

02;12

## Ионизация и диссоциативная ионизация молекулы фреона-12 электронным ударом

© А.Н. Завилопуло, А.С. Агафонова, А.В. Снегурский

Институт электронной физики НАН Украины,  
88017 Ужгород, Украина  
e-mail: gzavil@gmail.com

(Поступило в Редакцию 25 марта 2010 г.)

Описана методика измерений и получены относительные сечения однократной и диссоциативной ионизации молекул фреона-12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) электронным ударом в припороговой области энергий. Эксперимент выполнен на установке с разделением и регистрацией ионов по массе при помощи монополярного масс-спектрометра. Масс-спектр молекулы фреона-12 измерялся при различных энергиях ионизирующих электронов, а для наиболее интенсивных ионов-фрагментов, в том числе и для изотопсодержащих, измерены относительные сечения диссоциативной ионизации. По пороговым зависимостям этих сечений определены потенциалы появления ионов-фрагментов. Впервые для ионов-фрагментов  $[\text{C}^{35}\text{ClF}_2]^+$  и  $[\text{C}^{37}\text{ClF}_2]^+$  измерен изотопический сдвиг пороговых энергий их появления.

### Введение

Экспериментальное исследование продуктов диссоциации при ионизации молекул электронным ударом в припороговой области энергий актуально и востребовано как с теоретической точки зрения, так и в плане практического применения. Важность изучения процессов фрагментации обусловлена тем, что образующиеся ионные и нейтральные фрагменты могут обладать существенной кинетической энергией [1]. Поэтому процессы диссоциативной ионизации могут вносить достаточно большой вклад в баланс энергии плазмы. В этом плане следует выделить эксперименты с молекулами фреонов, поскольку они обладают, как правило, неоднозначными свойствами.

Пагубное влияние молекулы фреона-12 на окружающую среду хорошо известно [2], поэтому актуальность исследования ее деградации под действием медленных электронов не вызывает сомнения. В работе [3] дан обзор по изучению процессов взаимодействия электронов с молекулами  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , а экспериментальные исследования полного сечения ионизации описаны в работах [4–6]. В работе [7] выполнены теоретические расчеты полных сечений ионизации методом ВЕВ (Binary-Encounter-Bethe) для практически всей группы фреонов, а также проведено их сравнение с экспериментом. Следует отметить, что в [8] получены абсолютные сечения ионизации молекулы фреона-12 протонным ударом при энергиях 10 keV и 1 MeV и дано сравнение с сечениями ионизации электронным и фотонным ударом. Заметим, что приведенные в базе данных Национального института стандартов США (NIST) [9] потенциалы появления одних и тех же ионов-фрагментов исходной молекулы  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  сильно различаются.

В настоящей работе приводятся результаты исследований фрагментации молекулы фреона-12 при ее ионизации электронным ударом, изучены особенности

масс-спектра, определены энергии ионизации молекулы  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  и пороги появления ее ионных фрагментов.

### Эксперимент

Эксперимент выполнялся на установке, подробно описанной в [10]. В качестве аналитического прибора использовался монополярный масс-спектрометр (МС) типа МХ-7304А, который относится к классу динамических анализаторов масс. Модернизированный источник ионов МС с электронной бомбардировкой работает в режиме стабилизации электронного тока и позволяет получать пучки электронов регулируемой энергии в диапазоне 5–90 eV при токах порядка 0.3 mA и неоднородности по энергиям не более  $\Delta E = 500$  meV (полная ширина на половине высоты максимума распределения). Ионы, образованные в месте взаимодействия пучков, регистрируются измерительной системой, позволяющей осуществлять цифровую и аналоговую индикацию массового числа фрагментов и интенсивности полезного сигнала в режимах ручной, циклической и программной развертки спектра масс. При измерении больших значений полезного сигнала ионный ток регистрируется цилиндром Фарадея, в этом случае уменьшается дискриминация по массам, характерная для вторичных электронных умножителей (ВЭУ). Для регистрации слабых сигналов используется счетный режим, а полезный сигнал снимается с ВЭУ. Надежный контроль основных параметров масс-спектрометра осуществляется компьютером, что позволяет измерять как масс-спектры, так и сечения ионизации атомов и молекул электронным ударом в диапазоне энергий от порога процесса до 100 eV.

Остановимся на некоторых методических аспектах поставленной задачи [11]. Пучки молекул фреона-12 создавались многоканальным источником эффузионного типа, обеспечивавшим концентрацию молекул в области взаимодействия с пучком электронов в пределах

$10^{10} - 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Молекулы поступали в источник через дозирующий вентиль двухканального блока прецизионного напуска газа типа СНА-2, который работает в режиме автоматического поддержания давления газа в источнике путем включения обратной связи с выхода усилителя постоянного тока МС или вакуумметра. Контрольные масс-спектры измерялись для пучков атомов Kr, Ar и молекул воды, азота и кислорода, чем обеспечивалась возможность калибровки шкалы масс.

Особое внимание было уделено калибровке шкалы энергии ионизирующих электронов, поскольку к неоднозначности истинной энергии ионизирующих электронов в области столкновений приводят влияние контактной разности потенциалов электронно-оптической системы извлечения и фокусировки ионов, наложение конфигураций электростатических полей, а также другие аппаратные эффекты. Таким образом, точность определения потенциалов появления тех или иных фрагментов реакций зависит от точности приведения энергии первичных электронов к абсолютной энергетической шкале. Для решения этой проблемы нами использовался метод привязки экспериментально измеренных порогов энергетических зависимостей выхода материнских ионов (функций ионизации) к известным порогам ионизации, обладающим высокой достоверностью [9]. В качестве калибровочных газов нами были выбраны аргон и криптон, для которых измерялись начальные участки функции ионизации электронным ударом. О корректности и работоспособности такой методики измерений можно судить по контрольному измерению начального участка энергетической зависимости сечения ионизации атома Kr [11]. Отметим, что здесь наблюдается хорошее согласие с результатами работы [12], в которой измерения функции ионизации проведены с высоким энергетическим разрешением электронов  $\Delta E = 0.05 \text{ eV}$ . Такая процедура калибровки обеспечивала точность определения шкалы энергий, сопоставимую с полушириной энергетического разброса электронов в пучке.

## Результаты и их обсуждение

Гометрия молекулы  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  (рис. 1) может быть представлена в виде деформированного тетраэдра, в котором угол к нормали составляет  $109^\circ$ , а углы между связями  $\text{Cl}-\text{C}-\text{Cl}$  и  $\text{F}-\text{C}-\text{F}$  составляют  $112$  и  $106^\circ$

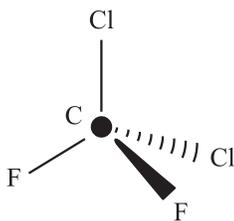


Рис. 1. Схема молекулы фреона-12.

соответственно. Атомы F и Cl расположены в углах тетраэдра, а атом C — в его центре.

Прежде чем перейти к обсуждению экспериментальных результатов, следует остановиться на специфических свойствах молекулы фреона, проявляющихся при ее взаимодействии с электронами и связанных с наличием изотопов атома Cl с массовыми числами, отличающимися на несколько массовых единиц. В общем случае схему ионизации молекул электронным ударом можно упрощенно представить на примере двухатомной молекулы [3], поскольку механизмы образования положительных ионов (в том числе и фрагментов) в целом аналогичны для всех типов молекул:

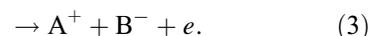
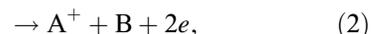
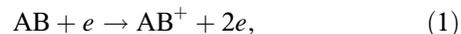


Схема (1) справедлива, если исходная молекула при столкновении с электронами ионизируется, образуя положительный ион. Схема (2) должна учитывать, что образование ионного фрагмента с последующей диссоциацией возможно при выполнении следующего условия:

$$IE(\text{AB}^+/\text{AB}) - IE(\text{A}^+/\text{A}) > D_0(\text{AB}), \quad (4)$$

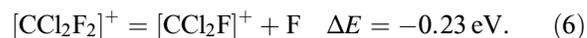
где  $IE$  — энергия ионизации (или потенциал появления),  $D_0$  — энергия диссоциации. Из формулы (4) следует, что разность энергии ионизации материнской молекулы AB и энергии ионизации атомов-фрагментов, входящих в ее состав, должна быть больше энергии диссоциации этой молекулы. И наконец, схема (3) реализуется в случае, если один из фрагментов, образующийся в процессе диссоциативной ионизации, захватывает медленный электрон и становится отрицательным ионом, что ведет к образованию ионной пары. В этом случае энергия ионизации материнской молекулы может быть выше энергии появления иона-фрагмента, что связано с энергией сродства к электрону отрицательного ионного фрагмента. Например, на основании термодинамических расчетов для молекулы фреона-22 [7], порог появления (AE) фрагмента  $\text{CHClF}^+$  равен  $10.6 \text{ eV}$ , а порог ионизации материнской молекулы  $\text{CHF}_2\text{Cl}$  составляет  $12.28 \text{ eV}$ .

В работе [8] проведены расчеты энергий разрыва связи (дефекта энергии)  $\Delta E$  для простейшего процесса фрагментации молекулярного иона фреона:

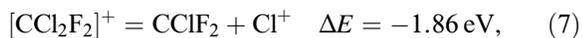
— с отрывом атома Cl —



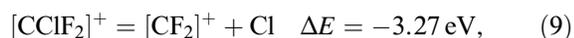
— с отрывом атома F —



Как видим из уравнения (5), при отрыве атома хлора  $\Delta E > 0$ , и если ион  $[\text{CF}_2\text{Cl}_2]^+$  нестабильный, то избыток кинетической энергии приводит к образованию фрагмента  $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+$  и нейтрального атома Cl. Фрагментация с отрывом нейтрального атома F происходит с минимальным отрицательным дефектом энергии  $\Delta E < 0$  (6). Фрагментация материнского иона  $[\text{CF}_2\text{Cl}_2]^+$  с отрицательным дефектом энергии может также происходить согласно приведенным ниже реакциям:



Диссоциация иона  $[\text{CF}_2\text{Cl}]^+$  происходит с нарастающей абсолютной величиной дефекта энергии:



## Масс-спектры

Экспериментальные данные о масс-спектрах ионов-фрагментов позволяют выяснить вероятности основных каналов диссоциации, закономерности разрыва межатомных связей при ионизации многоатомных молекул и изучить влияние пространственной структуры молекулы на процессы фрагментации. Приведенные выше (см. формулы (5)–(12)) расчетные данные для дефектов энергии при фрагментации молекулы  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  можно использовать при анализе масс-спектра, поскольку они дают информацию о вероятности фрагментации под действием электронного удара.

На рис. 2 представлены полученные нами масс-спектры молекулы фреона при различных энергиях ионизирующих электронов ( $E_i$ ). Напомним, что особенностью молекулы фреона является наличие у атома Cl двух изотопов с разным процентным содержанием:  $^{35}\text{Cl} = 75.53\%$ ,  $^{37}\text{Cl} = 24.47\%$ . Это отображается на масс-спектре молекулы  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  в виде пиков ионов-фрагментов, содержащих изотопы атома Cl с разницей в 2 а.м.у. Исходя из реакции (5), наиболее низкую интенсивность в масс-спектре должен иметь пик, соответствующий молекулярному иону  $[\text{CCl}_2\text{F}_2]^+$  ( $m/z = 120$  а.м.у.), а самым интенсивным должен быть пик иона-фрагмента  $[\text{CClF}_2]^+$  ( $m/z = 85$  а.м.у.). В зависимости от энергии электронов четко прослеживается изменение степени фрагментации исходной молекулы. Заметим, что при  $E_i = 70$  eV масс-спектр и относительная интенсивность основных пиков (см. рис. 2) хорошо согласуются с данными базы данных NIST ( $E_i = 70$  eV) [9], что свидетельствует о корректности нашего эксперимента. Характерно, что в масс-спектре молекулы фреона-12 имеется ряд изотопных пиков, наиболее интенсивные из которых

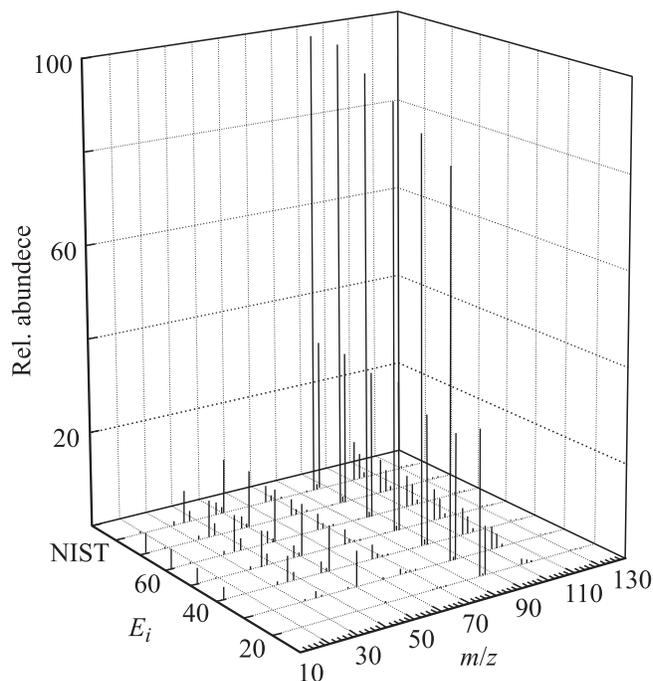


Рис. 2. Масс-спектры молекулы  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  при различных энергиях бомбардирующих электронов.

соответствуют ионам  $\text{C}^{35}\text{ClF}_2^+$  и  $\text{C}^{37}\text{ClF}_2^+$  с  $m/z = 85$  и  $87$  а.м.у. соответственно. Эти пики хорошо выделяются даже при  $E_i = 20$  eV, когда остальные пики имеют интенсивность ниже порога чувствительности нашей системы регистрации, а для некоторых из них порог появления лежит выше 20 eV.

В табл. 1 представлено сравнение относительного вклада молекулярных ионов и ионов-фрагментов в сечение ионизации молекулы фреона-12 при ее взаимодействии с различными налетающими частицами, рассчитанного по формуле:

$$I_m = \frac{100J_m}{\sum_i J_m}, \quad (13)$$

где  $I_m$  — относительный вклад ионного фрагмента данной массы в полное сечение ионизации (в %),  $J_m$  — интенсивность ионного пика в масс-спектре,  $\sum_i J_m$  — сумма интенсивностей масс-пиков в исследуемом диапазоне масс.

Наши данные в табл. 1 для фрагментов-изотопов приведены в сравнении с данными NIST [9]. Это позволяет качественно оценить эффективность ионизации и фрагментации независимо от типа налетающей частицы и энергии столкновения. Максимальная интенсивность пиков наблюдается для ионов-фрагментов  $[\text{CClF}_2]^+$ ,  $[\text{CCl}_2\text{F}]^+$ ,  $[\text{CClF}]^+$ ,  $[\text{CF}_2]^+$ , а наименьшая — для молекулярных ионов-фрагментов  $\text{Cl}_2^+$  и  $\text{F}_2^+$ . Если обратиться к результатам расчета по дефектам энергии (см. реакции

**Таблица 1.** Относительный вклад ионов-фрагментов в полное сечение ионизации молекулы фреона-12 при ее взаимодействии с протонами, фотонами и электронами

Ион	$m/z$ , a.m.u.	$I_m, \%$							Наши данные	
		$H^+$ 10 keV	$H^+$ 1 MeV	$h\nu$ 20 eV	$h\nu$ 70 eV	$e^-$ 70 eV	NIST 70 eV	70 eV	20 eV	
		[8]		[19]		[6]	[9]			
$[C^{35}Cl_2F_2]^+$	120	0.05	0.1	–	–	0.21	0.12	0.12	0.01	
$[C^{35}Cl^{37}ClF_2]^+$	122						0.07	0.07	0.003	
$[C^{37}Cl_2F_2]^+$	124						0.01	0.01	0.023	
$[C^{35}Cl_2F]^+$	101	8.6	9.4	11.7	13.1	6.33	4.81	3.98	0.81	
$[C^{35}Cl^{37}ClF]^+$	103						3.18	2.38	0.72	
$[C^{37}Cl_2F]^+$	105						0.5	0.47	0.15	
$[C^{35}ClF_2]^+$	85	58.0	65.5	73.8	25.1	48.77	55.2	53.92	71.1	
$[C^{37}ClF_2]^+$	87						18.02	17.55	23.2	
$[C^{35}Cl_2]^+$	82	–	–	–	0.17	0.198	0.09	0.09		
$[C^{35}Cl^{37}Cl]^+$	84						0.07	0.07		
$[C^{37}Cl_2]^+$	86						0.55	0.65		
$[^{35}Cl_2]^+$	70	–	–	–	–	0.038	0.14	0.15		
$[^{35}Cl^{37}Cl]^+$	72						0.09	0.11		
$[^{37}Cl_2]^+$	74						0.01	0.01		
$[C^{35}ClF]^+$	66	2.9	3.6	2.9	6.1	2.88	2.03	2	0.76	
$[C^{37}ClF]^+$	68						0.67	0.67	0.31	
$[^{35}ClF]^+$	54					0.025	0.01	0.01		
$[^{37}ClF]^+$	56						0.01	0.01		
$[CF_2]^+$	50	8.8	9.0	10.6	14.1	8.02	6.54	6.57	0.97	
$[C^{35}Cl]^+$	49	2.4	1.4	–	3.75	4.8	0.48	0.49		
$[C^{37}Cl]^+$	47						1.46	1.47		
$[F_2]^+$	38	–	–			–	0.07	0.06		
$[^{35}Cl]^+$	35	11.9	6.0	0.4	20.6	1.1	3.86	4.25		
$[^{37}Cl]^+$	37						1.27	1.4		
$[CF]^+$	31	5.0	4.4	0.56	10.7	7.3	0.38	0.38		
$[F]^+$	19				2.7	0.41	0.14	0.17		
$[Cl]^+$	12	1.4	0.7		2.9	1.5		2.38		

(5)–(12)), то наблюдается корреляция между этими данными и относительными интенсивностями масс-пиков в изученных процессах, т.е. когда фрагментация материнского иона  $[CCl_2F_2]^+$  происходит с отрицательным дефектом энергии ( $\Delta E < 0$ ), а интенсивность ионов-фрагментов — максимальна (табл. 1). Таким образом, картина выхода фрагментов слабо зависит от способа

ионизации исходной молекулы, а относительные вероятности образования фрагментов в основном коррелируют с энергией их связи в молекулярном ионе. Безусловно, заметную роль при этом могут играть и другие механизмы, такие как перегруппировка атомов при образовании ионов-фрагментов и разрыв связей в процессе диссоциации.

**Таблица 2.** Пороговые энергии появления ионов-фрагментов. Для исходной молекулы приведена энергия ионизации (выделено жирным шрифтом)

Ион	$m/z$	Электронный удар			Фотоионизация	
		наши данные, eV	данные других авторов, eV	ссылка	$AE, eV$	ссылка
$[CCl_2F_2]^+$	<b>120</b>	<b><math>12.06 \pm 0.2</math></b>	<b><math>12.00 \pm 0.2</math></b>	[9]	11.75	[15]
$[CCl_2F]^+$	101	$15.25 \pm 0.2$	$15.4 \pm 0.2$	[16]	13.81	То же
$[CClF_2]^+$	85	$12.28 \pm 0.2$	12.55	[17]	11.99	» »
$[CClF]^+$	87	$12.44 \pm 0.2$	—	—	—	» »
$[Cl_2]^+$	70	$16.85 \pm 0.2$	$16.7 \pm 1.0$	[16]	—	—
$[CClF]^+$	66	$17.91 \pm 0.2$	$18.1 \pm 0.2$	То же	17.76	[15]
$[CF_2]^+$	50	$17.85 \pm 0.2$	$18.1 \pm 0.2$	» »	16.98	То же
$[CCl]^+$	47	$16.79 \pm 0.2$	$17.0 \pm 0.5$	» »	—	—
$[F_2]^+$	38	$15.85 \pm 0.2$	$16.0 \pm 1.0$	» »	—	—
$[Cl]^+$	35	$15.29 \pm 0.2$	$16.0 \pm 0.2$	» »	—	—
$[CF]^+$	31	$19.82 \pm 0.2$	$19.5 \pm 0.5$	» »	—	—
$[F]^+$	19	—	21.00	[14]	—	—
$[C]^+$	12	$21.80 \pm 0.2$	22.00	То же	—	—

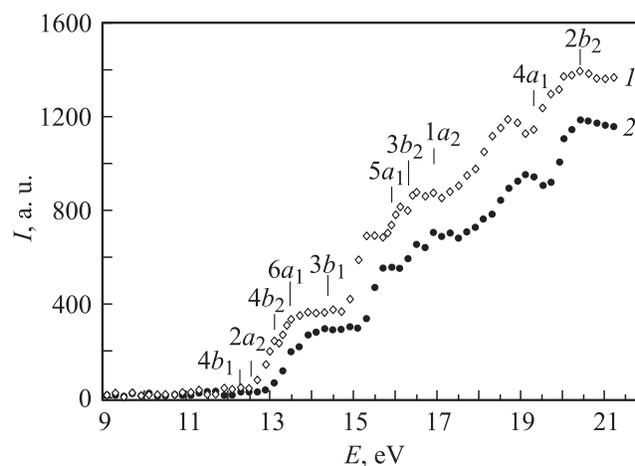
## Энергетические зависимости

На основании измеренных нами масс-спектров (рис. 2) были выбраны пики наиболее интенсивных ионов-фрагментов, для которых измерялись энергетические зависимости относительных сечений диссоциативной ионизации в диапазоне энергий электронов 5–90 eV. По начальным участкам этих зависимостей с помощью методики, описанной в [11,12], были определены энергии появления ионов-фрагментов, представленные в табл. 2. Там же дано сравнение полученных нами экспериментальных энергий появления ( $AE$ ) ионных фрагментов с данными других авторов, полученными методом электронного и фотонного удара [14–17].

Как видно из табл. 2, в пределах точности нашего эксперимента наблюдается удовлетворительное согласие между нашими данными и результатами других авторов [15]. Однако следует заметить, что в базе NIST [9] для ионов-фрагментов молекулы фреона-12 имеется большой разброс значений энергий появления ионов-фрагментов, измеренных методами электронного удара ( $EI$ ) и фотоионизации ( $PI$ ). Например, для иона-фрагмента  $[CCl_2F]^+$  энергии появления  $AE$ , представленные в базе NIST [9], по данным разных авторов, с использованием разных методов составляют от 12.07 до 15.4 eV. Возможны две причины, объясняющие такое различие: во-первых, образование фрагментов в процессе диссоциации по разным каналам с соответствующими величинами дефекта энергии  $\Delta E$  (см. реакции (5)–(12)) и, во-вторых, наличие изотопов фрагментов диссоциации, содержащих атом Cl с массовыми числами 35 и 37 a.m.u.

Наиболее интересными из исследованных нами энергетических зависимостей сечений образования ионов-фрагментов являются кривые выхода ионных фрагментов  $[C^{35}ClF_2]^+$  и  $[C^{37}ClF_2]^+$  (см. рис. 3). Как видно, ход

обоих сечений в измеренном диапазоне энергий в целом совпадает, однако наблюдается разница в энергиях появления ионов-фрагментов с массовыми числами 35 и 37 a.m.u., которая составляет 160 meV. Такая разница может быть объяснена изотопическим сдвигом порогов появления, который имеет место при наличии ионов-фрагментов с разным массовым числом (подобная картина наблюдалась и в работах [18,19]). Теоретический расчет изотопического сдвига (изотопический эффект) в энергиях появления ионных фрагментов с разным массовым числом в процессе диссоциативной ионизации молекул, проведенный в [19] с использованием стандартных квантово-механических подходов, показывает, что его величина, как правило, колеблется от нескольких десятков до нескольких сотен микроэлектрон-вольт.



**Рис. 3.** Пороговые участки энергетических зависимостей сечения выхода ионов-фрагментов диссоциативной ионизации молекулы фреон-12 электронным ударом: 1 —  $[C^{35}ClF_2]^+$ , 2 —  $[C^{37}ClF_2]^+$ , вертикальные риски соответствуют энергиям ионизации молекулярных орбиталей [20].

На указанных кривых энергетических зависимостей нами были обнаружены особенности в пороговом поведении сечений выхода ионных фрагментов  $[C^{35}ClF_2]^+$  и  $[C^{37}ClF_2]^+$  (см. рис. 3). Энергетические положения указанных особенностей в целом неплохо согласуются с расчетными величинами энергий ионизации ряда молекулярных орбиталей исходной молекулы фреона-12 (при учете, естественно, энергетического баланса реакции диссоциативной ионизации, т. е. энергии диссоциации исходной молекулы и энергий ионизации соответствующих фрагментов).

Заметим, что значение потенциала появления ( $AE$ ) материнского иона  $[CCl_2F_2]^+$  хорошо согласуется с величиной вертикального ионизационного потенциала [20]. В соответствии с реакциями (5) и (6), первоначальная фрагментация молекулярного иона  $[CCl_2F_2]^+$  происходит с образованием четырехатомного иона и нейтрального атома Cl (или F). Четырехатомные ионы  $[CCl_2F]^+$  и  $[CClF_2]^+$  имеют потенциалы появления  $AE$  15.25 и 12.28 eV, соответственно, и образуются при низких кинетических энергиях [7,20], поэтому каналы образования этих ионов различаются. Очевидно, что интерпретация наблюдаемой структуры сечений требует более тщательного теоретического анализа с учетом аппаратной функции экспериментального метода измерений. Отметим, однако, что образование иона  $[CCl_2F]^+$  однозначно может быть соотнесено с ионными состояниями исходной молекулы  $(4b_2)^{-1}$  и  $(6a_1)^{-1}$ . По-видимому, его выход, скорее, связан с разрывом связи C–Cl, чем C–F [20].

## Заключение

Экспериментально изучены особенности фрагментации молекулы фреона-12 при ее ионизации электронным ударом в диапазоне энергий бомбардирующих электронов 7–70 eV. Исследование масс-спектров при разных энергиях ионизирующих электронов позволило определить относительные интенсивности массовых пиков изотопных ионов-фрагментов, содержащих атом хлора ( $^{35}Cl$  и  $^{37}Cl$ ). Измерения относительных интенсивностей выхода осколочных ионов позволили оценить степень фрагментации исходной молекулы. Проведено сравнение вкладов парциальных сечений выхода ионов фрагментов в полное сечение ионизации молекулы фреона-12 при ее взаимодействии с протонами, фотонами и электронами. Обнаружено, что вне зависимости от типа бомбардирующей частицы максимальный вклад в полное сечение ионизации дают ионы-фрагменты  $[CF_2Cl]^+$ ,  $[CFCl_2]^+$  и  $[CF_2]^+$ . Для наиболее интенсивных фрагментов измерены энергетические зависимости сечений диссоциативной ионизации. По пороговым зависимостям этих сечений определены потенциалы появления ионов-фрагментов, которые сравниваются с данными других авторов. Впервые экспериментально зафиксирован изотопический сдвиг порога появления ионов-фрагментов

$[C^{35}ClF_2]^+$  и  $[C^{37}ClF_2]^+$  молекулы фреона-12, который составляет 160 meV.

Авторы выражают искреннюю благодарность О.Б. Шпенику за полезные дискуссии, Л.Г. Романовой и М.И. Миките за помощь при выполнении данной работы.

## Список литературы

- [1] Полякова Г.Н., Физгеев Б.М., Ерко В.Ф. // Химия выс. энергий. 1977. Т. 11. № 3. С. 214–217.
- [2] Urich R.W., Wittenberg P.H., Bowerman D.L. et al. // J. Forensic Sci. 1977. Vol. 20 (1). P. 34–39.
- [3] Christophorou L.G., Olthoff J.K., Wang Y. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1997. Vol. 26. P. 1205–1290.
- [4] Beran J.A., Kevan L. // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 73. P. 3866–3871.
- [5] Pejčev V.M., Kurepa M.V., Cadez I.M. // Chem. Phys. Lett. 1979. Vol. 63. P. 301–306.
- [6] Leiter K., Scheier P., Walder G. et al. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. 1989. Vol. 87. P. 209–224.
- [7] Irikura K.K., Asgar A.M., Yong-Ki K. // Int. J. Mass Spectr. 2003. Vol. 222. P. 189–200.
- [8] Afrosimov V.V., Basalaev A.A., Fastrup B. et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2003. Vol. 36. P. 1991–2000.
- [9] NIST Standard Reference Database. <<http://www.webbook.nist.gov>>
- [10] Zaviropulo A.N., Surkov V.A., Shpenik O.B. // Anal. Chim. Acta. 2006. Vol. 573–574. P. 427–431.
- [11] Завилопуло А.Н., Романова Л.Г., Шпеник О.Б. и др. // ЖТФ. 2009. Т. 79. Вып. 4. С. 19–24.
- [12] Fiegele T., Hanel G., Torres I. et al. // J. Phys. B. 2000. Vol. 33. P. 4263–4283.
- [13] Zhang W., Cooper G., Ibuki T., Brion C.E. // Chem. Phys. 1991. Vol. 151. P. 357–370.
- [14] Zayats A.Yu., Perov A.A., Simonov A.P. // Sov. J. Chem. Phys. 1985. Vol. 2. P. 1906–1911.
- [15] Ajello J.M., Huntress W.T. Jr., Rayermann P. // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64. P. 4746–4753.
- [16] Baker R.F., Tate J.T. // Phys. Rev. 1938. Vol. 53. P. 683–691.
- [17] Leyland L.M., Majer J.R., Robb J.C. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1970. Vol. 66. P. 898–907.
- [18] Завилопуло А.Н., Снегурский А.В. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. Вып. 21. С. 68–74.
- [19] Hanel G., Gstir B., Fiegele T. et al. // J. Chem. Phys. 2002. Vol. 116. P. 2456–2463.
- [20] Sierra B., Martinez R., Castano F. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004. Vol. 37. P. 295–304.