

- [9] Ступоченко Е.В., Лосев С.А., Осипов Л.И. Релаксационные процессы в ударных волнах. М.: Наука, 1965.
- [10] Эбелинг В. Образование структур при необратимых процессах. М.: Мир, 1979.
- [11] Ткаченко Б.К. В сб.: Высокотемпературная газодинамика, ударные трубы и ударные волны / Под ред. Р.И. Солоухина, Минск, 1983, с. 46-51.

Физико-технический институт  
им. А.Ф. Иоффе АН СССР,  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
18 июля 1988 г.  
В окончательной редакции  
10 ноября 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 15, вып. 2

26 января 1989 г.

0 2

## НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ДИССОЦИАТИВНОЙ ИОНИЗАЦИИ $\text{CO}_2$ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

А.И. Жуков, А.Н. Завилопуло,  
А.В. Снегурский, О.Б. Шпеник

К настоящему времени достаточно полно изучена диссоциативная ионизация двухатомных молекул типа  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_2$ , а для более сложных молекул, исключая, пожалуй,  $\text{N}_2\text{O}$ , комплексные исследования не проводились. Попутно заметим, что имеющиеся данные, полученные разными авторами, недостаточно согласуются между собой, а в некоторых случаях противоречат друг другу [1]. В данной работе впервые проведены комплексные исследования игловых распределений и энергетических спектров ионов  $\text{O}^+$  и  $\text{CO}^+$ , образующихся в результате диссоциативной ионизации молекул  $\text{CO}_2$  электронным ударом.

Исследования проводились на установке с пересекающимися газодинамическим молекулярным и электронным пучками. Анализ ионов по массам проводился монополярным масс-спектрометром (МС) типа МХ-7301, источником электронов служила вращающаяся четырехэлектродная электронная пушка. Пушка и МС располагались в плоскости, перпендикулярной оси молекулярного пучка, а угол между направлением электронного пучка и направлением анализа ионов мог изменяться от  $40^\circ$  до  $140^\circ$ . Энергетический анализ ионов осуществлялся методом задерживающего потенциала, для чего на входе в МС размещалась трехэлектродная ионно-оптическая система. Детектирование ионов на выходе МС производилось КЭУ, а накопление и обработка сигнала велись измерительно-вычислительным комплексом на базе многоканального анализатора импульсов и микро-ЭВМ.

В ходе экспериментов в условиях однократности столкновений при различных энергиях бомбардирующих электронов (45-150 эВ) изуча-

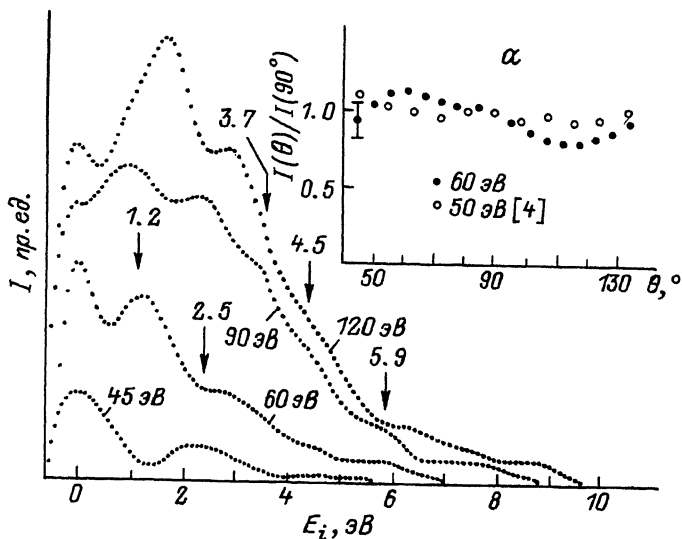


Рис. 1. Энергетические спектры ионов  $O^+$ . Стрелками отмечены положения особенностей кривых.

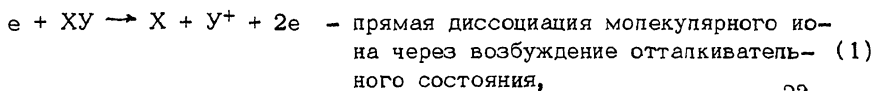
Угловые распределения ионов  $O^+$  (а).

лись угловые распределения продуктов диссоциативной ионизации и энергетические спектры образующихся ионов. Давление остаточных газов в области столкновений не превышало  $2 \cdot 10^{-6}$  Тор, плотность частиц пучка составляла  $\sim 10^{11}$  см $^{-3}$ , ток электронов - 20-40 мкА. Калибровка шкалы энергий производилась по положению максимума распределений тепловых ионов  $CO_2^+$ .

Некоторые из полученных результатов приведены на рис. 1 и 2. Отработка методики и ее корректности тщательно проводилась на пучке  $H_2$ . Результаты измерений оказались в удовлетворительном согласии с данными работы [2].

Как видно из рис. 1, энергетическое распределение ионов  $O^+$ , измеренное при энергии столкновения 45 эВ, имеет два максимума. Кривые, полученные при более высоких энергиях, обнаруживают три хорошо разрешенных максимума, а также ряд особенностей в более высокоэнергетичной области.

Для интерпретации полученных данных воспользуемся известными потенциальными кривыми нижних состояний иона  $CO_2^+$  [3] (рис. 3). На этом же рисунке отложены и потенциалы появления ионов  $O^+$  ( $E_1 - E_4$ ) и  $CO^+$  ( $E'$ ) [4], а также некоторые пределы диссоциации. Известны три механизма диссоциативной ионизации молекулы электронным ударом 1, 5 :



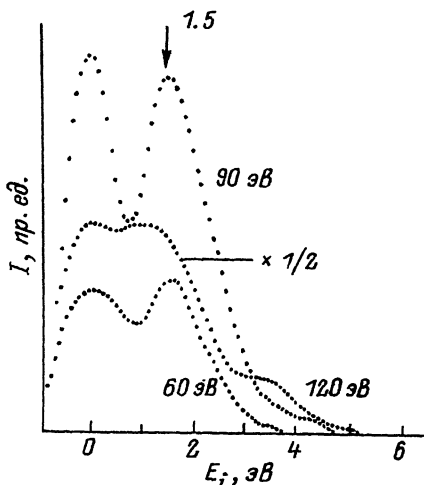
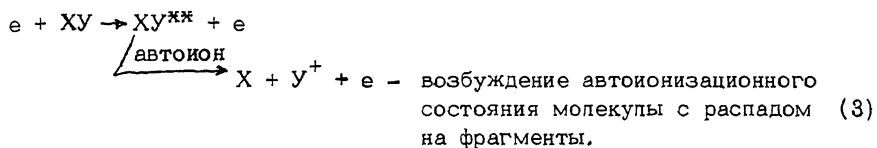
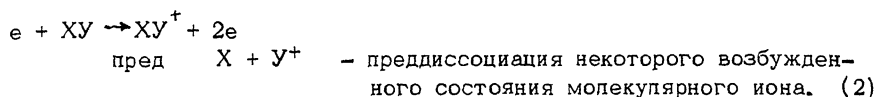


Рис. 2. Энергетические спектры ионов  $\text{CO}_2^+$ .



Процессы (2) и (3) протекают за время, сравнимое с периодом вращения молекулы, что обуславливает изотропное угловое распределение фрагментов. В случае же прямой диссоциации (процесс (1)) распад некоторых состояний может давать анизотропию угловых распределений [1].

Анализируя полученные результаты и данные других работ, прежде всего можно сделать вывод о том, что тепловые ионы  $\text{O}^+$  должны рождаться в процессе с порогом  $E_1$  (см. рис. 3), причем наиболее вероятным механизмом их образования может быть преддиссоциация колебательно возбужденных уровней состояния  $B^2\Sigma_u$  или основного и возбужденных уровней состояния  $C^2\Sigma_g$ , в зависимости от типа симметрии отталкивательного состояния, через которое идет преддиссоциация (механизм (2)). Вклад в этот процесс колебательно возбужденных уровней состояния  $A^2\Pi_u$ , согласно принципу Франка-Кондона, должен быть небольшим. В пределе диссоциации ион  $\text{O}^+$  должен находиться в основном состоянии ( $^4S$ ), а фрагмент  $\text{CO}$  - в основном состоянии  $X^1\Sigma^+$  с  $v=0, 1, 2$ .

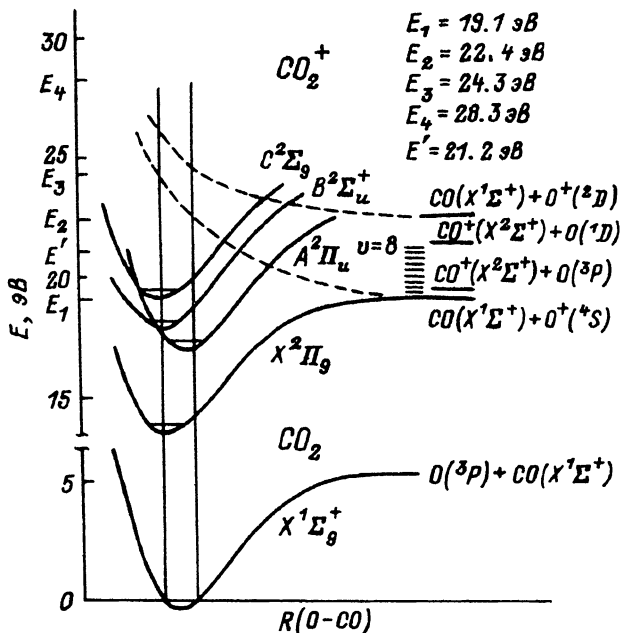


Рис. 3. Потенциальные кривые некоторых состояний иона  $\text{CO}_2^+$ .

Вторая группа ионов  $\text{O}^+$ , проявляющаяся на всех кривых (см. рис. 1), имеет энергию в максимуме распределения  $\sim 2,5$  эВ. Ионы такой энергии могут образовываться в процессе с порогом  $E_2$ . В этом случае диссоциация должна происходить через отталкивательное состояние, дающее в пределе фрагменты  $\text{O}^+$  и  $\text{CO}$  в основных состояниях (механизм (1)). Ранее [4] высказывалось предположение, что таким состоянием должно быть  $\Sigma_u^+$ -состояние иона  $\text{CO}_2^+$ , так как только переход  ${}^1\Sigma_g^+(\text{CO}_2) \rightarrow \Sigma_u^+(\text{CO}_2^+)$  может приводить к наблюдавшейся в [4] анизотропии разлета ионов  $\text{O}^+$ . Потенциальная кривая этого состояния должна пересекать франк-кондоновскую область в диапазоне энергий, близких к  $E_2$ . Предполагаемый ход этой кривой показан на рис. 3 пунктиром. Для выполнения условия непересекаемости электронная конфигурация этого состояния должна отличаться от термина  $B^2\Sigma_u^+$  мультиплетностью.

Появление группы ионов  $\text{O}^+$  с энергией  $\sim 1,2$  эВ мы связываем с процессом, порог которого составляет 24,3 эВ ( $E_3$ ). Здесь, на наш взгляд, есть две возможности: либо диссоциация отталкивательного состояния, дающего в пределе  $\text{CO}$  в основном  $\chi^1\Sigma^+$  и ион  $\text{O}^+$  (см. рис. 3) в первом возбужденном состоянии  ${}^2D$ , либо распад обсуждавшегося выше состояния  $\Sigma_u^+$  на  $\text{O}^+({}^4S)$  и сильно колебательно возбужденный фрагмент  $\text{CO}(\chi^1\Sigma^+)$  с  $\nu > 8$ . Возможно, что оба этих процесса идут одновременно.

Что касается особенностей в более высокоэнергетичной области спектра, то их интерпретация весьма затруднительна. Измеренные нами интегральные угловые распределения ионов  $O^+$  при энергиях столкновения 60 эВ и более, близки к изотропным (см. рис. 1,а), что не противоречит сделанным выше предположениям и хорошо согласуется с имеющимися данными (например, [4]).

В энергетических спектрах ионов  $CO^+$  нами наблюдалось только два максимума (см. рис. 2), соответствующих группам ионов с тепловыми энергиями и с энергиями в области 1.5 эВ. Такая картина указывает на наличие по крайней мере двух различных процессов, приводящих к диссоциации  $CO_2^+$ ; хотя к настоящему времени обнаружен лишь один потенциал появления ( $E$ ) ионов  $CO^+$  [4]. Тепловые ионы  $CO^+$ , как и ионы  $O^+$ , образуются в результате преддиссоциации нижних колебательных уровней состояния  $C^2\Sigma_g^+$  (процесс (2)). При этом ион  $CO^+$  также должен быть колебательно возбужден. Относительно второй группы ионов  $CO^+$  можно лишь предположить, что они образуются в процессе типа (1); это подтверждается и данными работы [4].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] C o m p t o n R.N., B a r d s l e y J.N. - Dis-  
sociation of Molecules by Slow Electrons. In: "Elec-  
tron-Molecule Collisions". N-Y. Lond.: Plenum Press,  
1984. 570 p.
- [2] J o h n s o n J.P., F r a n k l i n J.L. // Int. J.  
Mass Spectrom. Ion Phys. 1980. V. 33. P. 393-407.
- [3] G e n t i e n E.P., M e n t a l l J.E. // J.  
Chem. Phys. 1976. V. 64. P. 1376-1380.
- [4] C r o w e A., M c C o n k e y J.W. // J. Phys.  
B., 1974. V. 7. P. 349-361.
- [5] O l i v i e r J.L., L o c h t R., M o m i g -  
n y J. // Chem. Phys. 1984. V. 84. P. 295-309.

Поступило в Редакцию  
22 июня 1988 г.