 еВ), а у другій дана дещо немонотонна поведінка при високих (вище 100 еВ) енергіях зіткнень. Вони систематично, в інтервалі енергій 6–400 еВ, лежать нижче ІП [245]. Розрахований нами ІП для $e^- + S$ розсіювання дуже добре, в межах похибок, узгоджується із даними [243, 244], як при низьких, так і при високих енергіях. Зауважимо при цьому, що у інтервалі енергій, від 30 до 100 еВ, де немає даних, наші ІП можуть бути надійним передбачуваним результатом. Перерізи [245] для $e^- + H_2S$

розсіювання лежать значно вище за наші ІІ $e^- + S$ розсіювання, але добре співпадають із нашими ІІ $e^- + S_2$ розсіювання.

Експериментальні ІІ [30, 235, 238] для $e^- + CS_2$ розсіювання є більш цікавими. Їх величина у різних роботах суттєво відрізняється. Ця відмінність зростає із ростом енергії зіткнень, і особливо виражена при енергіях вище 100 еВ. В області низьких енергій, менше 30 еВ, експериментальні ІІ [30] та [238] розташовані між нашими ІІ для $e^- + S$ та $e^- + S_2$ розсіювання, як і у випадку інших теоретичних даних. Зауважимо, що ІІ [30] систематично менші за дані [238] при всіх енергіях до 200 еВ. До енергії 100 еВ ІІ [235], де вони близькі до ІІ [238], своїми верхніми та нижніми межами похибок охоплюють наші ІІ $e^- + S_2$ та $e^- + S_3$ розсіювання. Від енергії 100 еВ вони вже охоплюють наші ІІ для $e^- + S_3$ та $e^- + S_4$ розсіювання. Тобто, з ростом енергії, починаючи від 20 еВ, виміряні ІІ в [235, 238] добре корелюють із розрахованими нами перерізами для молекули S_2 , а потім досягають величини наших ІІ для $e^- + S_3$ розсіювання. Варто відмітити, що вище 100 еВ дані [235] навіть перевищують наші ІІ для $e^- + S_3$ розсіювання і проходять між ними та нашими ІІ для $e^- + S_4$ розсіювання. Інтегральні перерізи [30] із ростом енергії зіткнень стрімко зменшуються починаючи вже з ~ 15 еВ. Вище 60 еВ вони кількісно співпадають із нашими ІІ $\sigma_{el}^{IAM-AR}(E)$ для розсіювання на атомі сірки. Цікаво, що наші ІІ для $e^- + S_2$ розсіювання проходять саме між цими останніми, та більш великими перерізами [235, 238].

Слід також звернути увагу на те, що у роботах [238, 245] вимірюється загальна інтенсивність розсіяних електронів – так званий повний переріз розсіювання – у якому визначальними є також перерізи іонізації та інших непружних ефектів. Може це є причиною завеликих значень ІІ пружного розсіювання, отриманих у цій роботі.

З рис. 4.10 видно, що розраховані нами перерізи передачі імпульсу та в'язкості при розсіюванні електрона на атомі та молекулах сірки, ведуть себе аналогічно пружним ІІ – монотонно падають з ростом енергії. Поведінка перерізів $\sigma_{mom}^{IAM-AR}(E)$ та $\sigma_{vis}^{IAM-AR}(E)$ дуже подібна до поведінки пружних ІІ, але вони значно швидше падають із ростом енергії зіткнень. Так, якщо пружні ІІ з ростом енергії від 10 еВ до 700 еВ зменшуються приблизно на порядок, то ІІ передачі імпульсу та в'язкості змен-

шуються на два порядки. З рис. 4.10.(а) бачимо, що перерізи $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ дещо більше ніж на порядок змінюються у інтервалі енергії від 10 еВ до 200 еВ. Для перерізів в'язкості немає експериментальних та теоретичних даних.

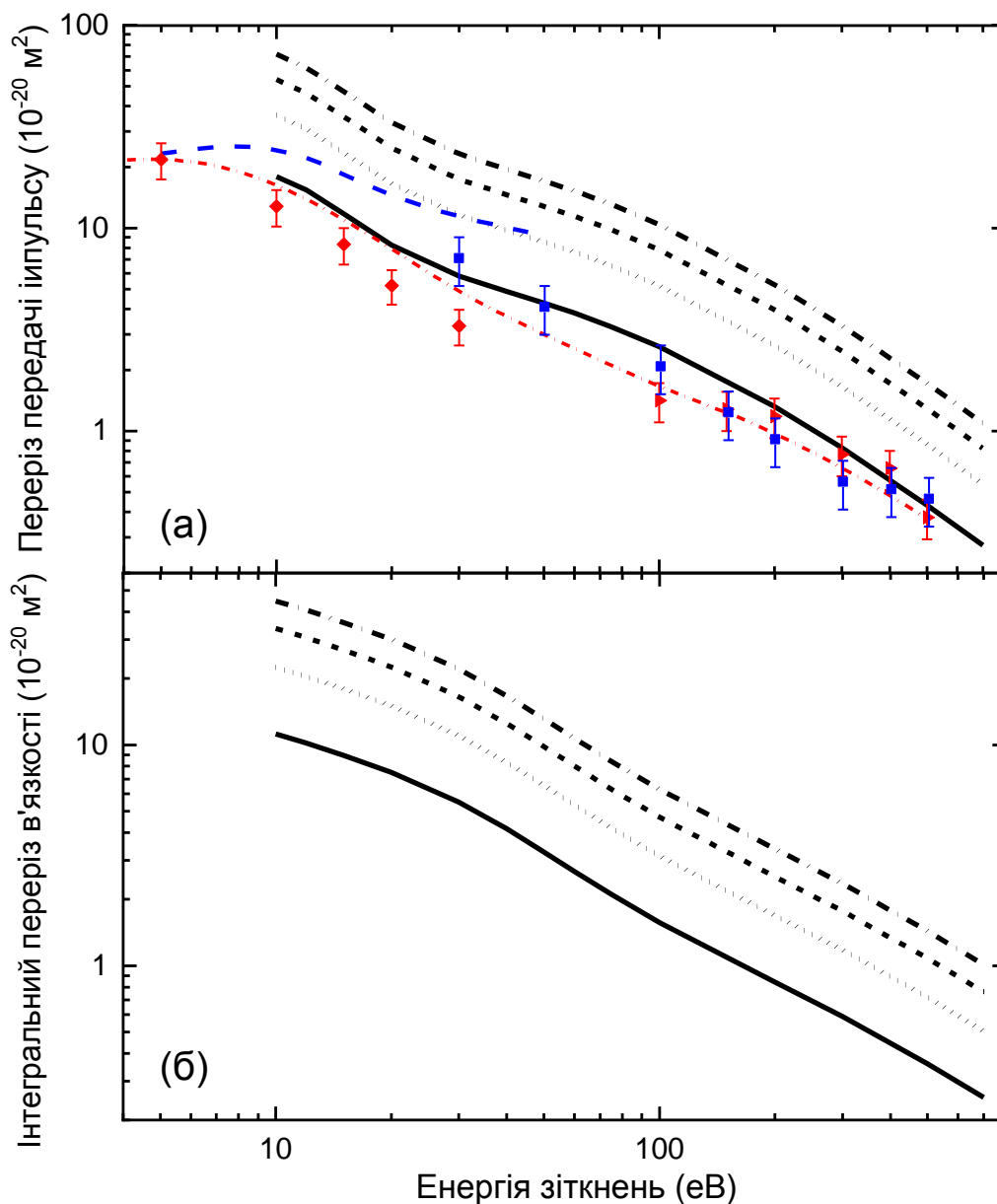


Рис. 4.10. Енергетична залежність інтегральних перерізів: (а) – передачі імпульсу $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$; та (б) – в'язкості $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ (в одиницях 10^{-20} м^2) при розсіюванні електрона на атомі та молекулах сірки S_n ($n = 2-4$). Позначення кривих аналогічне до рис. 4.9. На (а) наші перерізи $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ порівнюємо з даними [235, 239, 243, 244].

Отримані нами ІІ передачі імпульсу при розсіюванні електрона на атомі та молекулах сірки порівнюємо із експериментальними та теоретичними перерізами. У роботі [29] немає розрахованих перерізів передачі імпульсу у випадку атома сірки,

тому наші ІП $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ співставляємо із відповідними ІП для $e^- + \text{CS}_2$ [235, 239] та $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання [243, 244]. З рис. 4.10.(а) видно хороша узгодженість між нашими ІП для $e^- + \text{S}$ розсіювання та обчисленими у праці [244] для розсіювання на молекулі H_2S при малих та великих енергіях. В інтервалі середніх енергій, від ~ 30 до ~ 300 еВ ІП [244] проходять дещо нижче наших перерізів. Результати [239], що характеризують розсіювання на молекулі CS_2 , близькі до наших ІП з $e^- + \text{S}_2$ розсіювання – подібно випадку пружних ІП. При малих енергіях вони проходять між нашими перерізами $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ для $e^- + \text{S}$ та $e^- + \text{S}_2$ процесів, а з ростом енергії швидко наближаються до наших ІП для $e^- + \text{S}_2$ розсіювання.

Експериментальні ІП передачі імпульсу для $e^- + \text{CS}_2$ розсіювання [235] в межах похибки добре співпадають з нашими ІП $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ для $e^- + \text{S}$ процесів при всіх енергіях від 30 до 500 еВ. При енергіях 100–500 еВ ці дані близькі до експериментальних ІП [244] з $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання, з врахуванням меж похибок. Експериментальні ІП для $e^- + \text{H}_2\text{S}$ розсіювання [243] при всіх енергіях електрона, що налітає, від 5 до 30 еВ, проходять дещо нижче розрахованих нами $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ з $e^- + \text{S}$ розсіювання та нижче за теоретичні ІП [244]. Можливо, що достатньо великі межі похибок в експериментальних інтегральних перерізах передачі імпульсу [235, 243, 244] спричинені процедурою екстраполяції їх ДП при малих ($<20^\circ$) та великих кутах ($>160^\circ$). Врахування ефектів поглинання, у RSEPA наближенні, може призвести до певного зменшення величини ІП передачі імпульсу.

4.5. Висновки до розділу 4

1. Розраховано диференціальні та інтегральні – пружні, передачі імпульсу, в'язкості – перерізи процесу потенціального розсіювання електрона на гомоядерних молекулах фосфору P_n , сурми Sb_n та сірки S_n ($n = 2-4$) в рамках моделі незалежних атомів з використанням метода безпараметричного дійсного оптичного потенціала у широкому інтервалі енергій зіткнень. Перерізи розсіювання на молекулах більші за величиною від атомних.

2. Досліджено характеристики розсіювання на молекулах фосфору у двох наближеннях моделі незалежних атомів – МНА та МНА-ПД – для малих енергій, до 30 еВ. Це дозволяє зробити висновок, що для обчислення диференціальних перерізів розсіювання електрона більш адекватним є наближення МНА, а для розрахунку інтегральних перерізів – наближення МНА-ПД. Розраховані перерізи розсіювання на молекулі P_2 добре узгоджуються із наявними літературними даними.

3. Теоретично вивчено поведінку перерізів розсіювання електрона молекулами сурми та сірки у широкому діапазоні енергій зіткнень – від декількох до сотень електронвольт. Кутова поведінка диференціальних та енергетична поведінка інтегральних перерізів розсіювання в цілому добре, починаючи з певних енергій, узгоджується із експериментальними та теоретичними даними.

Найбільші відмінності для диференціальних перерізів є в області мінімумів, де наші перерізи характеризуються глибокими, а не гладкими мінімумами. Кутові положення мінімумів і максимумів добре узгоджуються із іншими даними.

Поведінка розрахованих інтегральних перерізів розсіювання подібна наявним у літературі виміряним та теоретичним і дещо перевищують їх за величиною. Добра узгодженість між розрахованими та іншими теоретичними і експериментальними інтегральними перерізами є при енергіях вище 100 еВ. Це пояснено особливостями даного підходу – моделі незалежних атомів.

4. Показано, що розглянуті наближення моделі незалежних атомів можуть бути успішно застосовані для систематичного теоретичного вивчення характеристик розсіювання електрона на легких та важких гомоядерних молекулах у широкому діапазоні енергій зіткнення.

5. Врахування ефектів поглинання впливає у більшій мірі на величину та у меншій мірі на поведінку перерізів розсіювання електрона молекулами. Нагально важливим є подальший розвиток опису потенціального розсіювання на базі оптичного потенціалу взаємодії електрона з молекулярною мішенню в цілому.

РОЗДІЛ 5

ПОТЕНЦІАЛЬНЕ РОЗСИЮВАННЯ ЕЛЕКТРОНА НА ГЕТЕРОАТОМНИХ МОЛЕКУЛАХ

5.1. Вступ до розділу 5

Вище ми звертали увагу на важливість досліджень розсіювання електрона молекулярними мішенями, особливо у області низьких енергій (див. також роботи [6, 7, 57–60, 123, 232, 252, 253]). У попередньому розділі, наприклад, було розглянуто перерізи пружного розсіювання електрона гомоядерними молекулами фосфору, сурми та сірки у широкому інтервалі енергії зіткнень.

Однак, у природі більшість сполук складаються із різнойменних атомів, тобто вони є гетероатомними (або гетероядерними) молекулами. Гази гетероатомних молекул широко застосовуються у різних галузях техніки, тому дослідження розсіювання ними електронів є вкрай важливими [7, 232]). Це стосується як запровадження все більш точних експериментальних методів досліджень зіткнень, так і розвитку теоретичних підходів опису процесів розсіювання. Існує ряд таких гетероатомних молекул (в більшості випадків це радикали), які є важливими, наприклад, у плазмових процесах, але з них важко отримати стабільну газову мішень для експериментальних досліджень. Для цих систем єдиним залишається теоретичний опис взаємодії з налітаючим електроном. Це потребує інформації про точність тих чи інших теоретичних наближень, що використовуються при описі розсіювання гетероядерними молекулярними системами, особливо при малих енергіях зіткнень.

У даному розділі наведено розраховані перерізи потенціального розсіювання електрона на гетероатомних молекулах: CF_n ($n = 1-4$) та SF_m ($m = 1-6$). Ми застосували підхід МНА на базі метода ОП опису взаємодії електрона з атомами молекули [4, 59, 60, 201] (див. також розділи 3–4). Усі обчислення проведено у двох наближеннях підходу незалежних атомів: МНА та МНА-ПД (див. підрозділи 1.3.5, 3.2 та розділ 4). Як правило, для розрахунку ДП було застосовано наближення МНА – фо-

формула (3.1) з інтерференційними членами, а ІІ ми розраховували, як просту суму перерізів розсіювання на окремих атомах молекули-мішені – МНА-ІІД-наближення.

5.2. Розсіювання на молекулах CF_n ($n = 1-4$)

Характеристики розсіювання електронів молекулою флуорометану CF_4 та її радикалами мають широке застосування у низькотемпературній фізиці плазми, у газових лазерах, у дослідженнях атмосферних явищ, екології та у плазмовій промисловості при обробці напівпровідникових матеріалів [43–46]. Велика кількість експериментальних та особливо теоретичних робіт з дослідження розсіювання електронів на радикалах фторвуглеців свідчить про значний попит на такі дані. У фізиці плазми, наприклад, молекули флуорометану дисоціюють на радикали CF_n ($n = 1-3$) [43, 47].

Більш складні молекули C_2F_6 , C_3F_8 та $c-C_4F_8$ також широко використовуються у газовій електроніці (наприклад у низькотемпературній фізиці розряду) [43, 46, 47]. Властивості їх сполук CF_nX_{4-n} з атомами водню ($X = H$) та галогенами ($X = Cl, Br, I$), з $n = 0-4$, також ретельно вивчають з метою широкого використання. Наприклад, CF_3H є важливим газом для травлення SiO_2 , а хлорофторвуглеці знаходять широке технічне застосування. Вивчення особливостей розсіювання електрона на молекулах CF_n та CF_nX_{4-n} дає важливі дані про перерізи відповідних процесів. Більш того, інформація про структурні властивості та характеристики розсіювання на вказаних молекулах також є дуже цінною для використання при аналізі даних для подібних їм молекул, де атом вуглецю заміщений атомами Si або Ge (див. огляд [43]).

Поведінку перерізів пружного розсіювання електрона молекулою флуорометану CF_4 експериментально вивчали уже з кінця 80-х – початку 90-х р.р. 20 ст. [17, 48, 49], а також у 21 ст. [50]. Перші виміри ДП та ІІ $e^- + CF_4$ розсіювання проведені в області середніх енергій електрона, що налітає від 75 еВ до 700 еВ [17]. У подальших експериментах була досліджена поведінка ДП та ІІ при низьких енергіях зіткнень – від 0.3 до 20 еВ [48] та від 1.5 до 100 еВ [49]. При відповідних енергіях ДП [49] добре узгоджуються із даними [17, 48]. У областях малих та великих кутів, де експериментальні дані відсутні, для визначення пружних та передачі імпульсу ІІ зазвичай застосовують різні методи екстраполяції. Тому, наприклад, у згаданих ро-

ботах III пружного $e^- + \text{CF}_4$ розсіювання дещо відрізняються. В огляді [254] наведено усереднені експериментальні та теоретичні дані з III та дано рекомендовані значення для перерізів розсіювання на CF_4 у широкому інтервалі енергій. Також, у [254] наведено усереднені та рекомендовані експериментальні дані з повних перерізів $e^- + \text{CF}_4$ розсіювання, тобто з врахуванням непружних ефектів (збудження, іонізації). Перерізи дані у широкому інтервалі енергій зіткнень – 0.003–4000 еВ.

Експериментальні перерізи розсіювання електрона на радикалі CF_3 були вперше визначені тільки недавно [45, 46]. У цих роботах III має значну величину при енергіях менше 20 еВ, що непритаманне розсіюванню на інших радикалах. Для теоретичних оцінок у працях [45, 46] було використано наближення МНА з поправкою на міжатомне екранування (див. метод IAM-SCAR у підрозділі 1.3.5). Також, у цих роботах були використані теоретичні результати, отримані багатоканальним методом Швінгера [255] та у R -матричному підході [51] (див. підрозділи 1.3.2–1.3.3). Отримані в [45, 46] експериментальні ДП при енергіях зіткнень від 7 до 20 еВ значно, майже у 10 разів при 7 еВ, перевищують наведені там результати різних теоретичних наближень. Виміряні III при енергіях електронів менше 25 еВ, також значно більші за теоретичні значення. Найбільше перевищення III, приблизно у 7 разів, є при найменшій енергії 7 еВ. Вказане перевищення експериментальних перерізів над теоретичними зменшується з ростом енергії.

Експериментальне дослідження пружного розсіювання електрона на радикалі CF_2 почалося раніше ніж на CF_3 [44, 47]. У цих роботах ДП та III розсіювання були виміряні у досить вузькому низькоенергетичному інтервалі (від 2 до 50 еВ), і добре узгоджуються з результатами наведених у роботах [44, 47] розрахунків за багатоканальним методом Швінгера у SE та SEP наближеннях. Вони також добре узгоджуються з результатами розрахунків методом R -матриці [51], проведеними до енергії 10 еВ. Розсіювання електрона на простому радикалі CF до теперішнього часу вивчено тільки теоретично на базі метода R -матриці [51] у інтервалі низьких, до 10 еВ, енергій та варіаційно-ітеративним методом Швінгера [52] для енергій 1–500 еВ.

Як видно, розсіювання електронів на молекулі CF_4 та на її радикалах вивчалось у різних теоретичних підходах. Слід зауважити, що експериментальна робота з та-

кими елементами як вуглець і фтор дуже ускладнена, внаслідок їх великої реактивної здатності. Але різні сполуки, які містять ці атоми, є відносно хімічно пасивними, і успішний вимір характеристик розсіювання ними електронів стає можливим. Таким чином, які-небудь теоретичні парціальні фазові зсуви, амплітуди та перерізи розсіювання електрона на цих атомах, наприклад з робіт [256, 257], дозволяють їх застосування для оцінки або обчислення характеристик розсіювання електронів на молекулах, що містять атоми С і F.

Нами у двох наближеннях підходу незалежних атомів – МНА та МНА-ПД – теоретично досліджено потенціальне розсіювання електрона на молекулі CF_4 та її радикалах CF_n ($n = 1-3$) (див. [60, 258–261]). При цьому використано амплітуди розсіювання на атомах вуглецю та фтору, які знайдено у методі ОП. Розраховані перерізи $e^- + \text{CF}_n$ ($n = 1-4$) розсіювання ми порівнюємо з експериментальними даними [44–50]. У випадку $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання, ми також проводимо порівняння з даними розсіювання на молекулі CF_3H [50, 262, 263]. Тобто вважаємо, що додатковий атом водню з електроном у s -стані, на відміну від атомів галогенів Cl, Br, I, хімічно сильно не впливає на просторову та електронну структуру радикала CF_3 . Про це також свідчать експериментальні дані [50, 262, 263].

Таблиця 5.1.

Міжатомні відстані у молекулах та радикалах CF_n ($n = 1-4$).

Молекула/ радикал	Тип зв'язку	Розраховані дані r_{nm} (a_0)	Літературні дані r_{nm} (a_0)	
			Експеримент	Теорія [152]
CF	C-F	2.470	2.403 [156]	2.421
CF ₂	C-F	2.509	2.451 [264]	2.442
	F-F	3.954	3.886 [264]	3.870
CF ₃	C-F	2.526	2.491 [153]	2.489
	F-F	4.167	4.099 [153]	4.110
CF ₄	C-F	2.527	2.485 [153]	2.493
	F-F	4.125	4.058 [153]	4.071

Структурні характеристики молекул CF_n ($n = 1-4$) розраховані нами теоретичними методами програми GAMESS-US [92]. Вони визначені на основі теорії CCSD(T) у базисному наборі aug-cc-PVDZ (див. підрозділ 1.2.5). Розраховані для

опису $e^- + \text{CF}_n$ ($n = 1-4$) розсіювання рівноважні міжатомні відстані наведені у табл. 5.1. З роботи [152] вибрано ті дані, які обчислені за найточнішими методами.

5.2.1. Диференціальні перерізи

При розсіюванні на гетероатомних молекулах CF_n ($n = 1-4$) для ДП не можна застосовувати спрощені формули (4.1)-(4.3) підходу МНА з підрозділу 4.2.1 – вирази стають значно складнішими. Для знаходження фазових зсувів розсіювання електрона на окремих атомах молекул CF_n ми використовуємо дійсний ОП (див. підрозділ 3.3) – незалежний від емпіричних параметрів (RSEP наближення, див. підрозділ 3.4).

На рис. 5.1 представлені розраховані нами у двох наближеннях підходу незалежних атомів – МНА та МНА-ПД – кутові залежності ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$ та $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-AR}} / d\Omega$ пружного розсіювання електрона на фторвуглецях CF_4 та CF_3 для енергій: 7, 10, 15, 20, 30 та 50 еВ (див. [60, 258, 260, 261]). Перерізи ми порівнюємо із експериментальними результатами [46, 49] та з [50, 263] для $e^- + \text{CF}_3\text{H}$.

Експериментальні ДП для $e^- + \text{CF}_3\text{H}$ розсіювання [50] дуже близькі до ДП [49] для $e^- + \text{CF}_4$ починаючи з кута 40° (для 7 еВ) та значно менші за ДП [46] до енергій 20 еВ (див. також ДП [263]). Наші ДП з $e^- + \text{CF}_3$ та $e^- + \text{CF}_4$ розсіювання близькі до ДП [50, 263] при енергії 10 еВ у інтервалі кутів $90-180^\circ$ та при 50 еВ – у $10-180^\circ$.

На рис. 5.2 представлені розраховані нами у наближенні МНА ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$ пружного розсіювання електрона на радикалах CF та CF_2 для енергій зіткнень 5, 10, 15, 20, 30 та 40 еВ у порівнянні з нашими даними для $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання. Ці перерізи ми теж порівнюємо із експериментальними [45–47] та теоретичними [52] ДП для $e^- + \text{CF}$ розсіювання. Останні ДП розраховані для енергій 5, 10, 15, 20 та 30 еВ, мають гладку кутову поведінку з широким мінімумом, положення якого з ростом енергії зміщується від $\sim 120^\circ$ до $\sim 80^\circ$. Ці ДП за величиною менші за наші, але з ростом енергії вони зближуються. При 5 еВ поведінка наших ДП тільки якісно співпадає з ДП [52]. Для всіх енергій ці перерізи наближені до ДП [47] для процесу $e^- + \text{CF}_2$.

З нашого досвіду використання наближень МНА та МНА-ПД важливо зауважити таке. Застосування для розрахунків ДП наближення МНА-ПД, яке задовольняє

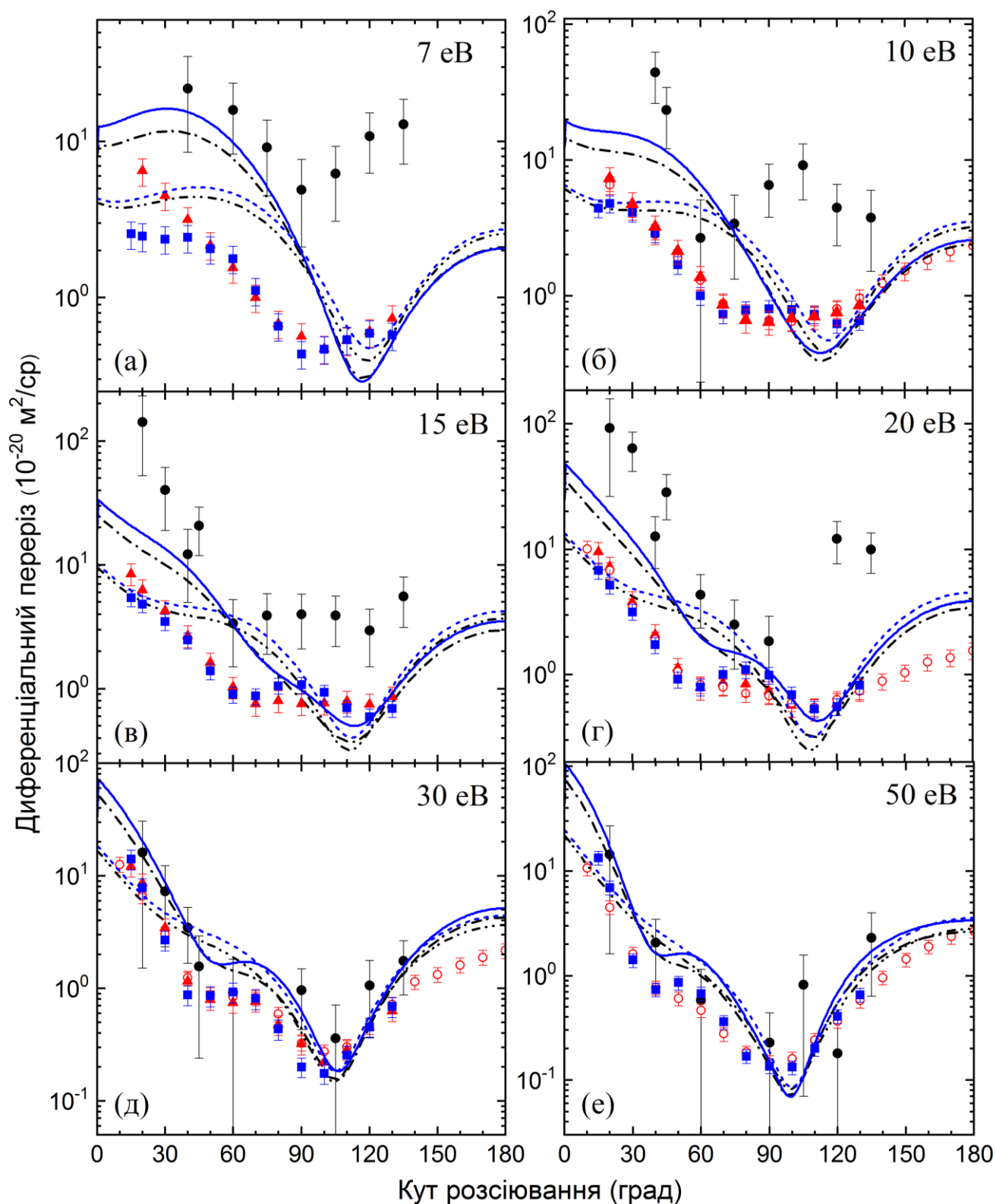


Рис. 5.1. Кутова залежність диференціальних перерізів (в одиницях $10^{-20} \text{ м}^2 \text{ ср}^{-1}$) пружного розсіювання електрона на молекулі CF_4 та радикалі CF_3 при енергіях зіткнень 7(а), 10(б), 15(в), 20(г), 30(д) та 50(е) еВ. Наближення RSEP для $e^- + \text{CF}_4$: синя суцільна лінія – $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}/d\Omega$; синя пунктирна лінія – $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-AR}}/d\Omega$; для $e^- + \text{CF}_3$: чорна пунктирна лінія з точкою – $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}}/d\Omega$; чорна пунктирна лінія з 2-ма точками – $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-AR}}/d\Omega$. Експериментальні ДП: ■ – $e^- + \text{CF}_4$ [49]; ● – $e^- + \text{CF}_3$ [45, 46]; $e^- + \text{CF}_3\text{H}$: ▲ – [50], ○ – [263].

оптичній теоремі для ІІ, призводить до сильного зменшення величини ДП у діапазоні малих кутів, порівняно з результатами наближення МНА. Так, при енергії зіткнення 7 еВ інтервал таких кутів буде (0° – 90°), а при 50 еВ – (0° – 30°) (див. рис. 5.2 для $e^- + \text{CF}_4$). Більш того, саме використання МНА наближення дає кутову структуру ДП, що є нетривіальним проявом ролі інтерференційних членів, які визначають поведінку ДП (див. підрозділ 3.2). Це добре видно з рис. 5.1, де при всіх енергіях зіткнення ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$ суттєво перевищують ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-AR}} / d\Omega$ у інтервалах кутів розсіювання передньої півсфери. Найбільша ширина цього інтервалу, до 90° , при малій енергії 7 еВ, найменша – до 30° – при 50 еВ. Тобто, з ростом енергій зіткнень ДП цих двох наближень стають все більш подібними. Починаючи з енергій 20 еВ на ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$ з'являється немонотонна кутова поведінка, зобов'язана формуванню додаткового мінімуму.

Кутова поведінка розрахованих ДП розсіювання на вказаних молекулах в цілому є подібною – для всіх енергій це криві з одним мінімумом. Величина ДП поступово збільшується з ростом кількості атомів фтору. Поведінка ДП навіть на радикалі CF та молекулі CF_4 в цілому є подібною при енергіях менше 20 еВ. При більших енергіях, немонотонна поведінка ДП на лівому краї мінімуму спочатку з'являється та стає все більш виразною для молекул з більшим числом атомів фтору.

Метод *R*-матриці було застосовано до розрахунків ДП для $e^- + \text{CF}_x$ ($x = 1-3$) розсіювання при енергіях менше 10 еВ у роботі [51] (див. також посилання там). Для розрахунків у внутрішній області автори використовували розклад сильного зв'язку на основі молекулярних хвильових функцій. У зовнішній області розсіювання вони описували зв'язаними рівняннями одноцентрового наближення. Перерізи при малих кутах мають великі значення. Наприклад, для $e^- + \text{CF}$ процесу при 7.5 еВ та 10° ДП рівний $40.6 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{ср}$. В області кутів від 45° до $\sim 130^\circ$ розрахунки ДП [51] при енергії 7.5 еВ показують структуру – 3 мінімуми та 2 невеликі максимуми $\sim 0.5 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{ср}$ та $0.4 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{ср}$. Зауважимо, що наш підхід при таких малих енергіях не дає змоги правильно кількісно описувати кутову поведінку ДП.

5 та 7 еВ. Теоретичні ДП розсіювання на CF_n ($n = 1-4$) в наближенні МНА подібні. Основна різниця між ними спостерігається при кутах розсіювання до 70° . У цій області бачимо тільки слабку якісну подібність між теоретичною та експериментальною кутовою поведінкою. До кутів $\sim 100^\circ$ наші теоретичні ДП для $e^- + \text{CF}_4$ перевищують експериментальні ДП [49] (з мінімумом при 90°). У мінімумі, де ДП процесів $e^- + \text{CF}_3$ та $e^- + \text{CF}_4$ дуже подібні, експеримент [49] перевищує теорію. Теоретичні ДП процесів $e^- + \text{CF}_3$ та $e^- + \text{CF}_2$ розсіювання дуже подібні та майже співпадають, починаючи від кутів 90° до 180° . Перерізи $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання при 5 та 7 еВ за величиною менші ДП [45, 46] та близькі до нижніх меж похибок при кутах від 40° до 90° . Теоретичні ДП процесу $e^- + \text{CF}_2$ при енергії 5 еВ значно перевищують експериментальні дані [47], наближаючись до них при кутах поблизу мінімуму $100-120^\circ$.

10 еВ. Основна різниця між розрахованими ДП для розсіювання на CF_n знову є від початкових кутів до 70° . Перерізи стають близькими, починаючи з кутів 120° до 180° . Спостерігаємо тільки слабку якісну подібність між нашими ДП для CF_4 та експериментальними даними [49]. Для $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання наш ДП близький до ДП [45, 46] від кутів 40° до 75° . При цій енергії експериментальний ДП має структуру – мінімум при 60° та максимум при 115° , яка не описується теоретичними методами з [45, 46]. Наш ДП для $e^- + \text{CF}_2$ за кутовою поведінкою стає більш подібним якісно до ДП [47], перевищуючи їх до кутів 90° та співпадаючи поблизу мінімуму при $\sim 115^\circ$.

15 еВ. Кутова поведінка ДП $e^- + \text{CF}_4$ процесу у мінімумі вже має більш складну форму – видно формування ще одного мінімуму між кутами 60° та 90° , який спостережено у [49]. Вище 80° наш ДП хорошо описує експериментальні дані [49]. Наші ДП $e^- + \text{CF}_3$ та $e^- + \text{CF}_2$ процесів подібні та співпадають, починаючи від кутів 125° до 180° . Розрахований ДП $e^- + \text{CF}_2$ процесу дещо перевищує експериментальні дані [47] при кутах $40^\circ-60^\circ$ та близький до них в інтервалі $90^\circ-135^\circ$. Наш ДП $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання близький до нижніх меж похибок експериментальних перерізів [45, 46] при кутах від 30° до 70° . Експериментальний переріз тут має монотонну кутову поведінку – майже сталі значення ($\sim 4 \times 10^{-20}$ м²/ср) від кутів 60° до 135° , яка не описується теоретичними методами [45, 46].

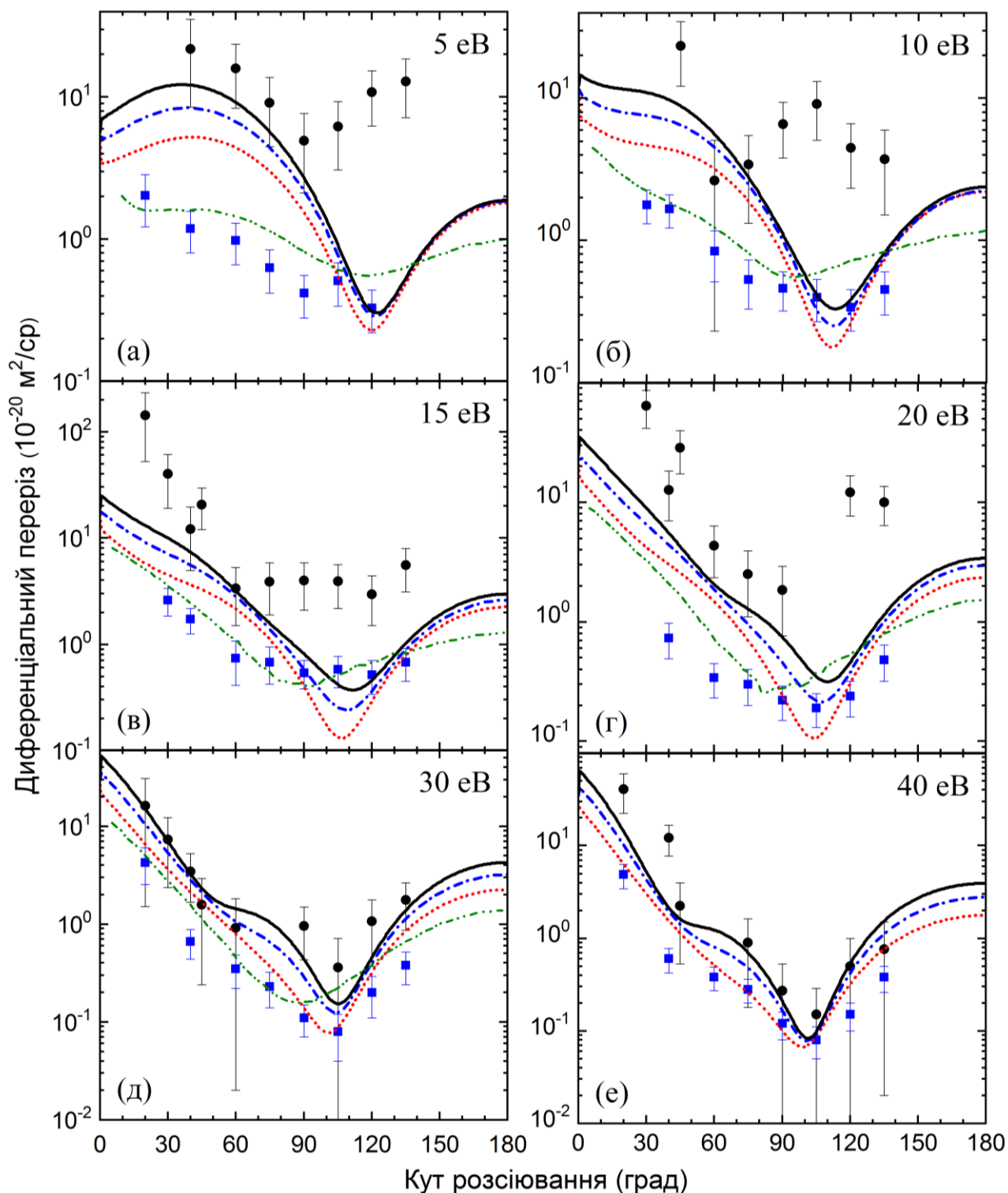


Рис. 5.2. Кутова залежність диференціальних перерізів (в одиницях $10^{-20} \text{ м}^2 \text{ ср}^{-1}$) пружного розсіювання електрона на радикалах CF_3 , CF_2 та CF при енергіях зіткнень 5(а), 10(б), 15(в), 20(г), 30(д) та 40(е) еВ. Наближення RSEP $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$: чорна суцільна лінія – $e^- + \text{CF}_3$; синя пунктирна лінія з точкою – $e^- + \text{CF}_2$; червона точкова лінія – $e^- + \text{CF}$. Варіаційний ітераційний метод Швінгера [52] $e^- + \text{CF}$ розсіювання – зелена пунктирна лінія з 2-ма точками. Експериментальні ДП: ■ – $e^- + \text{CF}_2$ розсіювання [47]; ● – $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання [45, 46].

20 еВ. Кутова поведінка мінімуму ДП процесу $e^- + \text{CF}_4$ ускладнюється – чіткіше видно формування мінімуму. Починаючи з 70° наш ДП добре описує експериментальний ДП [49]. Розраховані перерізи $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання теж близькі за величиною до ДП [45, 46] при кутах від 20° до 90° . Наші ДП $e^- + \text{CF}_3$ та $e^- + \text{CF}_2$ процесів подібні та близькі за величиною. Наш ДП процесу $e^- + \text{CF}_2$ дещо перевищує експериментальні дані [47] при кутах 40° – 75° та поблизу мінімуму ($\sim 105^\circ$) дуже близький до нього ($\sim 0.2 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{ср}$).

30 еВ. Наш ДП процесу $e^- + \text{CF}_4$ має добре виражений додатковий мінімум при 50° . Теоретичний переріз, отриманий в наближенні МНА-ПД не має цього мінімуму – тобто його поява зобов'язана інтерференційним членам у (3.2). Цей мінімум є в експериментальних ДП процесів $e^- + \text{CF}_4$ [49] та $e^- + \text{CF}_3\text{H}$ [50, 263]. Кутова поведінка нашого ДП $d\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM}} / d\Omega$ для $e^- + \text{CF}_4$ процесу значно ближча до вимірених ДП в усій області кутів. Варто відмітити, що переріз [263] в області великих кутів ($>130^\circ$) проходить нижче за наші ДП. Також, наші ДП процесу $e^- + \text{CF}_3$ добре співпадають з даними [45, 46] майже при всіх кутах від 20° до 135° . Наші ДП процесів $e^- + \text{CF}_4$, $e^- + \text{CF}_3$ та $e^- + \text{CF}_2$ подібні, дещо відрізняючись для середніх кутів, вони майже співпадають від мінімуму при 105° до 180° . Розрахований нами ДП $e^- + \text{CF}_2$ процесу подібний даним [47] при всіх вимірених кутах від 20° – 135° , але дещо перевищує їх.

40 та 50 еВ. У ДП процесу $e^- + \text{CF}_4$ другий мінімум є при куті $\sim 40^\circ$. Наш ДП у наближенні МНА-ПД не показує цей мінімум, який також спостерігається у роботах [49, 50, 263]. Дані цих експериментів дуже близькі один до одного у всьому кутовому інтервалі та кількісно і якісно добре узгоджуються з нашими ДП для $e^- + \text{CF}_4$ розсіювання. В інтервалі кутів $[30^\circ, 80^\circ]$ наші ДП дещо перевищують перерізи [49]. У мінімумі при 100° наш ДП дорівнює $\sim 0.03 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{ср}$, а з [49] – $\sim 0.14 \times 10^{-20} \text{ м}^2/\text{ср}$. Наші ДП $e^- + \text{CF}_3$ процесу відтворюють кутову структуру експериментальних ДП [45, 46] та близькі до них за величиною майже при всіх кутах. Наші перерізи $e^- + \text{CF}_3$ та $e^- + \text{CF}_2$ процесів подібні, а ДП для $e^- + \text{CF}_2$ є подібним і близьким за величиною при всіх кутах від 20° – 135° до ДП [47].

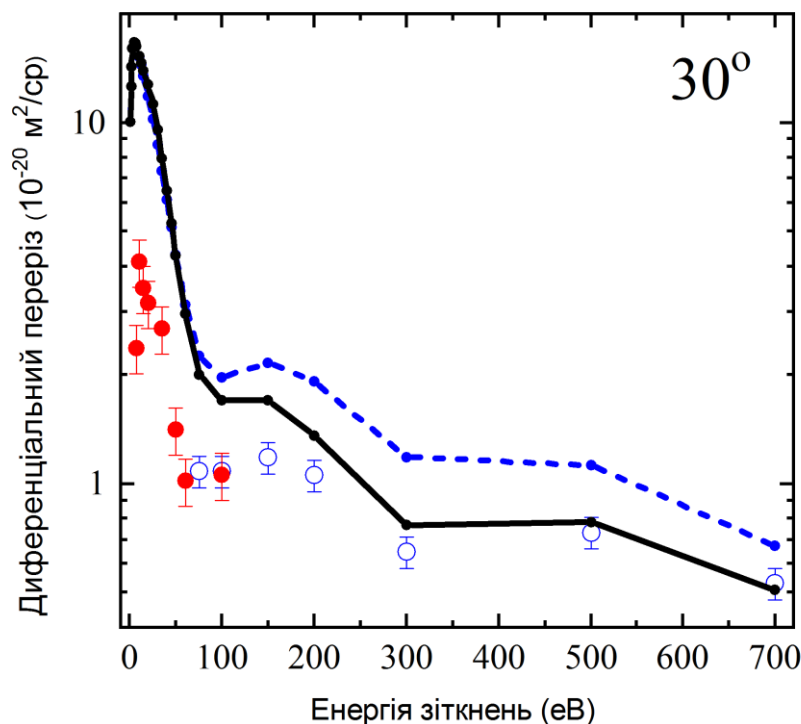


Рис. 5.3. Енергетична залежність диференціального перерізу пружного розсіювання електрона на кут 30° молекулою CF_4 (в одиницях $10^{-20} \text{ м}^2/\text{ср}$). Наближення: RSEPA – чорна суцільна лінія, RSEP – синя пунктирна лінія з точками. Експеримент: ● – [49], ○ – [17].

Таким чином, підсумовуючи можна стверджувати, що кутова поведінка теоретичних ДП процесу $e^- + \text{CF}_4$, починаючи з енергії 20 еВ (з кутів розсіювання 70°) непогано відтворює експериментальні дані [49]. Зі збільшенням енергії зіткнень це відтворення даних експерименту стає кращим та починається з менших кутів. Так, при 50 еВ це видно з кутів 10° . У випадку $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання розрахований ДП кількісно відтворює експериментальні дані при малих кутах починаючи з енергії 15 еВ. Для процесу $e^- + \text{CF}_2$, якісно та кількісно відтворюється експериментальний переріз починаючи з енергії 10 еВ для кутів задньої півсфери 90° – 130° . Тобто збільшення енергій зіткнень призводить до більш правильного якісного та кількісного опису експериментальних даних.

Слід також зауважити, що у роботах [45, 46] при дослідженні $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання тільки багатоканальний метод Швінгера дав якісне співпадіння кутової поведінки ДП з експериментальними даними. За величиною різниця між теоретичними та експериментальними даними була від 10 разів при 7 еВ до 5 разів при 20 еВ. Тобто, жоден з теоретичних методів – багатоканальний метод Швінгера; МНА з поправ-

кою на міжатомне екранування; метод R -матриці, які використані у [45, 46], не описує величину та поведінку отриманих там експериментальних ДП. Наближення IAM-SCAR, яке подібне МНА-ПД наближенню, починаючи з енергії 25 еВ, дає хорошу поведінку ДП пружного розсіювання, які хоча і проходять дещо нижче експериментальних точок, але попадають у інтервалі похибок.

На рис. 5.3, для порівняння з експериментами [17, 49], наведено розраховану, у RSEP та RSEPA наближеннях, енергетичну залежність ДП $e^- + CF_4$ розсіювання на кут 30° . Якісно, за своєю загальною енергетичною поведінкою, теоретичні та експериментальні ДП дуже подібні при всіх енергіях зіткнень. Кількісно, за величиною ДП, теоретичні результати дещо перевищують експериментальні дані [17, 49]. Особливо це видно при енергіях менше 50 еВ. Збільшення енергії зіткнення призводить до зближення величин теоретичних та експериментальних перерізів. Також бачимо, що врахування ефектів поглинання, у RSEPA наближенні, призводить до певного зменшення величини ДП з енергій ~ 50 еВ.

5.2.2. Інтегральні перерізи

На рис. 5.4–5.6 представлено ІП процесів $e^- + CF_n$ ($n = 1-4$), розраховані у наближенні МНА-ПД – пружний, передачі імпульсу та в'язкості (які є передбачувальними), відповідно. Пружні ІП для $e^- + CF_2$ та $e^- + CF_3$ розсіювання показані в інтервалі енергії 1–100 еВ, а для всіх інших процесів і перерізів – у 1–1000 еВ. Амплітуди розсіювання електрона на атомах для процесів $e^- + CF_3$ та $e^- + CF_4$ розраховані у RSEPA наближенні (з врахуванням поглинання), а для процесів $e^- + CF$ та $e^- + CF_2$ – у RSEP наближенні (без врахування ефектів поглинання). У цілому можна сказати, що поведінка всіх інтегральних перерізів розсіювання на вказаних молекулах є подібною. Зауважимо також, що основний внесок у ці ІП визначається розсіюванням на атомі вуглецю.

$e^- + CF$ та $e^- + CF_4$. Експериментальні перерізи для $e^- + CF_4$ розсіювання взято з робіт [17, 49, 254]. У випадку радикала CF немає експериментальних даних з розсіювання електрона, тому розраховані перерізи є передбачувальними. Наш пружний ІП $e^- + CF_4$ розсіювання при 35 еВ підходить до верхньої межі похибки. При мен-

ших енергіях він перевищує рекомендовані дані роботи [254]. При енергіях, більших за 35 еВ, є добре співпадіння з даними праці [254], а починаючи з 70 еВ – з даними роботи [17] та [49]. Переріз передачі імпульсу процесу $e^- + \text{CF}_4$ (див. рис. 5.5.(a)) дещо перевищує експериментальні дані, але дуже близький до них.

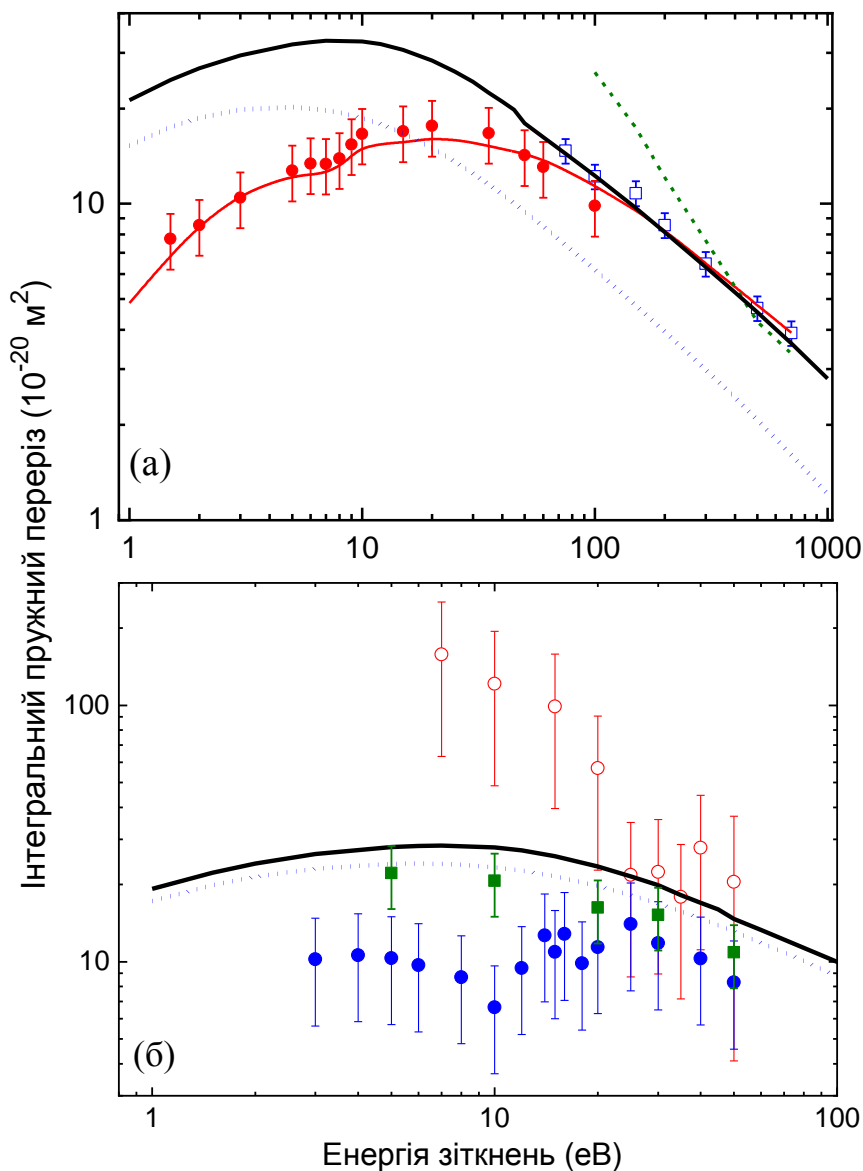


Рис. 5.4. Інтегральні перерізи пружного розсіювання електрона молекулами CF , CF_4 (а) та CF_2 , CF_3 (б) (в одиницях 10^{-20} м^2). Перерізи $\sigma_{\text{el}}^{\text{IAM-AR}}(E)$: Наближення: RSEPA – чорна суцільна лінія для $e^- + \text{CF}_4$ (а) та $e^- + \text{CF}_3$ (б); RSEP – синя точкова лінія для $e^- + \text{CF}$ (а) та $e^- + \text{CF}_2$ (б) розсіювання. Теорія: червона суцільна лінія для $e^- + \text{CF}_4$ – рекомендовані дані [254]; оливкова пунктирна лінія для $e^- + \text{CF}_4$ – IAM [265]. Експеримент: ● – $e^- + \text{CF}_4$ [49]; ○ – $e^- + \text{CF}_3$ [46]; □ – $e^- + \text{CF}_4$ [17]; ● – $e^- + \text{CF}_2$ [47]; ■ – $e^- + \text{CF}_3\text{H}$ [263].

Теоретичні дані [265, 266] для молекули CF_4 , розраховані у IAM підході тільки при енергіях від 100 до 700 еВ. Тільки починаючи з 400 еВ ІП пружного розсіюван-

ня [265] співпадає з нашим та [17]. Переріз передачі імпульсу з роботи [265] до енергій 150 еВ перевищує наші ІП, а при більших енергіях краще співпадає з ними та експериментом [17, 254] (див. рис. 5.5.(а)). Зауважимо, що у роботі [265] використано складові ОП подібні нашим, а у праці [266] застосовано тільки статичний та поляризаційний потенціали, так зване статично-поляризаційне наближення. Інтегральні перерізи, пружний та передачі імпульсу, розраховані у роботі [266] перевищують теоретичні з [265] та експериментальні дані з [17].

$e^- + \text{CF}_2$ та $e^- + \text{CF}_3$. Перерізи пружного розсіювання на рис. 5.4.(б) порівнюємо з експериментальними даними для процесів $e^- + \text{CF}_3$ [45, 46] та $e^- + \text{CF}_2$ [47] та $e^- + \text{CF}_3\text{H}$ [263] розсіювання (також див. [43, 44, 60, 258, 259, 261]). Зауважимо, що експериментальним даним притаманні достатньо великі похибки, що, можливо, пов'язано з особливостями отримання цих радикалів (деталі див. у роботах [45, 46]). Наші дані в двох наближеннях ми також порівнюємо між собою.

Наші пружні ІП співпадають з експериментом [45, 46] при енергіях 25, 30 і 35 еВ та близькі при 40 і 50 еВ. Перерізи при енергіях від 10 до 50 еВ проходять вище теоретичних даних ІАМ-SCAR з врахуванням дипольної поправки для основного стану (див. [45, 46]). Взагалі, ця поправка швидко (до порядку величини) спадає з ростом кута розсіювання та дає внесок у ДІП тільки у вузьких – $0-20^\circ$ при 7 еВ та $0-3^\circ$ при 40 еВ – інтервалах кутів розсіювання вперед. Як видно з рис. 5.4, експериментальний ІП $e^- + \text{CF}_3\text{H}$ розсіювання [263] при енергіях менше 20 еВ не схожий на ІП $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання [45, 46], тобто не приймає великих значень. Оскільки дипольні поляризованості радикала CF_3 та молекули CF_3H достатньо великі (див. [152]), тому схожою та близькою за величиною буде асимптотична частина поляризаційного потенціалу взаємодії електрона, що налітає з цими молекулами. Тому, на нашу думку, різна поведінка ІП розсіювання електрона на цих молекулах при малих енергіях, в першу чергу обумовлена розподілом їх електронних густин. Поведінка експериментальних ІП $e^- + \text{CF}_3\text{H}$ пружного розсіювання (рис. 5.4) та передачі імпульсу (див. нижче рис. 5.5) з роботи [263] у всьому інтервалі енергій подібна поведінці наших ІП $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання у наближенні МНА-ПД.

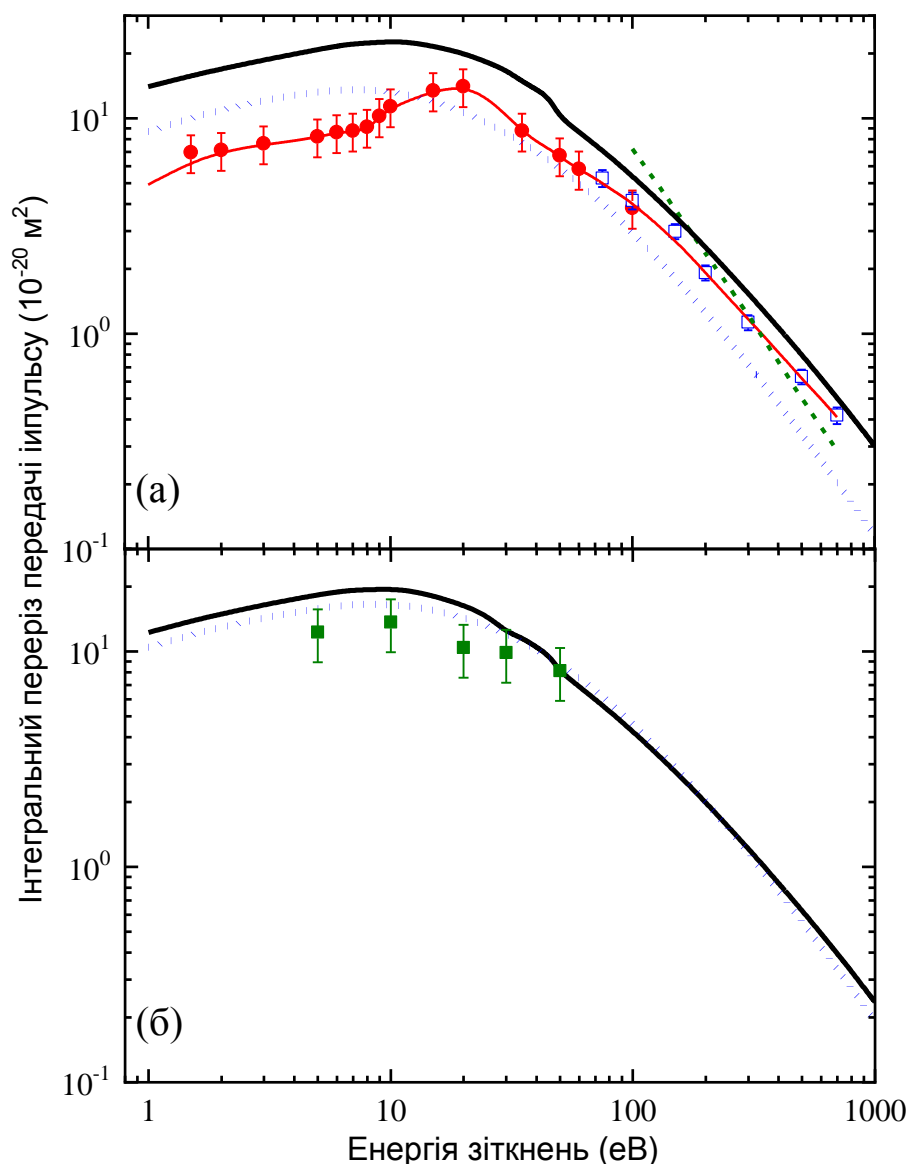


Рис. 5.5. Інтегральні перерізи передачі імпульсу при розсіюванні електрона молекулами CF, CF₄ (а) та CF₂, CF₃ (б) (в одиницях 10⁻²⁰ м²). Позначення кривих див. на рис. 5.4.

Наявність додаткового атома фтору у радикалі CF₃ призводить до невеликого збільшення теоретичного перерізу процесу $e^- + \text{CF}_3$ порівняно з розсіюванням на CF₂ (рис. 5.4). Видно, що поведінка експериментальних ІП процесів $e^- + \text{CF}_3$ (при $E < 20$ eV) та $e^- + \text{CF}_2$ ($E < \sim 15$ eV) не відтворюється теоретичними розрахунками – розраховані ІП для $e^- + \text{CF}_2$ більші, а для $e^- + \text{CF}_3$ менші за них. Врахування поглинання у випадку $e^- + \text{CF}_2$ зменшує величину ІП. Експериментальний мінімум у перерізі $e^- + \text{CF}_2$ розсіювання при 10 eV [47] відсутній на теоретичному ІП. При енергіях більше 20 eV теоретичні дані з $e^- + \text{CF}_3$ та $e^- + \text{CF}_2$ розсіювання наближаються до експериментальних.

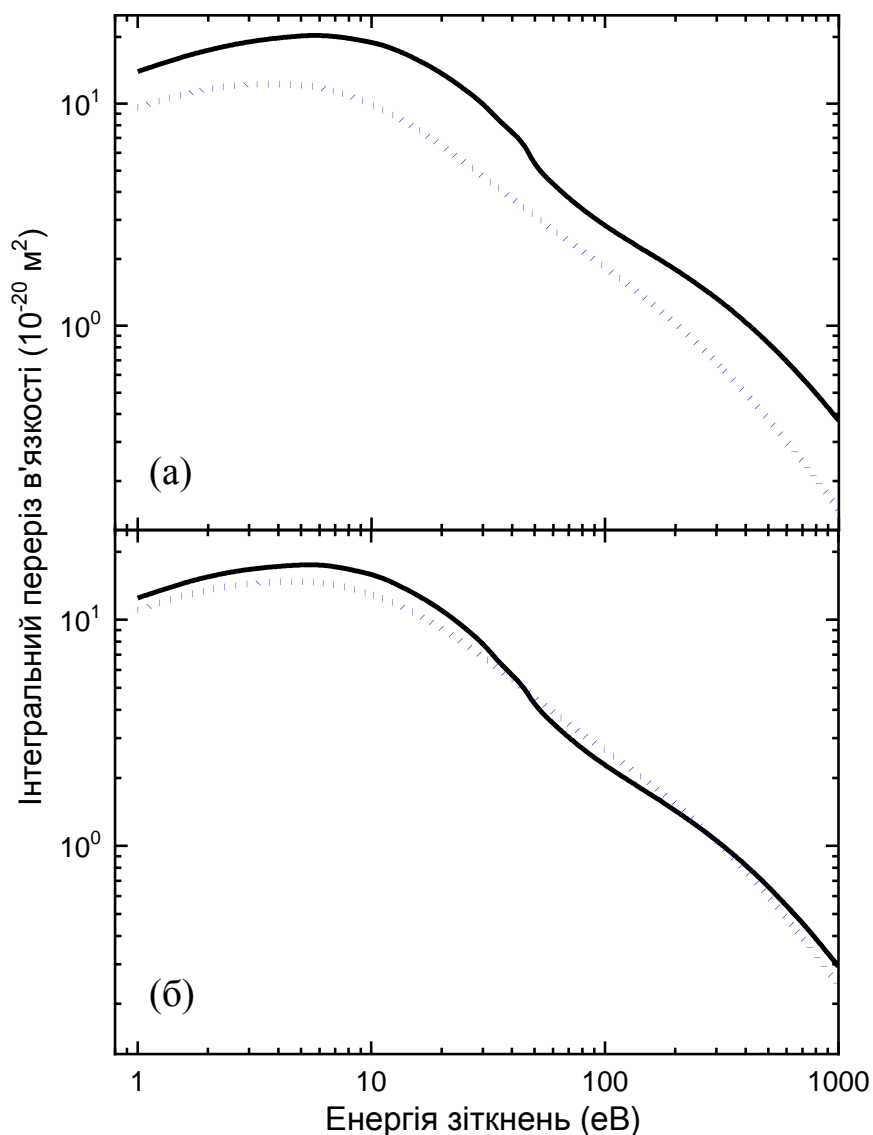


Рис. 5.6. Інтегральні перерізи в'язкості при розсіюванні електрона молекулами CF, CF₄ (а) та CF₂, CF₃ (б) (в одиницях 10⁻²⁰ м²). Позначення кривих аналогічна до рис. 5.4.

Базуючись на наших розрахунках ІП для процесу $e^- + \text{CF}_2\text{Cl}$ [259, 261], відмітимо, що наявність атома хлору у молекулі CF_2Cl призводить до більш сильного впливу на переріз – є прояв більш чіткого максимуму – ніж аналогічне додавання атома фтору, який є хімічно подібним атому хлору. Переріз $e^- + \text{CF}_2\text{Cl}$ розсіювання більш наближений до експериментального для $e^- + \text{CF}_3$, починаючи з енергії 15 eV.

Зауважимо, що жоден з теоретичних методів – багатоканальний метод Швінгера; модель незалежних атомів з поправкою на міжатомне екранування, як з врахуванням, так і без врахування дипольної поправки для основного стану; метод R -матриці з та без використанням борнівської поправки, які використані у роботах [45, 46], не описує величину та поведінку спостережених там експериментальних ІП

процесу $e^- + \text{CF}_3$. Тільки підхід IAM-SCAR, який подібний нашому МНА-ПД підходу, починаючи з енергії 25 еВ, дає ІІ пружного розсіювання, які проходять дещо нижче експериментальних точок та попадають у інтервал похибок.

З приводу поведінки перерізів процесу $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання можна сказати таке [60]. Величина та поведінка ІІ можуть бути суттєво різними в залежності від того, в якому стані знаходиться молекула-мішень – у збудженому або в основному. Одним з типів збудження – це коливне збудження молекули-мішені з енергією ~ 0.1 еВ. Енергії перших збуджених електронних станів молекул, зазвичай, складають декілька еВ, тому такі молекули можуть ефективно утворюватися при взаємодії з електронами. Деякі приклади розсіювання електрона збудженими атомами і молекулами дано у роботі [7]. Тому, для повноти опису процесу розсіювання необхідно розглянути розсіювання на коливно-збудженому радикалі CF_3 . З іншого боку, розглядаючи розсіювання радикалом CF_3 в основному стані, уявну частину ОП, що відповідає за непружні процеси (різні види збудження, іонізація), треба враховувати з дуже низьких (близько нуля еВ) енергій налітаючих електронів.

Порівняння розрахованих нами перерізів розсіювання низькоенергетичних електронів на радикалі CF_3 з наявними експериментальними даними для нього і для молекули CF_3H вимагає розрахунків на базі потенціалів взаємодії із молекулярними густинами електронів. Це необхідно для правильного опису електрон-молекулярного процесу розсіювання і може призводити до успішного застосування теоретичних методів при низьких енергіях зіткнень. Можливо, саме такий опис розсіювання електронів може бути успішним для якісного і кількісного пояснення результатів розсіювання електрона на радикалі CF_3 , де поряд зі структурними характеристиками молекули-мішені динамічна взаємодія його електронів з електроном, що налітає буде адекватно врахована. Також, при розрахунках варто взяти до уваги ефекти поглинання, починаючи від низьких енергій, особливо для коливно-збуджених станів молекул. Наші результати [60] для перерізів розсіювання $e^- + \text{CF}_3$ разом із розрахунками з різними іншими методами описують радикал CF_3 тільки в його основному стані. Найбільше відхилення між усіма теоретичними перерізами та експериментальними даними спостерігається при низьких енергіях зіткнення, нижче

15 eV, що, на нашу думку, пов'язано з розсіюванням електронів на коливно-збудженому радикалі.

Енергетична поведінка ІІІ передачі імпульсу та в'язкості (рис. 5.5 та 5.6) для процесів $e^- + \text{CF}_n$ теж є подібною. Бачимо, що у випадку розсіювання $e^- + \text{CF}_3$ та $e^- + \text{CF}_2$, перерізи передачі імпульсу, починаючи з енергії ~ 30 eV, та перерізи в'язкості, починаючи з енергії ~ 40 eV, співпадають. З розрахованих нами ІІІ для процесу $e^- + \text{CF}_2\text{Cl}$ [258–261], можна зробити висновок, що додавання до молекули CF_2 атому хлору теж призводить до більшого якісного та кількісного впливу на ці перерізи – прояви більш чіткого максимуму – ніж додавання атома фтору.

5.3. Розсіювання на молекулах SF_n ($n = 1-6$)

У підрозділі 2.2 вже було згадано про важливість процесів взаємодії електронів з молекулою SF_6 . У огляді [9] представлено результати досліджень таких процесів станом на 2000 рік. У більш сучасному огляді [43], аналізуються наявні експериментальні та теоретичні перерізи пружного розсіювання електрона на гексафториді сірки. Гази з молекулами SF_6 , подібно до молекули фторидів сірки, є дуже важливими у фізиці плазми і різних галузях техніки [14, 15]. Також її застосовують у різних прикладних галузях, наприклад у якості діелектрика у приладах високої напруги або як джерело атомів фтору у лазерах, а також у фізиці плазми при обробці напівпровідникових матеріалів, або навіть в якості термо- і звукоізолятора [9]. Гексафторид сірки є сильним парниковим газом (він у ~ 24000 рази шкідливіший за CO_2) за рахунок своєї великої стабільності та сильної абсорбції ІЧ-випромінювання [267]. Звідси зрозумілий великий науковий інтерес щодо досліджень молекули SF_6 .

Характеристики пружного і непружного розсіювання електрона молекулами гексафторида сірки SF_6 досліджено в широкому інтервалі енергій зіткнень як експериментально [14–18, 235], так і теоретично [19–22, 268]. Наприклад, у роботі [14] електронний спектрометр був застосований разом із певним магнітним пристроєм для вимірювання перерізів розсіювання у кути задньої півсфери при малих енергіях зіткнень. У цій роботі ДІІ та ІІІ виміряні у діапазоні енергії 2.7–75 eV. В області ни-

зьких енергій, від 0.5 до 7 еВ, експеримент проведено авторами [15], а в інтервалі середніх та високих енергій, 75–700 еВ, у роботах [17] та [235] при 50–500 еВ. Отримані там ДП в цілому непогано, в межах похибки, узгоджуються між собою. Слід відмітити, що у праці [14] сумарна похибка ДП не більше 10%, у роботах [17] та [235] складає 10–12%, а автори [15] її задають на рівні 20%.

Цікавою є робота [18] з $e^- + \text{SF}_6$ розсіювання, ДП в якій пізніше були уточнені і екстрапольовані у праці [269] для малих і великих кутів. У цих роботах перерізи визначено у інтервалі 5–75 еВ без наведення величину похибок. У роботі [16] ДП були виміряні в інтервалі енергій від 6 до 50 еВ. Тут похибки вимірювань складають ~13%. Якщо порівнювати результати робіт [14, 16, 269], то бачимо в цілому добре співпадіння даних. Особливо це стосується перерізів з робіт [16] і [269], а ДП [14] при деяких енергіях дещо відрізняються від них. Така поведінка є характерною у області малих кутів (до $\sim 40^\circ$), де дані [14] проходять вище, та у області другого мінімуму (при $\sim 100^\circ$ – 130°), коли навпаки – ДП [14] проходять нижче даних [16, 269].

Експериментальні ІП – пружні та передачі імпульсу – з [14, 15, 17] непогано узгоджені між собою, тому у працях [9] та [43] саме їх використовують у якості рекомендованих ІП для $e^- + \text{SF}_6$ процесу. У роботах [16] і [269] ІП за величиною у декілька разів менші рекомендованих [9]. Це можливо завдяки похибці екстраполяції ДП на малі і великі кути. Дані з вимірів повних ІП приведені у сучасній роботі [270].

Теоретичні перерізи пружного розсіювання електрона на SF_6 визначені достатньо точними методами і вони у цілому добре відтворюють експериментальні дані. Наприклад, у роботах [20, 21] застосовано одноцентрове наближення (див. підрозділ 1.3.6) з використанням характеристик молекули, для опису розсіювання в області енергій 0.5–100 еВ. У цілому є хороше співпадіння між теорією та даними експериментів [14–18]. Однак, існує велика відмінність між ДП [21] та [15] при низькій енергії (0.5 еВ) у напрямку кутів розсіювання вперед (до $\sim 60^\circ$). Теоретичні ДП [20, 21] також систематично перевищують, у декілька разів, експериментальні ДП для великих кутів – з 90° до 180° . Це добре видно при енергіях 50 та 75 еВ. У роботі [19] для опису цих процесів при енергіях 5–50 еВ застосовується багатоканальний метод Швінгера у SEP-наближенні (див. підрозділ 1.3.3). Порівняння експериментальних

[14] та теоретичних [19] перерізів в цілому показує непогане співпадіння. Однак слід відмітити, що при деяких енергіях – 5, 7, 12 та 50 еВ – у певних кутових областях спостерігається суттєва відмінність між ними. Сучасна теоретична робота [268] при енергіях зіткнень до ~ 18 еВ базується на методі R -матриці, а при більших енергіях – на методі сферичного комплексного ОП (SCOP-формалізм). У цій роботі розглянуто дуже широкий діапазон енергій зіткнень, від 0.5 еВ до 5000 еВ. Наведені у [268] ДП ті ІІ теж, в цілому, непогано узгоджуються із експериментальними та теоретичними ДП [14–21]. Відмітимо, що ДП [268] визначені тільки при низьких енергіях (до 10 еВ) і вони більш суттєво, ніж дані [19–21], відрізняються від експериментальних.

Для теоретичного опису процесів $e^- + SF_6$ при середніх енергіях (від 100 до 700 еВ) у [22] було застосована модель подібна до нашого підходу МНА з використанням комплексного ОП (SEPA-наближення). Для розрахунку електронної густини атомів та статичного потенціалу взаємодії було застосовано аналітичні вирази, отримані в наближенні Дірака-Хартрі-Фока-Слейтера [271]. Перерізи [22] добре узгоджуються із даними [17] при всіх енергіях. Інтегральні перерізи розглянутих вище теоретичних робіт непогано узгоджуються із експериментальними ІІ, але при деяких енергіях мають певні відмінності.

Радикали SF_n ($n = 1-5$) молекули SF_6 не так широко експериментально та теоретично вивчено на теперішній час. Експериментально, як правило, їх важко отримати у вигляді нейтрального газу, що значно ускладнює дослідження процесів їх взаємодії із електронами. Однак, різним типам плазмових середовищ властива наявність таких частинок. Це вказує на важливість отримання інформації про перерізи процесів зіткнень електронів з ними. Єдина експериментальна робота, в якій систематично вивчено такі процеси – це праця [272]. У ній виміряні абсолютні повні перерізи розсіювання електрона на радикалі SF_4 у широкому інтервалі енергій зіткнень від 0.1 до 370 еВ. Отримані перерізи характеризуються декількома максимумами. Перший з них при 0.4 еВ є вузьким резонансним піком. Інші максимуми розташовані при більших енергіях – в районі 12 та 40 еВ – є значно ширшими, особливо останній. Сумарні експериментальні похибки перерізів там при низьких енергіях становлять 7–9%, а при вищих енергіях досягають 5–7%. Важливо відмітити, що у роботі

[272] також наведені теоретичні повні перерізи, отримані, як сума пружного перерізу, розрахованого за оптичною теоремою (тобто за методом МНА-ПД) та перерізу іонізації. У цілому, вони непогано співпадають. В експериментальній роботі [273] досліджуються повні перерізи процесу $e^- + \text{SF}_4$. Варто відмітити, що в цій роботі ПП отримані тільки у невеликому інтервалі енергій зіткнень (0.1–7 eV), з великими похибками $\pm 50\%$ нижче та $\pm 15\%$ вище енергії 1 eV.

Існує декілька теоретичних робіт, в яких досліджені процеси взаємодії електрона із фторидами сірки SF_n ($n = 1-5$). Звернемо увагу на роботи [274, 275], де в інтервалі низьких енергій зіткнень $\sim 0.1-15$ eV, застосовуючи метод R -матриці розраховані повні перерізи розсіювання на радикалах SF та SF_2 , відповідно. Поведінка та величина отриманих перерізів в цілому є подібною і вони характеризуються одним максимумом при енергіях 1–2 eV. Сучасною теоретичною роботою є [276], у якій систематично вивчено повні перерізи розсіювання електрона на радикалах SF_n ($n = 1-5$) у широкому, 50–5000 eV, діапазоні енергій. Тут застосовано метод сферичного комплексного ОП (SCOP). Зауважимо, що в усіх роботах з $e^- + \text{SF}_n$ розсіювання визначено повний переріз процесів. Тобто, вони є сумою пружних та непружних (які враховують процеси збудження та іонізації) перерізів. Нами, як правило, застосовано наближення МНА та МНА-ПД без врахування непружних процесів. Але зауважимо, що врахування ефектів поглинання, наприклад у RSEPA наближенні, призведе до певного зменшення величини перерізів.

У двох наближеннях моделі незалежних атомів – МНА для ДП та МНА-ПД для ПП – нами теоретично досліджено потенціальне пружне розсіювання електрона на молекулі SF_6 та її радикалах SF_n ($n = 1-5$) (див. [260]). Амплітуди розсіювання на атомах сірки та фтору знайдено у методі дійсного, незалежного від параметрів, ОП (RSEP наближення). Розраховані перерізи розсіювання ми порівнюємо з експериментальними та теоретичними даними [14, 16–22, 235, 272, 274–276].

Структурні характеристики молекул SF_n ($n = 1-6$) розраховані нами теоретичними методами комп'ютерної програми GAMESS-US [92]. Необхідні для розрахунку перерізів розсіювання структурні параметри ми визначили на базі ТФГ з ОК-

функціоналом V3PW91, в базисному наборі aug-cc-PVDZ. Міжатомні відстані для молекул SF_n наведені у таблиці 2.1.

5.3.1. Диференціальні перерізи

На рис. 5.7–5.8 представлені розраховані нами кутові залежності ДП пружного розсіювання електрона $d\sigma_{el}^{IAM} / d\Omega$ на прикладі молекулярних мішеней SF_6 , SF_4 та SF для енергій зіткнень: 10, 15, 20, 30, 50, 75, 100 та 200 еВ (див. [260]). Поведінка розрахованих ДП розсіювання на вказаних молекулах в цілому є подібною – величина ДП поступово збільшується з ростом кількості атомів фтору. Однак, відмінності в

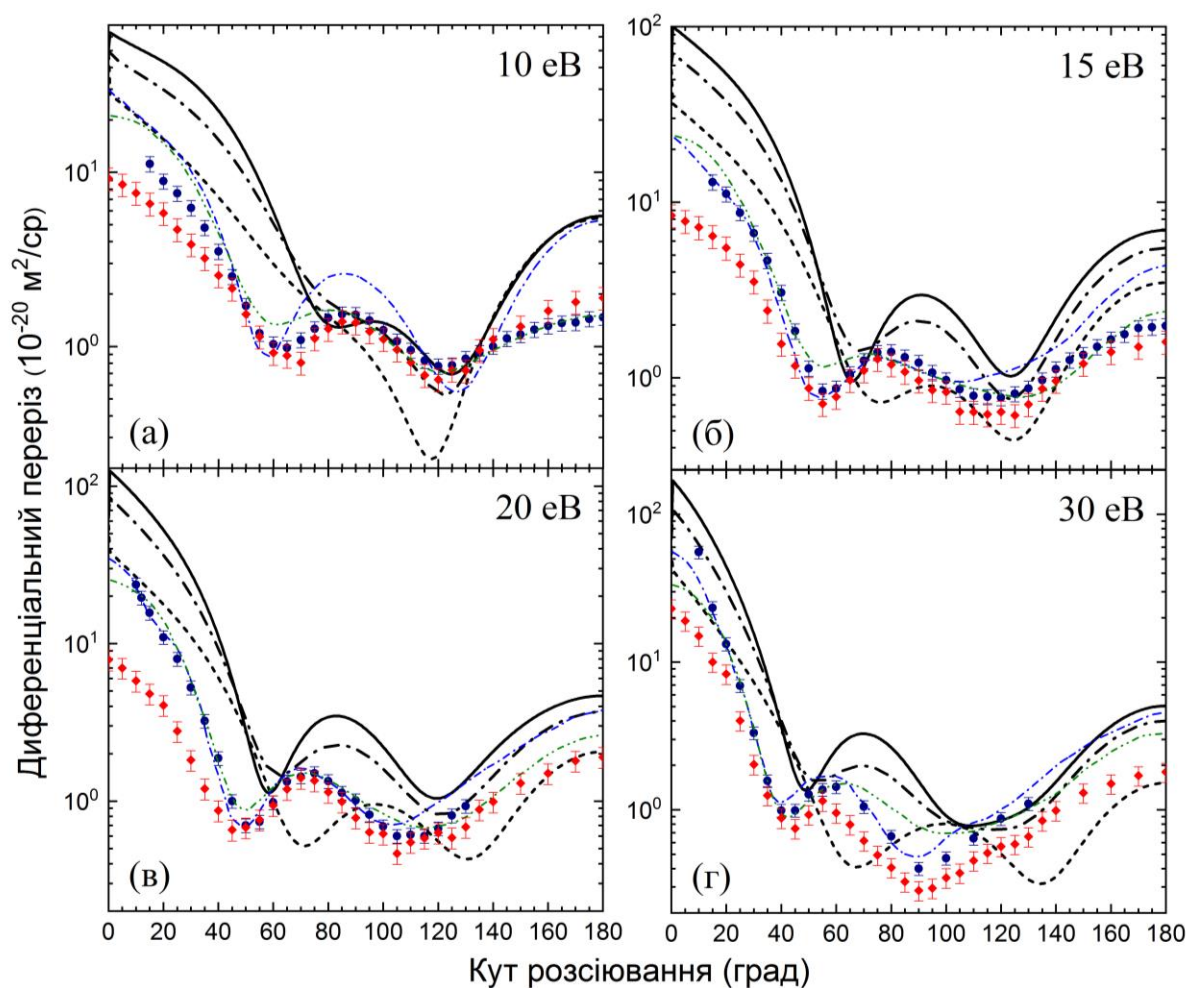


Рис. 5.7. Кутова залежність диференціальних перерізів (в одиницях $10^{-20} \text{ м}^2 \text{ ср}^{-1}$) пружного розсіювання електрона на молекулах SF_6 , SF_4 та SF при енергіях зіткнень 10(а), 15(б), 20(в) та 30(г) еВ. Підхід МНА RSEP-наближення (товсті чорні лінії): $e^- + SF_6$ – суцільні лінія; $e^- + SF_4$ – пунктирна лінія з точкою; $e^- + SF$ – пунктирна лінія. Теоретичні ДП для $e^- + SF_6$ (тонкі кольорові лінії): пунктирна лінія з 2-ма точками – багатоканальний метод Швінгера [19]; пунктирна лінія з точкою – одноцентрове наближення [21]. Експеримент $e^- + SF_6$: ● – [14]; ♦ – [269].

перерізах розсіювання на молекулах SF_6 , SF_4 та SF значно більші, ніж ті, що були у процесах $e^- + CF_n$ (див. підрозділ 5.2). Це особливо видно з порівняння ДП для молекул SF_6 та SF – величини максимумів суттєво відрізняються як при малих (10–20 еВ) так і при більших (75–200 еВ) енергіях зіткнень. При малих енергіях ДП, як правило, характеризуються одним (для SF та SF_4 при 10 еВ) або двома мінімумами при середніх кутах (60° – 130°). Інших даних з ДП для процесів $e^- + SF$, SF_4 немає. Із ростом енергії зіткнень кількість мінімумів на ДП для процесів $e^- + SF_6$ та $e^- + SF_4$ поступово збільшується. Наприклад, при 200 еВ ДП розсіювання електрона на SF_6 має 5 мінімумів, а у випадку SF є тільки один широкий мінімум. Це, на нашу думку, може бути пов'язано з ефектом інтерференції при розсіюванні електронної хвилі на багатьох центрах.

10 еВ. Розраховані перерізи розсіювання на SF_n в підході МНА при цій енергії подібні (див. рис. 5.7.(а)). Основну різницю між ними бачимо при кутах до $\sim 70^\circ$, а також в області мінімуму, в інтервалі 100° – 130° . У цілому є непогана якісна узгодженість між розрахованими нами та експериментальними і теоретичними ДП для $e^- + SF_6$ при всіх кутах розсіювання. В області середніх кутів, 80° – 135° , наші ДП для $e^- + SF_6$ кількісно добре узгоджуються із даними [14, 19, 269]. При кутах розсіювання вперед (0° – 75°) та назад (140° – 180°) наші ДП сильно перевищують всі експериментальні [14, 269] та теоретичні [19] ДП. Навіть для $e^- + SF$ розсіювання наші ДП у декілька раз вище вказаних ДП.

Перший мінімум у [14, 269] при $\sim 65^\circ$, а розрахований нами має положення на 15° більше – при $\sim 80^\circ$. Положення другого мінімуму поблизу $\sim 120^\circ$ добре співпадає з усіма наведеними даними. В області кутів $>150^\circ$ перерізи [21] добре співпадають із нашими ДП. При малих кутах, тобто $<50^\circ$, ДП з робіт [21] та [19] добре співпадають між собою і якісно описують експерименти, перевищуючи їх до 35° . Цікаво, що ДП [21], які розраховані у одноцентровому наближенні, при середніх кутах (65° ; 110°) у декілька раз перевищують експериментальні ДП, причому наші ДП добре співпадають із усіма даними [14, 19, 269].

15 еВ. Кутова поведінка розрахованих ДП для $e^- + SF_6$ розсіювання в підході МНА тільки якісно подібна експериментальній [14, 269] (див. рис. 5.7.(б)). Кількісна

узгодженість між ними спостерігається у вузькому інтервалі 65° – 75° . Слід відмітити, що для $e^- + SF$, SF_4 процесів експериментальні ДП [14, 269] в інтервалі 65° – 145° лежать між нашими $d\sigma_{el}^{IAM} / d\Omega$. У інших кутових областях наші дані суттєво перевищують експериментальні величини ДП. На наших ДП положення першого мінімуму при $\sim 65^\circ$ є близьким до експериментального при $\sim 55^\circ$. Положення другого мінімуму при $\sim 125^\circ$ теж приблизно на 10° зміщено відносно експериментального значення. Теоретичні ДП в працях [21] та [19] в цілому добре узгоджуються із експериментальними у широкій області кутів. Так, перший мінімум експериментальних ДП кількісно добре описують дані [21], але при кутах назад, більше 100° – значно перевищують їх. Варто відмітити, що ДП [19] майже у всій області кутів добре співпадають із ДП [14].

20 еВ. Поведінка розрахованих ДП розсіювання на SF_n в підході МНА при такій енергії досить подібна попередній (див. рис. 5.7.(в)), вона небагато відрізняється від ДП при 15 еВ. Є хороша якісна узгодженість між нашими ДП для SF_6 та експериментальними і теоретичними ДП [14, 19, 269]. Обидва мінімуми на наших ДП теж зсунуті на $\sim 10^\circ$ в напрямку більших кутів порівняно з ДП [14, 19, 21, 269]. Глибина обох мінімумів на ДП для $e^- + SF_n$ ($n = 1,4,6$) розсіювання зменшується з ростом кількості атомів фтору. Це свідчить про значний вплив перехресних інтерференційних доданків у розрахунках ДП. Кількісне співпадіння з експериментами, в межах похибки, бачимо тільки при 60° – 65° . При всіх інших кутах наші ДП перевищують експериментальні дані [14, 269], наприклад для кутів до 60° , приблизно на порядок. В області малих та середніх кутів дані [19, 21] відмінно співпадають із експериментальними ДП, але вище 100° дані [21] систематично перевищують експеримент. Зауважимо, що до 45° експериментальні ДП [14] значно перевищують ДП [269]. При кутах вище 90° тільки дані [19] добре кількісно співпадають із експериментом.

30 еВ. Розраховані ДП розсіювання на SF_n у підході МНА сильніше відрізняються в області середніх та великих кутів (див. рис. 5.7.(г)). При цьому ДП процесів $e^- + SF_6$ та $e^- + SF_4$ значно більш подібні у всьому інтервалі кутів, сильно відрізняючись від ДП $e^- + SF$ розсіювання при кутах вище 50° . Розраховані ДП характеризуються двома мінімумами – при $\sim 50^\circ$ та $\sim 110^\circ$, $\sim 53^\circ$ та $\sim 120^\circ$ і $\sim 65^\circ$ та $\sim 135^\circ$ для e^-

+ SF₆, SF₄, SF розсіювання, відповідно. Це знову свідчить про значний вплив інтерференційних доданків. У цілому, є задовільне якісне узгодження між нашими ДП, експериментальними та теоретичними ДП при всіх кутах розсіювання. Особливо хорошу узгодженість бачимо при кутах розсіювання назад, вище 110°, та в області першого мінімуму поблизу 50°. При всіх інших кутах наші ДП дещо перевищують дані [14], які до 20° перевищують експериментальні [269] та теоретичні [19, 21] перерізи. В області малих кутів до ~40° ДП [19, 21] відмінно узгоджуються із даними [14], але в інтервалі другого мінімуму, поблизу 90°, тільки ДП з роботи [21] кількісно близькі до експериментальних ДП. Вище 110° вони більші за всі інші ДП, а перерізи [19] дають кращу кількісну узгодженість із [269].

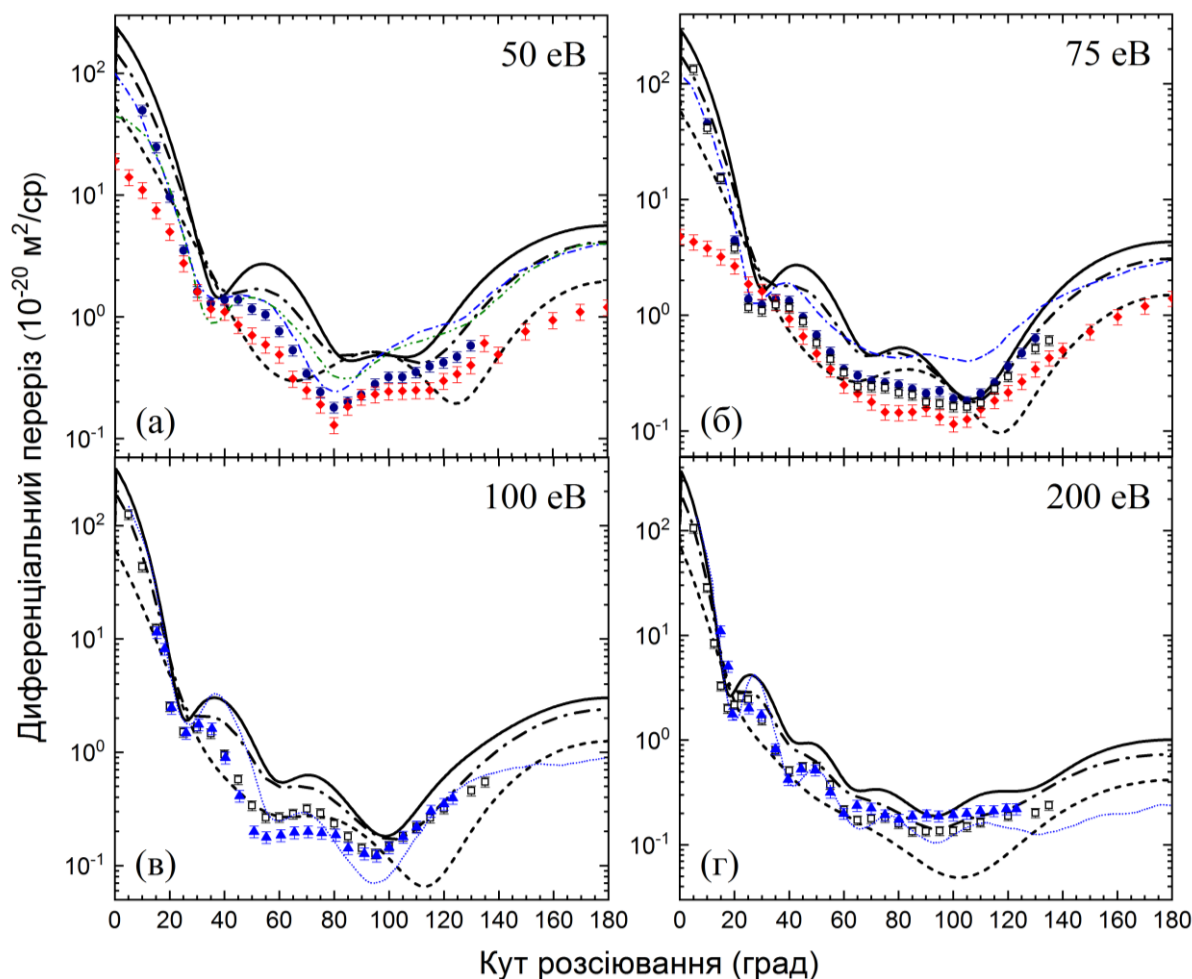


Рис. 5.8. Кутова залежність диференціальних перерізів (в одиницях $10^{-20} \text{ м}^2 \text{ ср}^{-1}$) пружного розсіювання електрона на молекулах SF₆, SF₄ та SF при енергіях зіткнень 50(а), 75(б), 100(в) та 200(г) еВ. Позначення ліній та експериментальних точок див. на рис. 5.7. Інші дані для $e^- + \text{SF}_6$ – теорія: коротка точкова лінія – МНА в SEPA-наближенні [22]; експеримент: \blacksquare – [17]; \blacktriangle – [235].

50 eВ. Кутова поведінка розрахованих ДП розсіювання на SF_n у підході МНА при цій енергії подібна до поведінки ДП при 30 eВ (див. рис. 5.8.(а) та 5.7.(г)) – перерізи $e^- + SF_6$ та $e^- + SF_4$ розсіювання дуже близькі у всьому інтервалі кутів. Поведінка ДП $e^- + SF$ процесу сильно відрізняється від згаданих вище ДП у всьому діапазоні кутів. На перших двох ДП при кутах $80-110^\circ$ формується третій мінімум, а ДП $e^- + SF$ процесу має тільки 2 мінімуми при $\sim 65^\circ$ та $\sim 125^\circ$. Три мінімуми ДП процесу $e^- + SF_6$ бачимо при кутах $\sim 35^\circ$, $\sim 85^\circ$ та $\sim 110^\circ$. Їх положення добре співпадають з експериментальними [14, 269] та близькі їм за величиною, особливо у першому мінімумі. Теоретичні ДП [19, 21] до $\sim 80^\circ$ добре, за поведінкою і величиною, збігаються із даними [14] та тільки задовільно при більших кутах. Відмітимо, що в області третього мінімуму наші ДП $e^- + SF_6$ розсіювання значно ближчі до даних [14, 269]. Наприклад, при 110° ДП з [14] дорівнює $\sim 0.35 \times 10^{-20}$ м²/ср, наш ДП – $\sim 0.48 \times 10^{-20}$ м²/ср.

75 eВ. Кутова поведінка розрахованих ДП розсіювання на SF_4 та SF_6 у підході МНА при цій енергії кількісно та якісно дуже подібні (див. рис. 5.8.(б)) – наявними є три чіткі мінімуми при $\sim 25^\circ$, $\sim 65^\circ$ та найглибший при $\sim 105^\circ$. Переріз процесу $e^- + SF$ має два мінімуми, при $\sim 60^\circ$ і $\sim 115^\circ$, у яких він у 2.5–3 рази менше за попередні. Поведінка нашого ДП розсіювання на SF_6 подібна до поведінки перерізів [14, 17] при всіх кутах, де ці дані дуже добре співпадають. Зауважимо, що до кутів 20° ДП [14, 17] значно перевищують ДП [269]. Перерізи [21] співпадають з нашими і експериментальними [14, 17] ДП до кутів $\sim 25^\circ$ та дещо ближчі до них, ніж наші ДП, тільки в інтервалі від $\sim 30^\circ$ до $\sim 60^\circ$. У області широкого третього мінімуму тільки наші ДП близькі до даних [14, 17], де при 105° переріз дорівнює $\sim 0.19 \times 10^{-20}$ м²/ср.

100 eВ. Розраховані ДП розсіювання на радикалах SF_4 та SF_6 у підході МНА при цій енергії подібні до ДП при 75 eВ за поведінкою та величиною у всьому інтервалі кутів – три мінімуми при $\sim 25^\circ$, $\sim 60^\circ$ та, найглибший при $\sim 100^\circ$ (див. рис. 5.8.(в)). Переріз процесу $e^- + SF$ має 2 широкі мінімуми при $\sim 55^\circ$ і $\sim 113^\circ$. При порівнянні наших ДП з даними робіт [17] і [235] видно хорошу якісну подібність їх у всьому діапазоні кутів, з деяким перевищенням над експериментальними ДП починаючи від $\sim 30^\circ$ до $\sim 105^\circ$. Дані [17] та [235] в цілому подібні. До кута $\sim 45^\circ$, в області першого мінімуму ($\sim 1.97 \times 10^{-20}$ м²/ср) та максимуму ($\sim 3.5 \times 10^{-20}$ м²/ср), наші ДП співпадають з

[22]. В інтервалі кутів від $\sim 50^\circ$ до $\sim 80^\circ$ другий мінімум і максимум ДП [22] співпадають із ДП [17]. Можливе врахування ефектів поглинання, як у [22], наблизить наші ДП до експериментальних. У третьому мінімумі наш ДП дорівнює 0.196×10^{-20} м²/ср, ДП [17, 235] – 0.128×10^{-20} м²/ср, а ДП [22] – 0.069×10^{-20} м²/ср.

200 еВ. Кутова поведінка розрахованих ДП розсіювання на SF₆ у підході МНА при цій енергії характеризується п'ятьма мінімумами: $\sim 15^\circ$, $\sim 40^\circ$, $\sim 60^\circ$, найглибший $\sim 95^\circ$, $\sim 125^\circ$ (див. рис. 5.8.(г)). У цілому, у всьому діапазоні кутів є добра якісна та кількісна узгодженість між нашими ДП та експериментальними перерізами [17, 235]. Переріз розсіювання на SF₄ є згладженим – з дуже слабкою структурою – та в цілому кількісно співпадає з ДП для SF₆. Переріз $e^- + SF$ розсіювання має один широкий мінімум при $\sim 102^\circ$. Всі ДП близькі, знаходяться у вузькому інтервалі величин. Наприклад, при 65° наші ДП процесів $e^- + SF_n$ ($n = 1, 4, 6$), відповідно, є такими (у 10^{-20} м²/ср): 0.17, 0.28, 0.28; ДП [17] – 0.17; ДП [235] – 0.24; ДП [22] – 0.14. Теоретичні ДП [22] при всіх кутах проходять нижче наших ДП, а в мінімумах більш близькі до ДП [17, 235]. Врахування ефектів поглинання, як у [22], може наблизити наші ДП до експериментальних.

5.3.2. Інтегральні перерізи

На рис. 5.9–5.10 представлено ІП процесів $e^- + SF_n$ ($n = 1, 2, 4, 6$), розраховані у наближенні МНА-ПД – пружний, передачі імпульсу та в'язкості. Пружні ІП розсіювання показані у широкому інтервалі енергії 5–1000 еВ на рис. 5.9.(а) та, для кращого представлення перерізів, на рис. 5.9.(б) – окремо в інтервалі енергій до 80 еВ. Як було зазначено вище (див. підрозділи 3.4 та 5.2), врахування поглинання може призвести до деякого зменшення величини ІП не змінюючи якісної поведінки.

У цілому можна сказати, що енергетична поведінка ІП пружного розсіювання на вказаних молекулах є подібною – характеризується широким максимумом при ~ 11 – 14 еВ з поступовим монотонним спаданням. Значення ІП складають (у 10^{-20} м²) – у максимумі ~ 58 (для SF₆) і ~ 34 (SF), а при 700 еВ – ~ 6.5 (SF₆) і ~ 2 (SF).

Для мішеней SF та SF₂ немає експериментальних даних, тому розраховані нами ІП можна вважати передбачувальними. Наш ІП $e^- + SF_6$ розсіювання з низьких енер-

гій наближається зверху до повних перерізів [270] та вони перетинаються при 60 еВ залишаючись дещо меншим до ~ 250 еВ. Подібна до резонансної структура при 7 та 12 еВ у [270] нами не описується. Положення другого максимуму при 12 еВ співпадає з положенням максимуму нашого ІІ, хоча за величиною вони відрізняються (у 10^{-20} м²): наш ІІ – 58.5, ІІ [14] – 26.81, ІІ [270] – 35.7. Тобто, при енергіях менше 40

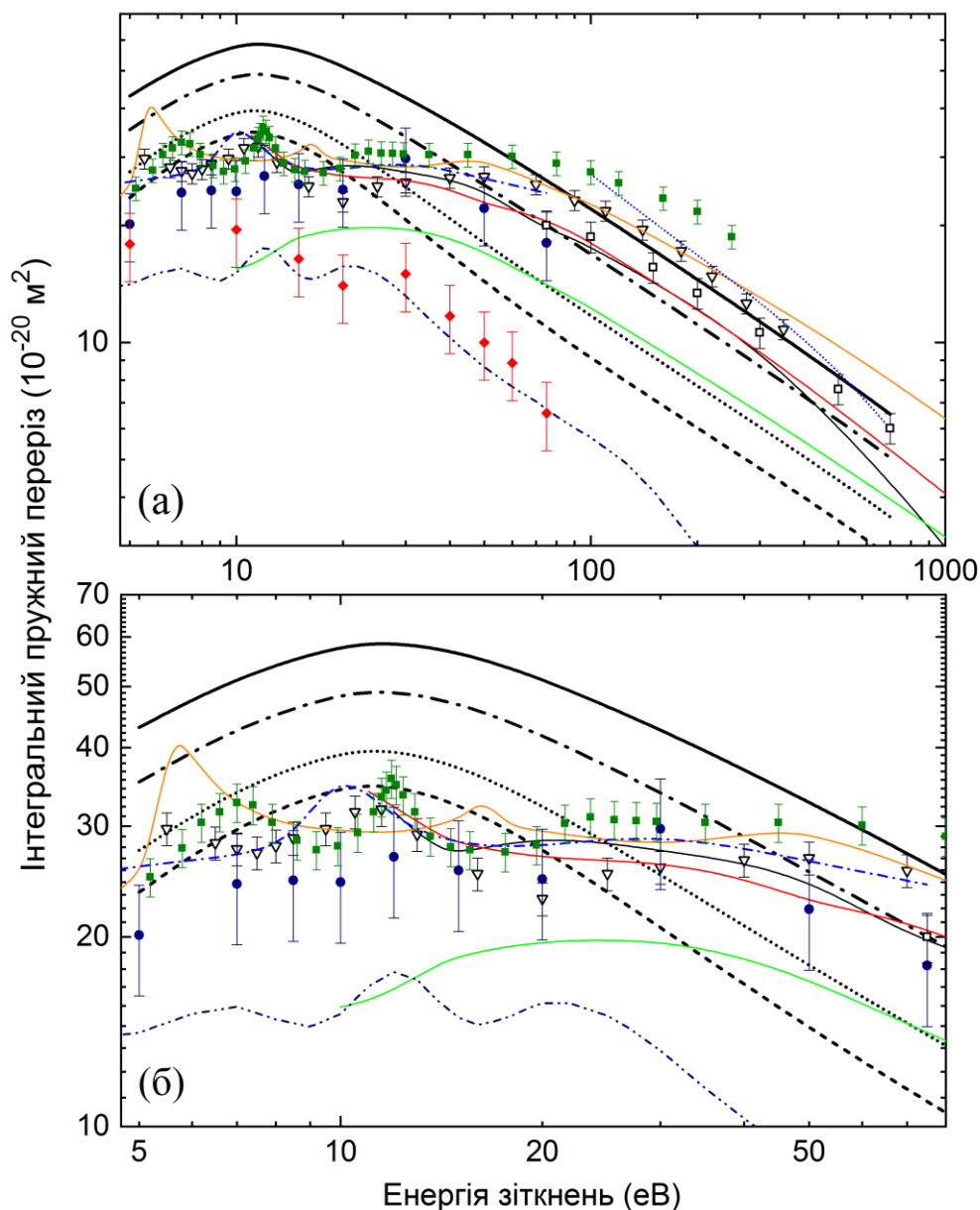


Рис. 5.9. Інтегральні перерізи пружного розсіювання електрона молекулами SF_n ($n = 1, 2, 4, 6$) (в одиницях 10^{-20} м²). (а): Перерізи $\sigma_{el}^{IAM-AR}(E)$ (наближення RSEP): товсті чорні лінії для $e^- + SF_6$ (суцільна), $e^- + SF_4$ (пунктир з точкою), $e^- + SF_2$ (точкова), $e^- + SF$ (коротко-пунктирна). Теорія: $e^- + SF_6$ – тонка пунктирна лінія з двома точками (рекомендовані дані) [9]; тонкі кольорові суцільні лінії (теорія SCOP та R-матриці) [268, 276] – $e^- + SF_6$ (оранжева), $e^- + SF_4$ (чорна), $e^- + SF_2$ (червона), $e^- + SF$ (зелена); $e^- + SF_6$ – точкова темно-синя лінія (МНА) [22]; $e^- + SF_6$ – синя пунктирна лінія з точкою (одноцентрове наближення) [21]. Експеримент – $e^- + SF_6$: ● – [14]; ◆ – [269]; ■ – [17]; ■ – [270]; $e^- + SF_4$: ▽ – [272]. (б): аналогічно до (а) при енергіях до 80 еВ.

еВ наші ІП перевищують дані [270, 14, 9]. У широкому інтервалі енергій від 70 до 700 еВ наші ІП теж непогано співпадають із даними [17], проходячи дещо вище них. Зауважимо, що рекомендовані ІП [9] до 50 еВ утворені з ІП [14], а потім з ІП [17], проходять нижче перерізів [270]. Аналогічно, у випадку $e^- + \text{SF}_4$ розсіювання – наш ІП наближений зверху до даних [272] і вони перетинаються при ~ 40 еВ. Наш переріз більше від ІП роботи [272] у 1.5–2 рази. Структурно ІП [272] – два мінімуми при ~ 7.5 та 20 еВ та максимум $\sim 31 \times 10^{-20} \text{ м}^2$ при ~ 11 еВ – не повторюється нашим ІП. Цікаво, що при енергії > 70 еВ перерізи [272] близькі до наших ІП $e^- + \text{SF}_6$ розсіювання.

Теоретичні ІП [22] для $e^- + \text{SF}_6$ розсіювання, розраховані у підході ІАМ при енергіях 100–700 еВ, близькі до наших ІП, але проходять дещо вище їх до 600 еВ. Перерізи одноцентрового наближення [21] тільки при ~ 60 –75 еВ близькі до нашого ІП, а при менших енергіях вони близькі до даних [270] та [9] з максимумом при 10 еВ. Відмітимо, що експериментальні ІП [269] при всіх енергіях у декілька разів менші за дані інших експериментів та теоретичні перерізи. Теоретичні ІП, розраховані в підході SCOP [268, 276] для процесів $e^- + \text{SF}_n$ ($n = 1$ –6) зростають за величиною з ростом кількості атомів фтору у молекулі. Відмітимо, що ІП для процесу $e^- + \text{SF}_6$ має структуру – максимуми при ~ 6 , ~ 18 та ~ 50 еВ. При великих енергіях ІП [276] процесу $e^- + \text{SF}_4$ перетинається з ІП процесів $e^- + \text{SF}_2$ (при 300 еВ) та $e^- + \text{SF}$ (900 еВ). Наші ІП при енергіях менше ~ 80 еВ (для SF_6), ~ 60 еВ (SF_4), ~ 30 еВ (SF_2 та SF) перевищують відповідні ІП [268, 276], а при більших енергіях – менші ІП [268, 276].

Інтегральні перерізи передачі імпульсу та в'язкості для процесів $e^- + \text{SF}_n$ ($n = 1, 2, 4, 6$) представлені у діапазоні енергій 5–700 еВ на рис. 5.10.(а) та 5.10.(б), відповідно. Якісна поведінка перерізів $\sigma_{\text{mom}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ та $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ для різних молекулярних мішеней SF_n в цілому є подібною – зростання до енергії максимуму при ~ 10 еВ та потім достатньо повільне спадання.

Розраховані нами ІП передачі імпульсу для процесу $e^- + \text{SF}_6$ у всьому інтервалі енергій у декілька разів більші за експериментальні [14, 17, 269] та теоретичні перерізи [9, 21, 22] (див. рис. 5.10.(а)), але при енергіях вище 200 еВ перерізи [22] перевищують наші ІП. Відмітимо, що у області малих енергій (< 30 еВ) експерименталь-

ний ІІ [14] має три максимуми при 7, 12 та 20 еВ. Теоретична крива [21] має максимум при 10 еВ та з енергій ~ 30 еВ найбільш наближена до наших ІІ. Якісно вона дуже подібна до нашого ІІ. При 75 еВ [21] дає значення $12.56 \times 10^{-20} \text{ м}^2$, а наш ІІ – $16.26 \times 10^{-20} \text{ м}^2$. З ростом енергії наші ІІ наближаються до даних [17]. Наприклад, при 150 еВ наш ІІ – $7.86 \times 10^{-20} \text{ м}^2$, у [17] – $4.38 \times 10^{-20} \text{ м}^2$. Експериментальні ІІ [269] при всіх енергіях проходять нижче інших експериментальних та теоретичних. Для перерізів передачі імпульсу для процесів $e^- + \text{SF}_n$ ($n = 1, 2, 4$) та для всіх перерізів в'язкості немає даних, тому наші ІІ у певній мірі можуть бути передбачувальними.

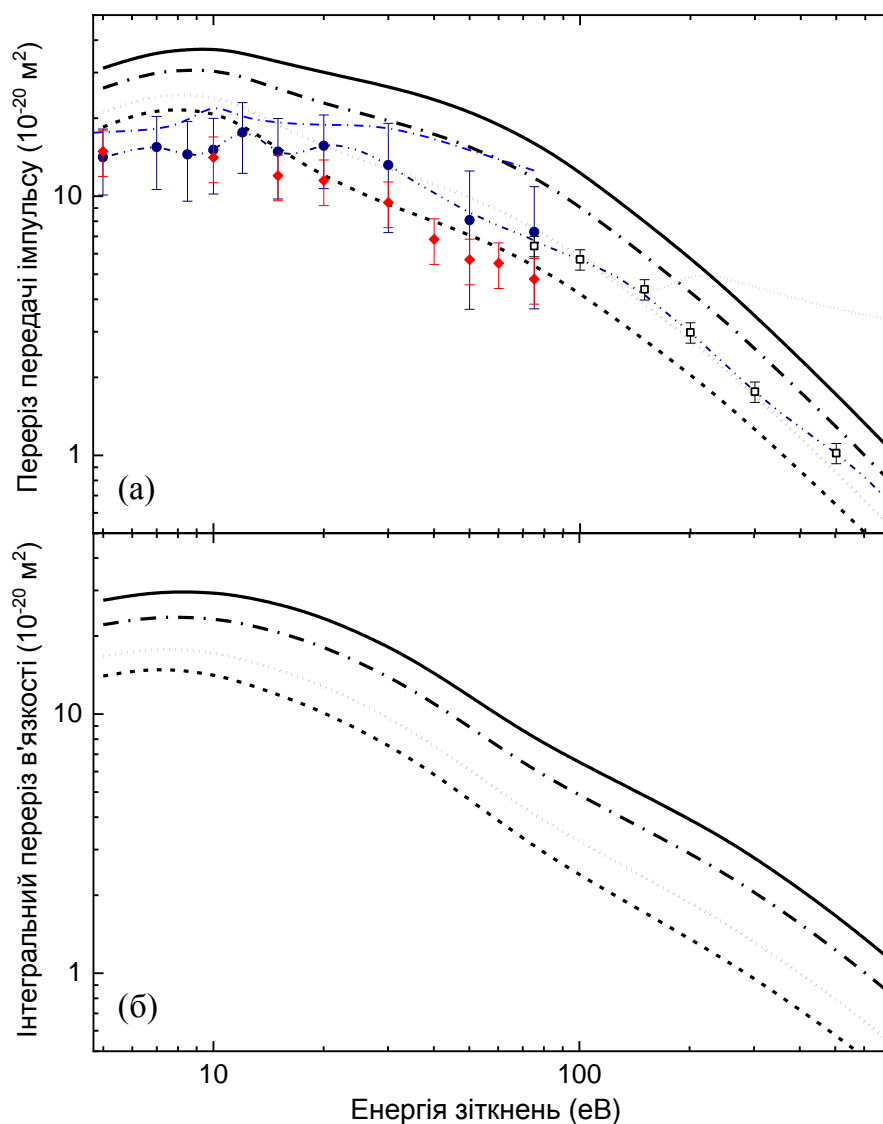


Рис. 5.10. Інтегральні перерізи розсіювання електрона молекулами SF_n ($n = 1, 2, 4, 6$) (в одиницях 10^{-20} м^2) – (а) передачі імпульсу та (б) в'язкості. Позначення кривих та точок див. на рис. 5.9.

Поведінка ІІ в'язкості $\sigma_{\text{vis}}^{\text{IAM-AR}}(E)$ в цілому є дуже подібною до поведінки ІІ передачі імпульсу (див. рис. 5.10). При 7 еВ перерізи $e^- + \text{SF}_n$ процесів ($n = 1, 2, 4, 6$) мають такі величини (у 10^{-20} м^2): 15.18, 18.1, 23.96 та 29.8, відповідно.

Цікавим є вплив атома сірки у порівнянні з впливом атома вуглецю на перерізи розсіювання електрона на структурно подібних молекулярних системах, наприклад коли атом С замінюємо на атом S. Порівняння ДП розсіювання при однакових енергіях показує, що перерізи для SF і SF₄ більші за величиною та якісно відрізняються від аналогічних для CF і CF₄. Так, кутовій поведінці ДП для CF властивим є один мінімум при енергіях 10–40 еВ, а для SF – два, при енергіях 15–100 еВ. У випадку молекули CF₄, формування другого низькокутового мінімуму починається з ~15–20 еВ, у той час як для SF₄ з 10 еВ. Для SF, SF₂, SF₄ ІІ дещо більші, у ~1.5 рази за величиною, порівняно з ІІ для CF, CF₂, CF₄, але їх енергетична поведінка є подібною – максимум з подальшим повільним спаданням. Енергія максимуму для систем систем CF÷CF₄ повільно збільшується від 5 до 10 еВ, а для SF÷SF₄ – від ~11 до 12 еВ.

5.4. Висновки до розділу 5

1. Розраховано диференціальні та інтегральні – пружні, передачі імпульсу, в'язкості – перерізи процесу потенціального розсіювання електрона на гетероядерних молекулах фторидів вуглецю CF_n ($n = 1-4$) та фторидів сірки SF_m ($m = 1-6$), у підході незалежних атомів з використанням метода безпараметричного дійсного оптичного потенціала, у широкому інтервалі енергій зіткнень. Розрахунки показали, що для обчислення диференціальних перерізів розсіювання електрона більш адекватним є наближення МНА, а для інтегральних перерізів – наближення МНА-ПД. Перерізи розсіювання на молекулах більші за величиною від атомних.

2. Досліджено перерізи розсіювання на молекулах CF_n ($n = 1-4$) у інтервалі енергій від 1 до 1000 еВ. Розраховані перерізи розсіювання якісно добре узгоджуються із наявними експериментальними та теоретичними даними. Інтегральні пружні перерізи достатньо добре описують експериментальні починаючи з енергій 10 еВ для CF₂, 15–20 еВ для CF₃ та 40 еВ для CF₄. Хороший кількісний опис перерізу передачі

імпульсу для молекули CF_4 отримано вище 50 еВ. Диференціальні перерізи розсіювання на радикалах CF_2 , CF_3 та молекулі CF_4 достатньо добре відтворюють експериментальні у різних інтервалах кутів: починаючи з енергій зіткнень 10 еВ для CF_2 ($100\text{--}180^\circ$), 15-20 еВ для CF_3 ($0\text{--}90^\circ$) та 20 еВ для CF_4 ($80\text{--}180^\circ$). Врахування ефектів поглинання призводить до певного зменшення величини перерізів.

Зроблено припущення, що значне перевищення експериментальних перерізів процесу $e^- + \text{CF}_3$ розсіювання над всіма теоретичними зобов'язане розсіюванню на збудженому радикалі, який отримують у процесі піролізу молекули CF_3I .

3. Вивчено поведінку перерізів розсіювання електрона молекулами фторидів сірки SF_m ($m = 1\text{--}6$) у діапазоні енергій зіткнень – від 5 до 700 еВ. Кутова поведінка диференціальних та енергетична поведінка інтегральних перерізів розсіювання якісно добре, починаючи з певних енергій, узгоджується із експериментальними даними. Хороша узгодженість між розрахованими нами та різними експериментальними і теоретичними інтегральними перерізами є при енергіях вище 100 еВ. Це пояснюється особливостями даного підходу – моделі незалежних атомів.

4. Показано, що розглянуті наближення моделі незалежних атомів можуть бути успішно застосовані до систематичного розрахунку характеристик розсіювання електрона на фтормістких гетероатомних молекулах у широкому діапазоні енергій зіткнень. Важливим є подальший розвиток теоретичних методів досліджень потенціального розсіювання на базі оптичного потенціалу взаємодії електрона з молекулярною мішенню в цілому.

ВИСНОВКИ ТА ЗАКЛЮЧНІ ПОЛОЖЕННЯ

Дисертаційна робота присвячена теоретичному дослідженню енергетичних характеристик, що описують утворення фрагментів у процесі дисоціативної іонізації молекул електронним ударом та особливостей поведінки перерізів потенціального розсіювання електрона молекулами. До основних результатів та висновків роботи можна віднести такі:

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 еВ, енергіях важливим є використання оптичного потенціала його взаємодії з усією молекулою.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Märk, T.D.: Fundamental Aspects of Electron Impact Ionization. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **45**, 125–145 (1982).
2. Illenberger, E., Momigny, J.: Gaseous Molecular Ions. In Ser.: Baumgärtel, H., et al. (eds.): *Topics in Physical Chemistry*. Steinkopff, Heidelberg (1992) 346 p.
3. Gross, J.H.: Principles of Ionization and Ion Dissociation. In: *Mass Spectrometry*. pp. 21–66. Springer Berlin Heidelberg, Berlin-Heidelberg (2011).
4. Mott, N.F., Massey, H.S.W.: *The theory of atomic collisions* (3rd ed.). Clarendon Press, Oxford (1965) 858 p.
5. Друкарев, Г.Ф.: Столкновения электронов с атомами и молекулами. Наука, Москва (1978) 256 с.
6. Burke, P.G.: *R-Matrix Theory of Atomic Collisions*. Springer, Berlin (2011) 746 p.
7. Christophorou, L.G., Olthoff, J.K.: *Fundamental Electron Interactions with Plasma Processing Gases*. Springer US, Boston, MA (2004) 780 p.
8. Levsen, K.: *Fundamental Aspects in Organic Mass Spectrometry*. In: *Progress in Mass Spectrometry*, Verlag Chemie, Weinheim, New York (1978) 312 p.
9. Christophorou, L.G., Olthoff, J.K.: Electron interactions with SF₆. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **29**(3), 267–330 (2000).
10. Zaviropulo, A.N., Shpenik, O.B., Snegursky, A.V., Chipev, F.F., Vukstich, V.S.: Threshold electron impact ionization of SF₆ molecule. *Tech. Phys. Lett.* **31**, 785–787 (2005).
11. Delwiche, J.: Ionization of sulphur hexafluoride by photon and electron impact. *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.* **55**, 215 (1969).
12. Pullen, B.P., Stockdale, J.A.D.: Dissociative ionization of SF₆ by electron impact. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **21**, 35–42 (1976).
13. V Dibeler, V.H., Mohler, F.L.: Dissociation of SF₆, CF₄, and SiF₄ by electron impact. *J. Res. Nat. Bur. Std.* **40**, 25 (1948).

14. Cho, H., Gulley, R.J., Trantham, K.W., Uhlmann, L.J., Dedman, C.J., Buckman, S.J.: Elastic electron scattering from sulfur hexafluoride. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 3531–3544 (2000).
15. Rohr, K.: Absolute differential cross sections for e-SF₆ scattering in the a_{1g} and t_{1u} resonance region. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **12**, L185–L188 (1979).
16. Johnstone, W.M., Newell, W.R.: Absolute vibrationally elastic cross sections for electrons scattered from water molecules between 6 eV and 50 eV. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 3633–3643 (1991).
17. Sakae, T., Sumiyoshi, S., Murakami, E., Matsumoto, Y., Ishibashi, K., Katase, A.: Scattering of electrons by CH₄, CF₄ and SF₆ in the 75–700 eV range. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 1385–1394 (1989).
18. Srivastava, S.K., Trajmar, S., Chutjian, A., Williams, W.: Absolute elastic differential electron scattering cross sections in the intermediate energy region. III. SF₆ and UF₆. *J. Chem. Phys.* **64**, 2767–2771 (1976).
19. Winstead, C., McKoy, V.: Low-energy electron collisions with sulfur hexafluoride, SF₆. *J. Chem. Phys.* **121**, 5828–5835 (2004).
20. Gianturco, F.A., Lucchese, R.R., Sanna, N.: On the scattering of low-energy electrons by sulphur hexafluoride. *J. Chem. Phys.* **102**, 5743 (1995).
21. Gianturco, F.A., Lucchese, R.R.: Electron scattering from gaseous SF₆: Comparing calculations with experiments. *J. Chem. Phys.* **114**, 3429–3439 (2001).
22. Jiang, Y., Sun, J., Wan, L.: Electron scattering by SF₆ molecules at intermediate energies. *Phys. Lett. A.* **231**, 231–234 (1997).
23. Zaviopulo, A.N., Shpenik, O.B., Markush, P.P., Mykyta, M.I.: Electron-impact ionization of sulfur in the gas phase. *Tech. Phys. Lett.* **40**, 13–17 (2014).
24. Berkovitz, J., Marquart, J.R.: Equilibrium Composition of Sulfur Vapor. *J. Chem. Phys.* **39**, 275–283 (1963).
25. Arnold, M., Kowalski, J., Putlitz, G. zu, Stehlin, T., Träger, F.: Study of the fragmentation of small sulphur clusters. *Z. Phys. D. At. Mol. Clust.* **3**, 329–333 (1986).
26. Rühl, E.: Core level excitation, ionization, relaxation, and fragmentation of free clusters. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **229**, 117–142 (2003).

27. Rosinger, W., Grade, M., Hirschwald, W.: Electron Impact Induced Excitation Processes Involving the Sulfur Clusters S_2 to S_8 . *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. **87**, 536–542 (1983).
28. Saha, H.P., Lin, D.: Ab initio calculation for low-energy elastic scattering of electrons from sulfur atoms. *Phys. Rev. A*. **56**, 1897–1903 (1997).
29. Zatsarinny, O., Tayal, S.S.: Low-energy electron collisions with atomic sulfur: *R*-matrix calculation with non-orthogonal orbitals. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 3383–3400 (2001).
30. Murai, H., Ishijima, Y., Mitsumura, T., Sakamoto, Y., Kato, H., Hoshino, M., Blanco, F., García, G., Limão-Vieira, P., Brunger, M.J., Buckman, S.J., Tanaka, H.: A comprehensive and comparative study of elastic electron scattering from OCS and CS_2 in the energy region from 1.2 to 200 eV. *J. Chem. Phys.* **138**, 054302 (2013).
31. Kaur, S., Bharadvaja, A., Baluja, K.L.: Electron-impact study of S_3 using the *R*-matrix method. *Phys. Rev. A*. **83**, 062707 (2011).
32. Zaviopulo, A.N., Mykyta, M.I., Mylymko, A.N., Shpenik, O.B.: Ionization and dissociative ionization of methane molecules. *Tech. Phys.* **58**, 1251–1257 (2013).
33. Plessis, P., Marmet, P., Dutil, R.: Ionisation and appearance potentials of CH_4 by electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **16**, 1283–1294 (1983).
34. Stano, M., Matejcik, S., Skalny, J.D., Märk, T.D.: Electron impact ionization of CH_4 : ionization energies and temperature effects. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 261–271 (2003).
35. Chatham, H., Hils, D., Robertson, R., Gallagher, A.: Total and partial electron collisional ionization cross sections for CH_4 , C_2H_6 , SiH_4 , and Si_2H_6 . *J. Chem. Phys.* **81**, 1770–1777 (1984).
36. Vašková, E., Stano, M., Matejčík, š, Skalný, J., Mach, P., Urban, J., Märk, T.: Electron impact ionization of C_2H_6 : ionization energies and temperature effects. *Int. J. Mass Spectrom.* **235**, 155–162 (2004).
37. Plessis, P., Marmet, P.: Electroionization study of ethane: structures in the ionization and appearance curves. *Can. J. Chem.* **65**, 2004–2008 (1987).

38. Plessis, P., Marmet, P.: Electroionization study of ethane: ionization and appearance energies, ion-pair formations and negative ions. *Can. J. Chem.* **65**, 1424–1432 (1987).
39. Wang, P., Vidal, C.R.: Dissociation of multiply ionized alkanes from methane to n-butane due to electron impact. *J. Chem. Phys.* **280**, 309–329 (2002).
40. Tian, C., Vidal, C.R.: Electron impact dissociative ionization of ethane: Cross sections, appearance potentials, and dissociation pathways. *J. Chem. Phys.* **109**, 1704–1712 (1998).
41. 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).
42. 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).
43. Yoon, J.-S., Song, M.-Y., Kato, H., Hoshino, M., Tanaka, H., Brunger, M.J., Buckman, S.J., Cho, H.: Elastic Cross Sections for Electron Collisions with Molecules Relevant to Plasma Processing. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **39**, 033106 (2010).
44. Maddern, T.M., Hargreaves, L.R., Francis-Staite, J.R., Brunger, M.J., Buckman, S.J., Winstead, C., McKoy, V.: Absolute Electron Scattering Cross Sections for the CF_2 Radical. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 063202 (2008).
45. 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).
46. Brunton, J.R., Hargreaves, L.R., Maddern, T.M., Buckman, S.J., García, G., Blanco, F., Zatsarinny, O., Bartschat, K., Jones, D.B., da Silva, G.B., Brunger, M.J.: Differential cross sections for low-energy elastic electron scattering from the CF_3 radical. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **46**, 245203 (2013).
47. Francis-Staite, J.R., Maddern, T.M., Brunger, M.J., Buckman, S.J., Winstead, C., McKoy, V., Bolorizadeh, M.A., Cho, H.: Differential and integral cross sections for elastic electron scattering from CF_2 . *Phys. Rev. A.* **79**, 052705 (2009).

48. Mann, A., Linder, F.: Low-energy electron scattering from halomethanes. I. Elastic differential cross section for e-CF₄ scattering. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 533–543 (1992).
49. Boesten, L., Tanaka, H., Kobayashi, A., Dillon, M.A., Kimura, M.: Crossed-beam experiment for the scattering of low energy electrons from CF₄. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **25**, 1607–1620 (1992).
50. Varella, M.T. do N., Winstead, C., McKoy, V., Kitajima, M., Tanaka, H.: Low-energy electron scattering by CH₃F, CH₂F₂, CHF₃, and CF₄. *Phys. Rev. A.* **65**, 022702 (2002).
51. Rozum, I., Tennyson, J.: Elastic differential cross sections for the CF_x (x = 1, 2, 3) radicals. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 957–966 (2004).
52. Lee, M.-T., Iga, I., Brescansin, L.M., Machado, L.E., Machado, F.B.C.: Theoretical study on electron–free-radical scattering: An application to CF. *Phys. Rev. A.* **66**, 012720 (2002).
53. Демеш, Ш.Ш.: Енергії появи іонів фторидів сірки та енергії іонізації молекулярних орбіталей. *Наук. Вісн. Ужг. Унів. Сер. Фіз.* **38**, 110–120 (2015).
54. Демеш, Ш.Ш.: Метод оптичного потенціалу для розсіювання електрона молекулою. *Наук. Вісн. Ужг. Унів. Сер. Фіз.* **38**, 149–156 (2015).
55. 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).
56. 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).
57. 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).
58. Демеш, Ш.Ш., Келемен, В.І., Ремета, Е.Ю.: Потенціальне розсіювання електрона молекулою. *Ж. Фіз. Досл.* **19**(4), 4301 (2016).
59. Demesh, Sh.Sh., Kelemen, V.I., Remeta, E.Yu.: Potential electron scattering by P₂ and P₃ phosphorus molecules. *Ukr. J. Phys.* **61**(4), 291–300 (2016).

60. 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).
61. 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).
62. Levine, I.N.: *Quantum Chemistry* (5th ed.). Prentice-Hall, New Jersey (2000) 751 p.
63. Morrison, M.A.: The Physics of Low-energy Electron-Molecule Collisions: A Guide for the Perplexed and the Uninitiated. *Aust. J. Phys.* **36**, 239–286 (1983).
64. Cramer, C.J.: *Essentials of computational chemistry: theories and models* (2nd ed.). Wiley, Chichester (2004) 596 p.
65. Вакарчук, І.О.: *Квантова механіка: Підр. ЛНУ ім. І Франка, Львів* (1998) 616 с.
66. Szabo, A, Ostlund, N.S.: *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory* (2nd ed.). Dover Pub., New York (1996) 466 p.
67. Ландау, Л.Д., Лифшиц, Е.М.: *Курс теоретической физики: Учеб. пособ.: Для вузов. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория)* (6-е изд., испр.) ФИЗМАТЛИТ, Москва (2004) 800 с.
68. Atkins, P., Friedman, R.: *Molecular Quantum Mechanics* (4th ed.). Oxford University Press, New York (2005) 573 p.
69. Lowe, J.P., Peterson, K.A.: *Quantum chemistry* (3rd ed.). Elsevier Academic Press, Burlington (2006) p 703.
70. Mueller, M.R.: *Fundamentals of quantum chemistry molecular spectroscopy and modern electronic structure computations*. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York (2005) 265 p.
71. Фок, В.А.: *Начала квантовой механики*. Наука, Москва (1976) 376 с.
72. Edmonds, A.R.: *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (4th ed.). Princeton University Press, New Jersey (1996) 160 p.
73. Møller, C., Plesset, M.S.: Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* **46**, 618–622 (1934).

74. Glushkov, V.N., Tsaune, A.Ya.: Ab initio calculation of excited state energies using basis set optimization and open-shell Moller-Plesset perturbation. *Chem. Phys. Lett.* **262**, 59 (1996).
75. Laidig, W.D., Fitzgerald, G, Bartlett, R. J.: Is fifth-order MBPT enough? *Chem. Phys. Lett.* **113**, 151 (1985).
76. Čížek, J.: On the Correlation Problem in Atomic and Molecular Systems. Calculation of Wavefunction Components in Ursell-Type Expansion Using Quantum-Field Theoretical Methods. *J. Chem. Phys.* **45**, 4256 (1966).
77. Helgaker, T., Klopper, W., Halkier, A., Bak, K.L., Jørgensen, P., Olsen, J.: Highly accurate ab initio computation of thermochemical data. In: Cioslowski, J., (ed.) *Understanding Chemical Reactivity, Vol. 22: Quantum-Mechanical Prediction of Thermochemical Data*. pp. 1–30. Kluwer, Dordrecht (2001).
78. Raghavachari, K, Anderson, J.B.: Electron Correlation Effects in Molecules. *J. Phys. Chem.* **100**, 12960 (1996).
79. Hohenberg, P., Kohn, W.: Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
80. Kohn, W., Sham, L.J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
81. Parr, R.G., Yang, W.: *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, New York (1989) 333 p.
82. Becke, A.D.: Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *J. Chem. Phys.* **140**, 18A301 (2014).
83. Vosko, S.H., Wilk, L., Nusair, M.: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis *Can. J. Phys.* **58**(8), 1200–1211 (1980).
84. Becke, A.D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
85. Becke, A.D.: Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *J. Chem. Phys.* **107**, 8554 (1997).

86. Fiolhais, C., Nogueira F., Marques, M. (eds.): A Primer in Density Functional Theory. Springer-Verlag, Heidelberg (2003) 258 p.
87. Capelle, K.: A bird's-eye view of density-functional theory. *Brazilian Journal of Physics*. **36**, 1318–1343 (2006).
88. van Leeuwen, R.: Density functional approach to the many-body problem: key concepts and exact functionals. *Advances in Quantum Chemistry*. **43**, 25–94 (2003).
89. Marques, M, Gross, E.: Time-Dependent Density Functional Theory. In: Fiolhais, C., Nogueira F., Marques, M. (eds.) A Primer in Density Functional Theory. pp. 144–184. Springer-Verlag, Heidelberg (2003).
90. Hehre, W.J., Lathan, W.A., Ditchfield, R., Newton, M.D., Pople, J. A.: Gaussian 70. Quantum Chemistry Program Exchange, Program No. 237, 1970.
91. Curtiss, L.A., Redfern, P.C., Raghavachari, K.: Gaussian-4 theory. *J. Chem. Phys.* **126**, 084108 (2007).
92. Schmidt, M.W., Baldridge, K.K., Boatz, J.A., Elbert, S.T., Gordon, M.S., Jensen, J.H., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K.A., Su, S., Windus, T.L., Dupuis, M., Montgomery, J.A.: General atomic and molecular electronic structure system. *Journal of Computational Chemistry*. **14**, 1347–1363 (1993).
93. Bode, B.M., Gordon, M.S.: MacMolPlt: a graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. **16**(3), 133–138 (1998).
94. Hanwell, M.D., Curtis, D.E., Lonie, D.C., Vandermeersch, T., Zurek, E., Hutchison, G.R.: Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*. **4**, 17 (2012).
95. <http://www.msg.ameslab.gov/index.html>. Здійснено доступ 28 травня 2018 р.
96. Werner, H.-J., Knowles, P.J., Knizia, G., Manby, F.R., Schütz, M.: Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package: Molpro. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*. **2**, 242–253 (2012).
97. <https://www.molpro.net/> Здійснено доступ 28 травня 2018 р.
98. Werner, W.S.M.: Electron transport in solids for quantitative surface analysis. *Surface and Interface Analysis*. **31**, 141–176 (2001).

99. Jablonski, A.: Comparison of electron elastic-scattering cross sections calculated from two commonly used atomic potentials. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **33**(2), 409–451 (2004).
100. Khare, S.P.: *Introduction to the Theory of Collisions of Electrons with Atoms and Molecules.* Springer US, Boston, MA (2001) 350 p.
101. Kessler, J.: *Polarized electrons.* Springer, Berlin-Heidelberg (1976) 223 p.
102. Kessler, J.: *Electron-Polarization Phenomena in Electron–Atom Collisions.* In: *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics.* pp. 81–163. Elsevier (1990).
103. Msezane, A.Z., Felfli, Z., Sokolovski, D.: Novel mechanism for nanoscale catalysis. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **43**, 201001 (2010).
104. Felfli, Z., Msezane, A.Z., Sokolovski, D.: Elastic scattering of slow electrons from Y, Ru, Pd, Ag and Pt atoms: search for nanocatalysts. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **44**, 135204 (2011).
105. Калоджеро, Ф.: *Метод фазовых функций в теории потенциального рассеяния.* Мир, Москва (1972) 294 с.
106. Баби́ков, В.В.: *Метод фазовых функций в квантовой механике.* Наука, Москва (1988) 256 с.
107. Жигунов, В.П., Захарьев, Б.Н.: *Методы сильной связи каналов в квантовой теории рассеяния.* Атомиздат, Москва (1974) 224 с.
108. Гайлитис, М.К.: *Метод сильной связи в теории электронно-атомных столкновений.* *Успехи Физических Наук* **116**(4) 665–686 (1975).
109. Олдер, О., Фернбах, С., Ротенберг, М.: *Вычислительные методы в физике атомных и молекулярных столкновений.* Мир, Москва (1974) 387 с.
110. Лендъел, В.И., Навроцкий, В.Т., Сабад, Е.П.: *Теория резонансных явлений в электрон-атомных столкновениях.* Наукова Думка, Киев (1988) 216 с.
111. Lengyel, V., Navrotsky, V., Sabad, E.: *Resonance phenomena in electron-atom scattering.* Springer-Verlag, Berlin-New York (1992) 186 p.
112. Lengyel, V., Zatsarinny, O., Remeta, E.: *Electron scattering on complex atoms (ions).* In: *Horizons in World Physics*, v. 234. Nova Science, Huntington, N.Y. (2000). 474 p.

113. Schwinger, J.: A Variational Principle for Scattering Problems. In: Minutes of the Meeting at Stanford University, California, July 11-12, 1947. *Phys. Rev.* **72**, 742 (1947).
114. Takatsuka, K., McKoy, V.: Extension of the Schwinger variational principle beyond the static-exchange approximation. *Phys. Rev. A.* **24**, 2473 (1981).
115. Takatsuka, K., McKoy, V.: Theory of electronically inelastic scattering of electrons by molecules. *Phys. Rev. A.* **30**, 1734 (1984).
116. Bettega, M.H.F., Ferreira, L.G., Lima, M.A.P.: Transferability of local-density norm-conserving pseudopotentials to electron-molecule-collision calculations. *Phys. Rev. A.* **47**, 1111–1118 (1993).
117. da Costa, R.F., Varella, M.T. do N., Bettega, M.H.F., Lima, M.A.P.: Recent advances in the application of the Schwinger multichannel method with pseudopotentials to electron-molecule collisions. *The European Physical Journal D.* **69**, 159 (2015).
118. Barbosa, A.S., Bettega, M.H.F.: Elastic cross sections for low-energy electron collisions with tetrahydropyran. *The European Physical Journal D.* **70**, 34 (2016).
119. Реймс, С.: Теория многоэлектронных систем. Мир, Москва (1976) 335 с.
120. Sur, S., Ghosh, A.S.: Local model exchange potentials. *Indian Journal of Physics.* **57**, 67–70 (1983).
121. Padial, N.T., Norcross, D.W.: Parameter-free model of the correlation-polarization potential for electron-molecule collisions. *Phys. Rev. A.* **29**, 1742–1748 (1984).
122. Nahar, S.N., Wadehra, J.M.: Relativistic approach for e^\pm scattering from argon. *Phys. Rev. A.* **43**, 1275–1289 (1991).
123. Burke, P.G.: *Potential Scattering in Atomic Physics*. Plenum, New York (1977) 138 p.
124. Staszewska, G., Schwenke, D.W., Thirumalai, D., Truhlar, D.G.: Quasifree-scattering model for the imaginary part of the optical potential for electron scattering. *Phys. Rev. A.* **28**, 2740–2751 (1983).
125. 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).

126. Gianturco, F.A., Thompson, D.G.: Computed static potentials for AH_n molecules: a scattering-orientated form. *Chemical Physics*. **14**, 111–120 (1976).
127. Gianturco, F.A., Jain A.: The theory of electron scattering from polyatomic molecules. *Physics Reports*. **143**(6), 347–425 (1986).
128. Gianturco, F.A., Di Martino, V., Jain, A.: Electron scattering from nonlinear molecules using multicentre wavefunction expansions. *Il Nuovo Cimento D*. **14**, 411–428 (1992).
129. Gianturco, F.A., Lucchese, R.R., Sanna, N.: Calculation of low-energy elastic cross sections for electron- CF_4 scattering. *J. Chem. Phys.* **100**, 6464 (1994).
130. Gianturco, F.A., Rodriguez-Ruiz, J.A., Sanna, N.: Elastic scattering of electrons by methane molecules. *Phys. Rev. A*. **52**, 1257 (1995).
131. Gianturco, F.A., Lucchese, R.R., Sanna, N.: Low-energy electron scattering by halo-methanes: Elastic and differential cross sections for CF_4 . *J. Chem. Phys.* **104**, 6482 (1996).
132. Gianturco, F.A., Meloni, S., Paoletti, P., Lucchese, R.R., Sanna, N.: Low-energy electron scattering from the water molecule: Angular distributions and rotational excitation. *J. Chem. Phys.* **108**, 4002 (1998).
133. Huo, W.M., Gianturco, F.A. eds: *Computational Methods for Electron–Molecule Collisions*. Springer US, Boston, MA (1995) 364 p.
134. Jain, A.: Elastic scattering of electrons and positrons by CH_4 at 25–800 eV. *J. Chem. Phys.* **78**(11), 6579 (1983).
135. Jain, A.: Total (elastic + absorption) cross sections for e- CH_4 collisions in a spherical model at 0.10–500 eV. *Phys. Rev. A*. **34**(5), 3707 (1986).
136. Jain, A.: Theoretical study of the total (elastic + inelastic) cross sections for electron- H_2O (NH_3) scattering at 10–3000 eV. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **21**, 905 (1988).
137. Jain, A., Baluja, K.L.: Total (elastic plus inelastic) cross sections for electron scattering from diatomic and polyatomic molecules at 10–5000 eV: H_2 , Li_2 , HF, CH_4 , N_2 , CO, C_2H_2 , HCN, O_2 , HCl, H_2S , PH_3 , SiH_4 , and CO_2 . *Phys. Rev. A*. **45**, 202 (1992).

138. Baluja, K.L., Jain, A.: Total (elastic and inelastic) scattering cross sections for several positron-molecule systems at 10–5000 eV: H₂, H₂O, NH₃, CH₄, N₂, CO, C₂H₂, O₂, SiH₄, CO₂, N₂O, and CF₄. *Phys. Rev. A.* **45**, 7838 (1992).
139. Jain, A.K., Tripathi, A.N.: Spin polarization parameters and cross section for electrons colliding with silane molecules. *Physics Letters A.* **231**, 224–230 (1997).
140. Raj, D.: A note on the use of the additivity rule for electron-molecule elastic scattering. *Physics Letters A.* **160**, 571–574 (1991).
141. Możejko, P., Żywicka-Możejko, B., Szmytkowski, Cz.: Elastic cross section calculations for electron scattering on polyatomic molecular targets: XY₄ (X=C, Si, Ge; Y=H, F, Cl), XF₆ (X=S, W, U), C₂F₆ and C₆Y₆ (Y=H, F). *Uzh. Univ. Sci. Herald. Ser. Phys.* **8**(1) 108-111 (2000).
142. Blanco F., García, G.: Screening corrections for calculation of electron scattering from polyatomic molecules *Phys. Lett. A.* **317**, 458-462 (2003).
143. Blanco, F., García, G.: Screening corrections for calculation of electron scattering differential cross sections from polyatomic molecules. *Phys. Lett. A.* **330**, 230–237 (2004).
144. Yates, A.C.: Spin Polarization of Low-Energy Electrons Scattered Elastically from Atoms and Molecules. *Phys. Rev.* **176**, 173–180 (1968).
145. Sanna, N., Gianturco, F.A.: SCELlib: A parallel computational library of molecular properties in the single center approach. *Computer Physics Communications.* **128**, 139–169 (2000).
146. Altmann, S.L.: On the symmetries of spherical harmonics. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* **53**, 343 (1957).
147. Märk, T.D., Dunn, G.H. (eds.): *Electron Impact Ionization.* Springer, Vienna (1985) 384 p.
148. Kovács, S.T.S., Herczku, P., Juhász, Z., Sulik, B.: Fragmentation of H₂O molecules induced by singly charged projectiles. *J. Phys.: Conf. Ser.* **635**, 032115 (2015).
149. Kovács, S.T.S., Herczku, P., Juhász, Z., Sarkadi, L., Gulyás, L., Sulik, B.: Ionization of small molecules induced by H⁺, He⁺, and N⁺ projectiles: Comparison of experiment with quantum and classical calculations. *Phys. Rev. A.* **94**, 012704 (2016).

150. Kovács, S.T.S., Herczku, P., Juhász, Z., Sarkadi, L., Gulyás, L., Sulik, B.: Dissociative ionization of the H₂O molecule induced by medium-energy singly charged projectiles. *Phys. Rev. A*. **96**, 032704 (2017).
151. Demesh, S., Remeta, E.: Appearance energies of the SF₆ 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).
152. Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase Release 19 (April 2018). NIST Standard Reference Database 101. <https://cccbdb.nist.gov/geom1x.asp> (2018). Здійснено доступ 28 травня 2018 р.
153. Kuchitsu, K. (Ed.): *Structure of Free Polyatomic Molecules*. Springer, Berlin-Heidelberg (1998) 225 p.
154. Patterson, C.W., Herlemont, F., Azizi, M., Lemaire, J.: Doppler-free two-photon spectroscopy of the 2v³ band of SF₆. *J. Mol. Spectrosc.* **108**, 31–41 (1984).
155. Tolles, W.M., Gwinn, W.D.: Structure and Dipole Moment for SF₄. *Chem. Phys.* **36**, 1119–1121 (1962).
156. Lovas, F.J., Tiemann, E.: *Microwave Spectral Tables I. Diatomic Molecules*. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **3**, 609–770 (1974).
157. Huber, K.P.; Herzberg, G.: *Molecular spectra and molecular structure. IV. Constants of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Reinhold, New York-London (1979) 716 p.
158. Stanski, T., Adamczyk, B.: Measurements of dissociative ionization cross section of SF₆ by using double collector cycloidal mass spectrometer. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **46**, 31–34 (1983).
159. Radzig, A.A., Smirnov, B.M.: *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*. Springer, Berlin-Heidelberg (1985) 466 p.
160. Irikura, K.K.: *Experimental Vibrational Zero-Point Energies: Diatomic Molecules*. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **36**, 389 (2007).
161. Lias, S.G., Levin, R.D., Kafafi, S.A.: *Ion Energetics Data*. In: Linstrom, P.J., Mallard, W.G. (eds.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number*

69. NIST, Gaithersburg MD. <https://doi.org/10.18434/T4D303> (2018). Здійснено доступ 28 травня 2018 р.
162. Lias, S.G., Liebman, J.F.: Ion Energetics Data. In: Linstrom, P.J., Mallard, W.G. (eds.) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. NIST, Gaithersburg MD. <https://doi.org/10.18434/T4D303> (2018). Здійснено доступ 28 травня 2018 р.
163. Kiang, T., Estler, R.C., Zare, R.N.: Upper and lower bounds on the F_5S-F bond energy. *J. Chem. Phys.* **70**, 5925 (1979).
164. Hildenbrand, D.L.: Mass spectrometric studies of some gaseous sulfur fluorides. *J. Phys. Chem.* **77**, 897–902 (1973).
165. Lias, S.G., Bartmess, J.E., Liebman, J.F., Holmes, J.L., Levin, R.D., Mallard, W.G.: Ion Energetics Data. In: Linstrom, P.J., Mallard, W.G. (eds.) NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69. NIST, Gaithersburg MD. <https://doi.org/10.18434/T4D303> (2018). Здійснено доступ 28 травня 2018 р.
166. Tarnovsky, V., Deutsch, H., Martus, K.E., Becker, K.: Electron impact ionization of the SF_5 and SF_3 free radicals. *J. Chem. Phys.* **109**, 6596–6600 (1998).
167. Iio, M., Goto, M., Toyoda, H., Sugai, H.: Relative Cross Sections for Electron-Impact Dissociation of SF_6 into SF_x ($x=1-3$) Neutral Radicals. *Contrib. Plasma Phys.* **35**, 405–413 (1995).
168. Jacob, M.E.: Vibrational and Electronic Energy Levels of Polyatomic Transient Molecules. Supplement B. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **32**, 1–441 (2003).
169. Glinski, R.J.: A new molecular electronic emission spectrum observed in the reaction of F_2 with CS_2 . *Chem. Phys. Lett.* **129**, 342–345 (1986).
170. Li, Q., Shu, J., Zhang, Q., Yu, S., Zhang, L., Chen, C., Ma, X.: Electronic Band Systems of SF_2 Radicals Observed by Resonance-Enhanced Multiphoton Ionization. *J. Phys. Chem. A.* **102**, 7233–7240 (1998).
171. Porter, T.L.: Emission Spectrum of Molecular Fluorine. *J. Chem. Phys.* **48**, 2071–2083 (1968).
172. Cornford, A.B., Frost, D.C., McDowell, C.A., Ragle, J.L., Stenhouse, I.A.: Photoelectron Spectra of the Halogens. *J. Chem. Phys.* **54**, 2651–2657 (1971).

173. Brotton, S.J., McConkey, J.W.: Dissociative excitation and fragmentation of S_8 by electron impact. *J. Chem. Phys.* **134**, 204301 (2011).
174. Millefiori, S., Alparone, A.: Ab Initio Study of the Structure and Polarizability of Sulfur Clusters, S_n ($n=2-12$). *J. Phys. Chem. A.* **105**, 9489–9497 (2001).
175. Demesh, Sh.Sh., Remeta, E. Yu.: Appearance energies of S_k^+ ions from S_n molecules studied ab initio. In: Tókési, K. (ed.) *Book of Abstracts of 3rd XLIC General Meeting*, p. 33. ATOMKI/ DE/ ELFT, Debrecen (2015).
176. 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 am Main, 5–9 Sept. 2016, p. 137.
177. Jones, R.O., Ballone, P.: Density functional and Monte Carlo studies of sulfur. I. Structure and bonding in S_n rings and chains ($n=2-18$). *J. Chem. Phys.* **118**, 9257 (2003).
178. Kerr, J.A.: Bond Dissociation Energies by Kinetic Methods. *Chem. Rev.* **66**, 465–500 (1966).
179. Cotton, F.A., Wilkinson, G.: *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text*. Interscience Publishers, New York (1972) 1145 p.
180. Hunsicker, S., Jones, R.O., Ganteför, G.: Rings and chains in sulfur cluster anions S^- to S_9^- : Theory (simulated annealing) and experiment (photoelectron detachment). *J. Chem. Phys.* **102**, 5917–5936 (1995).
181. Bartmess, J.E.: Negative Ion Energetics Data. In: Linstrom, P.J., Mallard, W.G. (eds.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. NIST, Gaithersburg MD. <https://doi.org/10.18434/T4D303> (2018). Здійснено доступ 28 травня 2018 р.
182. Rosenstock, H.M., Draxl, K., Steiner, B.W., Herron, J.T.: Ion Energetics Data. In: Linstrom, P.J., Mallard, W.G. (eds.) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. NIST, Gaithersburg MD. <https://doi.org/10.18434/T4D303> (2018). Здійснено доступ 28 травня 2018 р.

183. Sharifi, M., Kong, F., Chin, S.L., Mineo, H., Dyakov, Y., Mebel, A.M., Chao, S.D., Hayashi, M., Lin, S.H.: Experimental and Theoretical Investigation of High-Power Laser Ionization and Dissociation of Methane. *J. Phys. Chem. A*. **111**, 9405–9416 (2007).
184. Fuentes, B.E., López-Patiño, J., Yousif, F.B., Martínez, H.: Ionization and fragmentation of CH₄ by proton impact. *International Journal of Mass Spectrometry*. **411**, 21–26 (2016).
185. Luna, H., Cavalcanti, E.G., Nickles, J., Sigaud, G.M., Montenegro, E.C.: CH₄ ionization and dissociation by proton and electron impact. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 4717 (2003).
186. Jacquemin, D., Morales, J.A., Deumens, E., Öhrn, Y.: Electron nuclear dynamics of proton collisions with methane at 30 eV. *J. Chem. Phys.* **107**, 6146–6155 (1997).
187. Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., et al.: Gaussian 09, Revision E.01. Gaussian Inc., Wallingford CT (2009).
188. Hirota, E.: Anharmonic Potential Function and Equilibrium Structure of Methane. *J. Mol. Spect.* **77**, 213–221 (1979).
189. Herzberg, G.: Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. In: Herzberg, G. (ed.) *Molecular spectra and molecular structure (Vol. III)*. Van Nostrand, Princeton (1966) 745 p.
190. Willitsch, S., Imbach, L.L., Merkt, F.: The ionization energy of methylene (CH₂) from a rotationally resolved photoelectron spectrum and its thermochemical implications. *J. Chem. Phys.* **117**, 1939–1940 (2002).
191. Ren, X., Pflüger, T., Weyland, M., Baek, W.Y., Rabus, H., Ullrich, J., Dorn, A.: High-resolution (*e*, 2*e* + ion) study of electron-impact ionization and fragmentation of methane. *J. Chem. Phys.* **142**, 174313 (2015).
192. Au, J.W., Cooper, G., Brion, C.E.: The molecular and dissociative photoionization of ethane, propane, and n-butane: Absolute oscillator strengths (10–80 eV) and breakdown pathways, *J. Chem. Phys.* **173**, 241–265 (1993).

193. Hoshina, K., Kawamura, H., Tsuge, M., Tamiya, M., Ishiguro, M.: Metastable decomposition and hydrogen migration of ethane dication produced in an intense femtosecond near-infrared laser field. *J. Chem. Phys.* **134**, 064324 (2011).
194. Kanya, R., Kudou, T., Schirmel, N., Miura, S., Weitzel, K.-M., Hoshina, K., Yamanouchi, K.: Hydrogen scrambling in ethane induced by intense laser fields: Statistical analysis of coincidence events. *J. Chem. Phys.* **136**, 204309 (2012).
195. Радциг, А.А., Смирнов Б.М.: Справочник по атомной и молекулярной физике. Атомиздат, Москва (1980) 240 с.
196. Suzuki, I.H., Maeda, K.: Behavior of hydrogen atoms in the fragmentation of CH_3CD_3 . *Can. J. Chem.* **55**, 3124–3131 (1977).
197. Demesh, Sh., Kovács, S.T.S., Herczku, P., Juhász, Z., Sulik, B.: Kinetic energy distribution of the fragment ions in $\text{H}^+ + \text{C}_2\text{H}_6$ 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).
198. 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.
199. Blanco, F., García, G.: Interference effects in the electron and positron scattering from molecules at intermediate and high energies. *Chem. Phys. Lett.* **635**, 321–327 (2015).
200. Verkhovtsev, A., Ellis-Gibbings, L., Blanco, F., García, G.: Interference effects in electron scattering from small water clusters. *Chem. Phys. Lett.* **685**, 504–510 (2017).
201. Mozejko, P., Żywicka-Mozejko, B., Szmytkowski, C.: Elastic cross-section calculations for electron collisions with XY_4 ($\text{X}=\text{Si}, \text{Ge}$; $\text{Y}=\text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) molecules. *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Res. B.* **196**, 245–252 (2002).
202. Kelemen, V.I., Dovhanych, M.M., Remeta E.Yu.: Potential Electron Scattering By Phosphorus Atom. *Ukr. J. Phys.* **59**, 569–580 (2014).

203. Келемен, В.И., Ремета, Е.Ю.: Релятивистский оптический потенциал и характеристики процесса упругого рассеяния электрона на тяжелом атоме. Доп. НАН України **1**, 65–71 (2013).
204. Balashov, V.V., Grishanova, S.I., Kruglova, I.M., Senashenko, V.S.: Possibilities of diagonalization method for calculating the atomic system resonances. Phys. Lett. A. **27**, 101–102 (1968).
205. Балашов, В.В., Гришанова, С.И., Круглова, И.М., Сенашенко В.С.: Автоионизационные состояния в гелиеподобных ионах. Опт. спектр. **28**, 859–868 (1970).
206. Burke, P.G., Hibbert, A., Robb, W.D.: Electron scattering by complex atoms. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **4**, 153–161 (1971).
207. Zatsarinny, O., Fischer, C.F.: The use of basis splines and non-orthogonal orbitals in *R*-matrix calculations: application to Li photoionization. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **33**, 313–341 (2000).
208. Zatsarinny, O., Tayal, S.S.: *R*-matrix calculation with non-orthogonal orbitals for electron-impact excitation of atomic oxygen. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35**, 241–253 (2002).
209. Zatsarinny, O., Tayal, S.S.: Electron impact collision strengths and rates for neutral sulphur using the *B*-spline *R*-matrix approach. J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **35**, 2493–2503 (2002).
210. Zatsarinny, O.: BSR: *B*-spline atomic *R*-matrix codes. Comp. Phys. Comm. **174**, 273–356 (2006).
211. 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).
212. Ремета, Е.Ю., Келемен, В.И.: Асиметрія пружного розсіювання електронів атомами з напівзаповненими підоболонками. Доп. НАН України. **1**, С.77–82 (2010).
213. Feshbach, H.: Unified theory of nuclear reactions II. Ann. Phys. **19**, 287–313 (1962).
214. Пич, Дж.: Дальнодействующие взаимодействия в атомах и двухатомных молекулах. У: Берк, Ф.Г., Эйсер, В.Б., Хаммер, Д.Г., Персиваль, И.С. (ред.) Атомы в астрофизике. с. 125–173. Мир, Москва (1986).

215. Ремета, Е.Ю., Келемен, В.И.: Оптические потенциалы для упругого рассеяния электрона на атоме в спин-поляризованном приближении. *Ж. Тех. Физ.* **80**, 18–26 (2010).
216. Cowan, R.D.: *The theory of atomic structure and spectra*. University of California Press, Berkeley (1981) 731 p.
217. Kumar, P., Jain, A.K., Tripathi, A.N., Nahar, S.N.: Spin-polarization parameters and cross sections for electron scattering from zinc and lead atoms. *Phys. Rev. A.* **49**, 899–907 (1994).
218. McCarthy, I.E., Noble, C.J., Phillips, B.A., Turnbull, A.D.: Optical model for electron scattering from inert gases. *Phys. Rev. A.* **15**, 2173–2185 (1977).
219. Kelemen, V.I., Remeta, E.Y., Sabad, E.P.: Scattering of electrons by Ca, Sr, Ba and Yb atoms in the 0-200 eV energy region in the optical potential model. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28**, 1527–1546 (1995).
220. Bransden, B.H., McDowell, M.R.C., Noble, C.J., Scott, T.: Equivalent exchange potentials in electron scattering. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **9**, 1301–1317 (1976).
221. Gianturco, F.A., Scialla, S.: Local approximations of exchange interaction in electron-molecule collisions: the methane molecule. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**, 3171–3189 (1987).
222. O’Connell, J.K., Lane, N.F.: Nonadjustable exchange-correlation model for electron scattering from closed-shell atoms and molecules. *Phys. Rev. A.* **27**, 1893–1903 (1983).
223. Келемен, В., Стойка, В., Ремета Е.: Пружне розсіювання повільних електронів атомами кальцію в наближенні оптичного потенціалу. *Вісник львів. універ. Сер. фіз.* **39**, 60–67 (2006).
224. Kelemen, V., Remeta, E.: Elastic electron and positron scattering by calcium atom in optical potential approach. In: Fainstein, P.D., et al. (eds.) *Proceedings, 24th International Conference on Photonic, Electronic and Atomic Collisions (ICPEAC 2005)*, Rosario (2005).

225. Ремета, Є.Ю., Келемен, В.І.: Оптичні потенціали розсіювання електронів та позитронів багатоелектронними атомами. *Наук. Вісн. Ужг. Унів. Сер. Фіз.* **19**, 119–125 (2006).
226. Келемен, В.І., Довганич, М.М.: Диференціальні перерізи пружного розсіювання електронів на атомах Кг та Yb. *Наук. Вісн. Ужг. Унів. Сер. Фіз.* **19**, 105–118 (2006).
227. Perdew, J.P., Zunger, A.: Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B.* **23**, 5048–5079 (1981).
228. Фарберович, О.В., Власов, С.В., Нижникова, Г.П.: Программа самосогласованного релятивистского расчета атомных и ионных структур в приближении локальной спиновой плотности. 1. Численные методы и описание программы. Деп. ВИНТИ. 4.05.83, № 2953-83. ВГУ, Воронеж (1983) 43 с.
229. Staszewska, G., Schwenke, D.W., Truhlar, D.G.: Investigation of the shape of the imaginary part of the optical-model potential for electron scattering by rare gases. *Phys. Rev. A.* **29**, 3078–3091 (1984).
230. Staszewska, G., Schwenke, D.W., Truhlar, D.G.: Optical model for electron scattering by Ar at 30–3000 eV: Test of the adiabatic model for charge polarization and a quasi-free scattering model for inelastic effects. *Int. J. Quant. Chem.* **24**, 163–176 (2009).
231. Furness, J.B., McCarthy, I.E.: Semiphenomenological optical model for electron scattering on atoms. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **6**, 2280–2291 (1973).
232. Gianturco, F.A.: Collision Theory for Atoms and Molecules. In: NATO ASI series. Series B, Physics, vol. 196. Springer US, Boston, MA (1989) 554 p.
233. Demesh, Sh., Kelemen, V., Remeta, E.: Potential electron scattering by the Sb₂ and Sb₄ antimony molecules. In: Extended Abstracts of the 12th European Conference on Atoms Molecules and Photons, Goethe-Universität, Frankfurt am Main, 5–9 Sept. 2016, p. 107.
234. Lewis, J.S.: Physics and chemistry of the solar system (2nd ed.). Elsevier, Amsterdam-Boston (2004) 655 p.

235. Bhushan, K.G., Rao, K.C., Gadkari, S.C., Yakhmi, J.V., Gupta, S.K.: Elastic differential cross sections for electron scattering from SF₆ and CS₂. *Phys. Rev. A.* **79**, 012702 (2009).
236. Sohn, W., Kochem, K.-H., Scheuerlein, K.M., Jung, K., Ehrhardt, H.: Low-energy electron impact spectroscopy of OCS and CS₂. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **20**, 3217–3236 (1987).
237. Allan, M.: Threshold peaks and structures in elastic and vibrationally inelastic electron impact cross sections for CS₂. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 2489–2500 (2003).
238. Szmytkowski, Cz.: Total absolute cross section measurements for electron scattering on CS₂ molecules. *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20**, 6613–6616 (1987).
239. Bettega, M.H.F., Natalense, A.P.P., Lima, M.A.P., Ferreira, L.G.: Elastic scattering of low-energy electrons by carbon disulphide. *Brazil. J. Phys.* **30**, 189–194 (2000).
240. Brescansin, L.M., Iga, I., Machado, L.E., Michelin, S.E., Lee, M.-T.: Cross sections for electron scattering by carbon disulfide in the low- and intermediate-energy range. *Phys. Rev. A.* **81**, 012709 (2010).
241. Gianturco, F.A., Stoecklin, T.: Low-energy electron scattering from gaseous CS₂: angular distributions and effect of exchange forces. *Eur. Phys. J. D.* **42**, 85–91 (2007).
242. Lee, M.T., Michelin, S.E., Kroin, T., Veitenheimer, E.: Elastic and total cross sections for electron-carbon disulfide collisions. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, 3043–3053 (1999).
243. Gulley, R.J., Brunger, M.J., Buckman, S.J.: The scattering of low energy electrons from hydrogen sulphide. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **26**, 2913–2925 (1993).
244. Rawat, P., Iga, I., Lee, M.-T., Brescansin, L.M., Homem, M.G.P., Machado, L.E.: Cross sections for elastic electron–hydrogen sulfide collisions in the low- and intermediate-energy range. *Phys. Rev. A.* **68**, 052711 (2003).
245. Szmytkowski, Cz., Maciąg, K.: Absolute total electron-scattering cross section of H₂S. *Chem. Phys. Lett.* **129**, 321–324 (1986).

246. Szmytkowski, Cz., Możejko, P., Krzysztofowicz, A.: Measurements of absolute total cross sections for electron scattering from triatomic polar molecules: SO₂ and H₂S. *Rad. Phys. Chem.* **68**, 307–311 (2003).
247. Gianturco, F.A.: Ab initio model calculations to treat electron scattering from polar polyatomic targets: H₂S and NH₃. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, 4627–4648 (1991).
248. Gupta, M., Baluja, K.L.: Application of R-matrix method to electron-H₂S collisions in the low energy range. *Eur. Phys. J. D.* **41**, 475–483 (2007).
249. Jain, A., Thompson, D.G.: Low-energy electron scattering by H₂S molecules: elastic, rotational and vibrational excitation. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **17**, 443–460 (1984).
250. Natalense, A.P.P., Varella, M.T. do N., Bettega, M.H.F., Ferreira, L.G., Lima, M.A.P.: Applications of the Schwinger multichannel method with pseudopotentials to electron scattering from polyatomic molecules I: elastic cross sections. *Brazil. J. Phys.* **31**, 15–20 (2001).
251. Strand, T.G., Bonham, R.A.: Analytical Expressions for the Hartree–Fock Potential of Neutral Atoms and for the Corresponding Scattering Factors for X Rays and Electrons. *J. Chem. Phys.* **40**, 1686–1691 (1964).
252. Burke, P.G., Joachain, C.J.: *Theory of Electron–Atom Collisions: Part 1: Potential Scattering*. Springer US, New York (1995) 255 p.
253. Bartschat, K., Burke, P.G., David, A.C.: *Electron Scattering by Atoms, Ions, and Molecules*. In: Andrews, D.L. (ed) *Encyclopedia of applied spectroscopy*, pp. 209–282. Wiley-VCH, Weinheim, Germany (2009).
254. Christophorou, L.G., Olthoff, J.K., Rao, M.V.V.S.: Electron Interactions with CF₄. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **25**, 1341–1388 (1996).
255. Diniz, R.B., Lima, M.A., da Paixão, F.J.: Elastic differential cross sections for electron collision with CF₃ and CF₃H. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32**, L539–L545 (1999).
256. Zatsarinny, O., Bartschat, K., Bandurina, L., Gedeon, V.: Electron-impact excitation of carbon. *Phys. Rev. A.* **71**, 042702 (2005).

257. Gedeon, V., Gedeon, S., Lazur, V., Nagy, E., Zatsarinny, O., Bartschat, K.: *B-spline R-matrix-with-pseudostates* calculations for electron-impact excitation and ionization of fluorine. *Phys. Rev. A*. **89**, 052713 (2014).
258. 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).
259. 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).
260. 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.
261. 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.
262. Iga, I., Rawat, P., Sanches, I.P., Lee, M.-T., Homem, M.G.P.: An experimental study on elastic electron-trifluoromethane (CHF_3) scattering in the low and intermediate energy ranges. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 2319–2326 (2005).
263. 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).
264. Poutsma, J.C., Paulino, J.A., Squires, R.R.: Absolute Heats of Formation of CHCl , CHF , and CClF . A Gas-Phase Experimental and G2 Theoretical Study. *J. Phys. Chem. A*. **101**, 5327–5336 (1997).

265. Khare, S.P., Raj, D., Sinha, P.: Absorption effects in the elastic scattering of electrons by the CF_4 molecule at intermediate energies. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **27**, 2569–2576 (1994).
266. Raj, D.: Cross sections for e– CF_4 elastic scattering at intermediate energies. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **24**, L431–L436. (1991).
267. Houghton, J.T., Meira Filho, L.G., Callander, B.A., Harris, N., Kattenberg, A., Maskell, K. eds: *Climate Change 1995: The Science of Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge-New York (1996) p 572.
268. Goswami, B., Antony, B.: Electron impact scattering by SF_6 molecule over an extensive energy range. *RSC Adv.* **4**, 30953 (2014).
269. Trajmar, S., Register, D.F., Chutjian, A.: Electron scattering by molecules II. Experimental methods and data. *Phys. Rep.* **97**, 219–356 (1983).
270. Kasperski, G., Możejko, P., Szmytkowski, Cz.: Electron scattering on C_6F_6 and SF_6 molecules. *Z. Phys. D. At. Mol. Clust.* **42**, 187–191 (1997).
271. Salvat, F., Martinez, J.D., Mayol, R., Parellada, J.: Analytical Dirac-Hartree-Fock-Slater screening function for atoms ($Z = 1–92$). *Phys. Rev. A.* **36**, 467–474 (1987).
272. Szmytkowski, Cz., Domaracka, A., Możejko, P., Ptasińska-Denga, E., Kwitniewski, S.: Electron scattering by sulfur tetrafluoride (SF_4) molecules. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38**, 745–755 (2005).
273. Wan, H.-X., Moore, J.H., Olthoff, J.K., Van Brunt, R.J.: Electron scattering and dissociative attachment by SF_6 and its electrical-discharge by-products. *Plasm. Chem. Plasm. Proc.* **13**, 1–16 (1993).
274. Baluja, K.L., Tossell, J.A.: Electron scattering by the sulfur fluoride radical using the *R*-matrix method. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **36**, 19–32 (2003).
275. Baluja, K.L., Tossell, J.A.: Electron collisions with the SF_2 radical using the *R*-matrix method. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **37**, 609–623 (2004).
276. Goswami, B., Antony, B., Fritzsche, S.: Electron impact scattering and calculated ionization cross sections for SF_x ($x = 1–5$) radicals. *Int. J. Mass Spectrom.* **417**, 8–15 (2017).

Я дуже вдячний своєму науковому керівникові, доктору фізико-математичних наук, Є.Ю. Реметі за його неоціненний інтелектуальний внесок у мою дисертаційну роботу і за моральну підтримку протягом усіх років нашого знайомства.

Глибока вдячність О.Б. Шпенику, В.І. Келемену, В.П. Іваницькому, Є.І. Боркачу, О.В. Снігурському та А.М. Завілопуло за постійну підтримку даної наукової роботи.

Також щиро подяку хочу висловити науковим співробітникам Інституту електронної фізики НАН України за доброзичливе ставлення та підтримку, особливо Г.М. Гомонай, Ю.М. Ажнюку, Є.Е. Контрошу, З.З. Торичу, М.І. Гайсаку, Л.О. Бандуриній, В.М. Симулику, Л.Г. Романовій, О.В. Паппу, П.П. Маркушу та В.І. Роман.

Хочу також подякувати закордонним колегам Б. Шулику, З. Югасу, Л. Гуяшу, Е. Бене, Л. Шаркади, Ш. Ритцу, Ш. Ковачу та П. Герцку (Інститут досліджень атомного ядра, Угорщина) за плідну співпрацю і корисні дискусії.

Своєї дружини, Андреї, та всім своїм рідним я дуже вдячний за розуміння, постійну підтримку та їх терпіння.