1958 г. Июль Сси 101

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

#### ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

# Н. С. Бучельникова

#### введение

В последнее время значительно возросло число исследований, посвященных отрицательным ионам, и расширился круг вопросов, для которых они представляют интерес.

Известно, что образование отрицательных ионов кислорода играет существенную роль в процессах, происходящих в ионосфере, влияя на установление концентрации свободных электронов, спектр полярных сияний и свечения ночного неба <sup>1-6</sup>. Поглощение отрицательного иона водорода, существующего в атмосфере Солнца, определяет распределение интенсивности в непрерывном солнечном спектре. Имеются также указания на существование отрицательных ионов H<sup>-</sup>,O<sup>-</sup>,C<sup>-</sup> в атмосфере некоторых звезд <sup>1</sup>.

Возможность образования отрицательных ионов существенно влияет на свойства разрядов и плазмы<sup>1,7,11</sup>. Например, показано, что добавка элёктроотрицательных газов ведет к образованию страт и некоторым другим изменениям в тлеющем разряде. Знание условий образования, разрушения и рекомбинации отрицательных ионов необходимо для расшифровки радиационно-химических процессов <sup>12-15</sup>. Высокие пробивные потенциалы диэлектрически прочных газов в значительной степени объясняются большими сечениями образования отрицательных ионов в этих газах <sup>16</sup>. Возможность образования отрицательных ионов в этих счетчиков Гейгера-Мюллера влияет на эффективность счета<sup>17</sup>, форму разрядного импульса, время тушения разряда в самогасящихся счетчиках <sup>18</sup>. Образование отрицательных ионов в электронно-лучевых трубках приводит к отправлению катода и быстрому разрушению экрана<sup>19, 20</sup>.

Интересны возможности использования отрицательных ионов в ускорителях. Так, возможно их применение для «удвоения энергии» в линейных ускорителях, заключающееся в ускорении пучка отрицательных ионов потенциалом +V, преобразовании в положительные ионы и ускорении от +V до 0. Применение отрицательных ионов Н<sup>-</sup> может значительно упростить введение протонов на стабильную орбиту синхрофазотрона.

#### 1. ЭЛЕКТРОННОЕ СРОДСТВО

Подробный обзор методов измерения и расчета электронного сродства атомов, молекул и радикалов дан Притчардом<sup>23</sup>.

Наиболее существенным результатом, полученным в последнее время, является определение электронного сродства атома кислорода методом фотоотрыва<sup>24</sup>. Метод заключается в том, что на пучок отрицательных ионов направляется модулированный пучок фотонов. По интенсивности пучка фотонов и току электронов фотоотрыва рассчитывается сечение

1 УФН, т. LXV, вып. 3

электрона. Электронное сродство определяется по отрыва порогу кривой зависимости сечения фотоотрыва от энергии фотонов. Было найдено, что электронное сродство кислорода  $S_0 = 1,48 \pm 0,10$  эе. При этом было доказано, что в пучке отрицательных ионов возбужденных ионов О нет. Полученный результат значительно отличается от принимавшегося ранее значения 2,2 эс, но подтверждается рядом новых экспериментальных и расчетных данных. Так, из спектров ОН<sup>-</sup> и ОD<sup>-</sup> найдено S<sub>0</sub>=0,98+ ±0,05 эе<sup>25</sup>. Экстраполяцией по изоэлектронным сериям разностей экспериментальных и рассчитанных вариационным методом потенциалов ионизации получено So=1,12 эв 26 (причем для F также получено значение ниже экспериментального примерно на 0,5 эв). Экстраполяцией по уровням энергии атомов и ионов с n-1, n-2 и т. д. электронами найдено 1, 12 эв 27. Экстраполяция по изоэлектронным сериям с применением потенциалов возбуждения дает 2,0 эв <sup>28</sup> (для F и Cl значение  $\hat{S}$  также завышено  $\sim$  на 0.5 эв).

Использование нового значения электронного сродства атома () позволяет реинтерпретировать данные об образовании отрицательных ионов при электронном ударе без гипотезы об образовании О<sup>-</sup> в возбужденном состоянии <sup>29</sup> и по-новому объяснить ряд явлений в ионосфере. Так как при малом сродстве вероятность фотоотрыва велика, становится понятной малая концентрация отрицательных ионов в ионосфере. Становится объяснимым появление красных линий атома О за счет процесса  $O^{-(2P)} + O^{(1D)} \rightarrow 2O^{(3P)}$ +е, расположение излучения прилипания в красной, а не желтой области и т. д.

В таблице I сопоставлены новые экспериментальные данные и результаты расчетов различными полуэмпирическими методами электронного сродства некоторых элементов.

Метод I TT III  $\mathbf{IV}$ v Атом 0,73 26 Η 0,37 30 He 0,74 26 Li -0,6 30 Be 0,2 30 0,2 28 -0.14 27 в 1,3 28 1,75 27 С  $1.2^{37}$  $-0.5^{26}$ 0,1 28  $-0,72^{27}$ N 0,0 30 1,48+0,10 24 1,12 26  $0,96^{31}$ 0 2.0 28 1.13 27 0,98 25 3,41 <sup>31</sup> F  $3.05^{26}$ 4,1 28 3,04 33 3,58 84, 35 3,42 32 3.54 32 3.81 34, 35 4.2 28 Cl 3,29 34, 35 I 2,33±0,10 35  $\mathbf{S}$ 2,4 30 2,5 28  $2,07\pm0,07^{36}$ 1,1 28 0,8 30 P 1,6 28 2,2 30 Si

Таблица І

I. Экстраполяция по изоэлектронным сериям потенциалов ионизации.

II. Экстраполяция по изоэлектронным сериям потенциалов возбуждения.

III. Экстраполяция по отрыву *р*-электронов.

IV. Экстраполяция по уровням энергии атомов и ионов с (n-1), (n-2) и т. д. электронами.

V. Экспериментальные результаты.

Следует отметить, что экстраноляции I и IV дают результаты, заниженные примерно на 0,5 эс, а экстраноляция II—завышенные примерно на 0,5 эс, что можно заключить из сравнения экспериментальных и расчетных данных для O, F и Cl. Электронное сродство F, Cl, I и S<sup>34, 35</sup> было определено методом сравнения отрицательных токов разных элементов ( $X_1$  и  $X_2$ ) при поверхностной ионизации на вольфрамовой нити молекул  $MX_1$  и  $MX_2$ , дающих одинаковые положительные токи  $M^+$ . Метод позволяет исключить влияние неоднородности поверхности и исопределенности работы выхода. Измерения дают разность величин электронного сродства атомов  $X_1$  и  $X_2$ . Приведенные в табл. I данные рассчитаны в предполежении, что электронное сродство Br равно 3,56 эс. Некоторые сомнения в правильности этой цифры может вызвать расхождение результатов этого метода для атома S с данными, полученными методом фотоотрыва <sup>36</sup>. Электронное сродство атома C=1,2 эс <sup>27</sup> найдено при масс-спектроскопическом изучении молекулярной сублимации графита.

Для ориентировочной оценки электронного сродства элементов можно использовать значения электроотрицательности <sup>38, 39</sup>, рассчитываемые по термохимическим данным. По Мулликену электроотрицательность x ==1/2 (*I*+*S*), где *I*—потенциал ионизации и *S*—электронное сродство. Однако формула дает хорошие результаты только для одновалентных элементов первого и последнего столбца периодической системы.

Электронное сродство Cu, Ag, Au и Tl было рассчитано в работе <sup>29</sup> по формуле S=6,3x-I; полученный результат является приближенной оценкой верхнего предела S.

Электронное сродство ряда сложных органических молскул и радикалов было определено мстодом изучения кинетики электродных процессов на канельном ртутном электроде  $^{40, 41}$ . Для расчета потенциалов ионизации и электронного сродства сопряженных молекул и радикалов был использован метод самосогласованных молекулярных орбит, дающий правильный порядок величины для  $S^{40}$ .

В работе<sup>41</sup> определено «кажущееся электронное сродство», равное сумме истинного сродства и теплоты сольватации, для 60 конденсированных ароматических углеводородов (эксперименты проводились в 75-процентном растворе диоксана).

В таблицах II—IV приведены значения электронного сродства атомов, молекул и радикалов (данные работы<sup>41</sup> в таблицы не включены). В таблицу II включены наиболее надежные результаты из таблицы I.

Атом	Метод	Ссылка	S, ккал_моль	S . 50
$II(1s \rightarrow 1s^2)$ $II(2s \rightarrow 2s 2p)$ $He(1s^2 \rightarrow 1s^2 2s)$ $IIe(1s 2s \rightarrow 1s 2s 2p)$ $IIe(1s 2s 2p)$ <t< td=""><td>II II V II V V II II XI XI XI V V</td><td><math display="block">\begin{array}{c c} 42 \\ 43 \\ 30 \\ 44 \\ 30 \\ 26 \\ 45 \\ 45 \\ 39 \\ 39 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 30</math></td><td><math display="block">\begin{array}{r} 17,22\\ 6,63\\ -8,5\\ 1,7\\ -5,8\\ 17,1\\ 19,4\\ 18,9\\ 55,3\\ 57,6\\ 48,4\\ -13,8\\ -6,9\end{array}</math></td><td><math display="block">\begin{array}{c c} 0,747\\ 0,288\\ -0,37\\ 0,075\\ -0,25\\ 0,74\\ 0,84\\ 0,82\\ 2,4\\ 2,5\\ 2,4\\ 2,5\\ 2,1\\ -0,6\\ -0,3\\ \end{array}</math></td></t<>	II II V II V V II II XI XI XI V V	$\begin{array}{c c} 42 \\ 43 \\ 30 \\ 44 \\ 30 \\ 26 \\ 45 \\ 45 \\ 39 \\ 39 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 30 \\ 30$	$\begin{array}{r} 17,22\\ 6,63\\ -8,5\\ 1,7\\ -5,8\\ 17,1\\ 19,4\\ 18,9\\ 55,3\\ 57,6\\ 48,4\\ -13,8\\ -6,9\end{array}$	$\begin{array}{c c} 0,747\\ 0,288\\ -0,37\\ 0,075\\ -0,25\\ 0,74\\ 0,84\\ 0,82\\ 2,4\\ 2,5\\ 2,4\\ 2,5\\ 2,1\\ -0,6\\ -0,3\\ \end{array}$

Электронное сродство атомов

Таблица II 🤅

1\*

1]	l p	0	д	0	Л	ж	е	H	И	e
----	-----	---	---	---	---	---	---	---	---	---

Атом	Метод	Ссылка	S, ккал/моль	S, 98
$\begin{array}{c} B & . & . & . & . & . & . & . & . & . &$	V V XI III I V V V V V V V V V V V V V V	$\begin{array}{c} 30,28\\ 28\\ 39\\ 46\\ 23\\ 28\\ 26\\ 28\\ 47\\ 47\\ 24\\ 36\\ 47\\ 34,35\\ 23\\ 34,35\\ 23\\ 23\\ 23\\ 23\\ 23\\ 23\\ 23\\ 48\\ 48\\ 48\end{array}$	$\begin{array}{c} 4,6\\ 16,1\\ 48\\ 35,4\\ 48\pm 20\\ 36,9\\ -11,8\\ 25,3\\ \geqslant 17?\\ \geqslant 47?\\ 34,1\pm 2\\ 47,7\pm 1,6\\ \geqslant 40?\\ 50?\\ 82,5\\ 87,8\\ 81,6\pm 1,5\\ 75,8\\ -156\pm 10\\ -210\\ -(\geqslant 104)\\ -97\\ -(\geqslant 1,37)?\\ -547\\ -708\end{array}$	$\begin{array}{c} 0,2\\ 0,7\\ 2,1\\ 1,54\\ 2,1\pm 0,9\\ 1,\\ -0,51\\ 1,1\\ \geqslant 0,7?\\ \geqslant 2,0?\\ 1,48\pm 0,1\\ 2,07\pm 0,07\\ \geqslant 1,7?\\ 2,2?\\ 3,58\\ 3,81\\ 3,54\pm 0,06\\ 3,29\\ -6,77\pm 0,4\\ -9,11\\ -(\geqslant 4,5)\\ -4,21\\ -(\geqslant 5,9)?\\ -23,7\\ -30,7\end{array}$

Таблица III

-

Электронное	сродство	молекул

$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	Молекула	Метод	Ссылка	S, ккал/моль	S, 98
	$\begin{array}{c} H_2 \\ H_2 \\ Cl_2 \\ Br_2 \\ I_2 \\ O_2 \\ O_3 \\ SO_2 \\ SO_2 \\ SeO_2 \\ O_2 $	II IV Оценка I VI IX IX IX IX II VI VI VI VI VI VI VI VI VI VI VI VI	$\begin{array}{c} 49\\ 50\\ 51\\ 23\\ 52\\ 53\\ 53\\ 53\\ 55\\ 56\\ 56\\ 56\\ 56\\ 56\\ 56\\ 56\\ 56\\ 56$	$\begin{array}{c} -16,5 \\ \leqslant 39,2 \\ 60? \\ 56? \\ 20 \pm 3 \\ 66,5 \\ 64,5 \\ 53? \\ 88? \\ 63,0? \\ >0 \\ 37,3 \\ 89,5 \\ 79 \\ 91,3 \\ 134 \\ 50 \\ -110 \\ -130 \\ -12,4 \\ -7,8 \\ -41,7 \\ -6,7 \\ 9,4 \\ 15,9 \\ 27,4 \\ 101,1 \end{array}$	$\begin{array}{c} -0,72\\ \leqslant 1,70\\ 2,62?\\ 2,42?\\ 0,87\pm0,13\\ 2,89\\ 2,80\\ 2,3?\\ 3,8?\\ 2,73?\\ >0\\ 1,62\\ 3,88\\ 3,43\\ 3,96\\ 5,82\\ 2,17\\ -4,77\\ -5,64\\ -0,54\\ -0,54\\ -0,54\\ -0,54\\ -0,54\\ -0,54\\ -0,54\\ -0,54\\ -0,54\\ -0,54\\ -0,65\\ 0,69\\ 1,19\\ 4,39\\ \end{array}$

#### отрицательные ионы

Таблица IV

Электронное сродство радикалов

Радикал	Метод	Ссылка	<b>S, ккал/м</b> оль	S, 96
ОН	$ \begin{array}{c} I \\ VI \\ VI \\ I \\ I \\ IV \\ VVI \\ V+VII \\ V+VII \\ V+VII \\ V+VII \\ IV \\ IV$	$\begin{array}{c} 23\\ 56,57\\ 56,57\\ 23\\ 37\\ 37\\ 59,60\\ 61,62\\ 23\\ 60,63\\ 64\\ 23\\ 65,66\\ 67\\ 40\\ 40\\ 40\\ 40\\ 40\\ 40\\ \end{array}$	$50 60 47 28 83 \pm 9714167702754~ 38- 22~ 2548 \pm 5\geq 6048413727,9$	$\begin{array}{c} 2,17\\ 2,60\\ 2,04\\ 1,21\\ 3,60\pm0,4\\ 3,1\\ 1,8\\ 2,91\\ 3,04\\ 1,17\\ 2,34\\ \sim 1,65\\ -0,95\\ \sim 1,08\\ 2,08\pm0,2\\ \geqslant 2,60\\ 2,1\\ 1,8\\ 1,6\\ 1,21\end{array}$
	1	1	1	1 .

I. Сопоставление различных данных (см. <sup>23</sup>).

II. Квантово-механический расчет.

III. Прилипание электронов.

IV. Масс-спектроскопия.

V. Экстраполяция по изоэлектронным сериям.

VI. Расчет по энергии решстки.

VII. Расчет по теплоте гидратации.

VIII. Кинетика электродных процессов.

IX. Равновесие в пламени.

Х. Расчет методом самосогласованных молекулярных орбит.

XI. Расчет по электроотрицательности.

XII. Фотоотрыв.

XIII. Поверхностная ионизация.

ії настоящему времени собран довольно большой экспериментальный материал по образованию отрицательных ионов элементов. Найдены следующие ионы:

# 1 группа периодической системы

Н<sup>-</sup> (электронная бомбардировка водородсодержащих молекул); Li<sup>-</sup>, K<sup>-</sup>, Na<sup>-</sup>, Rb<sup>-</sup>, Cs<sup>-68, 69, 70, 71</sup> (разряд в парах галоидных солей).

# 2 группа

Hg<sup>-72</sup> (бомбардировка металлической поверхности ионами Hg<sup>+</sup>) Са<sup>-</sup>, Mg<sup>-</sup> не обнаружены <sup>71</sup> (разряд в парах галоидных солей).

## З группа

Tl<sup>-3</sup> (разряд в парах галоидных солей).

#### Н. С. БУЧЕЛЬНИКОВА

## 4 группа

С-37 (испарение с графитовой нити).

Si<sup>-74</sup> (разряд в парах SiCl<sub>4</sub>).

Ge<sup>-74</sup> (перезарядка Sb<sup>-</sup> в царах германия).

Sn<sup>-74</sup> (разряд в парах Sn Cl<sub>4</sub>, перезарядка Bi<sup>-</sup> в парах олова).

Pb<sup>-74</sup> (разряд в парах PbI<sub>2</sub>, перезарядка Pb<sup>-</sup> в парах свинца).

# 5 групца

Р-73 (разряд в парах фосфора).

As<sup>-73</sup> (разряд в парах мышьяка).

Sb<sup>-76</sup> (электронная бомбардировка сурьмы).

Ві<sup>-76</sup> (разряд в парах висмута).

# 6 группа

О (электронная бомбардировка кислородсодержащих молекул).

S<sup>-73</sup> (разряд в парах серы).

Se<sup>-76</sup> (электронная бомбардировка селена).

Те-76 (разряд в парах теллура).

# 7 группа

F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> (электронная бомбардировка галоидсодержащих молекул, поверхностная ионизация и т. д.).

Значительный интерес представляет вопрос о существовании возбужденных отрицательных ионов. Поскольку энергия электронного сродства невелика, число возбужденных состояний, если они вообще существуют, должно быть мало.

В работе<sup>28</sup> были рассчитаны потенциалы возбуждения ряда отрицательных ионов (таблица V). В тех случаях, когда потенциал возбуждения меньше потенциала отрыва, возможно существование

I{онфигурация	і и терм	Ион	Потенциал воз- буждения, эе	Потенциал от- рыва (эл. срод- ство атома), эв
$(2p)^2$	1S 1D 3D	в-	1,25 0,61	0.2
$(3p)^2$	1S 1D 3D	Al-	4,07 0,44	0.7
(2p) <sup>3</sup>	2P 2D 4S	C-	2,07 1,40	4 3
(3 <i>p</i> ) <sup>3</sup>	2P 2D 4S	Si-	1,54 0,94 0	1.6
(2 <i>p</i> ) <sup>4</sup>	1S 1D 3P	N-	$ \begin{array}{c} 2,77 \\ 1,34 \\ 0 \end{array} $	0.1
(3 <i>p</i> ) <sup>4</sup>	1S 1D 3p	P -	$2,00 \\ 0,84 \\ 0$	0,1

Потенциалы возбуждения отрицательных ионов

позбужденного иона (например, Si<sup>-</sup> (<sup>2</sup>D) и Si<sup>-</sup> (<sup>2</sup>P) с потенциалами возбуждения 0,94 и 1,54 эв). Экспериментальных данных для этих ионов нет.

Таблица V

Интересно отметить, что возбужденное состояние N<sup>-</sup>(<sup>1</sup>D) лежит ниже состояния <sup>2</sup>D атома N, потенциал возбуждения которого равен 2,38 *эв*. Таким образом, энергетически разрешен только процесс N<sup>-</sup>(<sup>1</sup>D)  $\rightarrow$  N(<sup>4</sup>S) + с, включающий запрещенный переход без излучения. Таким образом, N<sup>-</sup>(<sup>1</sup>D) должен быть метастабильным относительно автоионизации. Имеются указания на то, что ион N<sup>-</sup> образуется при взаимодействии молекул N<sub>2</sub> с металлической поверхностью<sup>75</sup>, хотя понытки получить его в разряде N<sub>2</sub> или NH<sub>3</sub> не увенчались успехом.

В работе<sup>44</sup> было указано на возможность существования возбужденного иона He<sup>-</sup> в состоянии (1s2s2p) <sup>4</sup>P<sub>5/2</sub>, метастабильного относительно автоионизации с временем жизни ~ 10<sup>-3</sup> сек. Ион He<sup>-</sup> действительно наблюдался в каналовых лучах <sup>77</sup> и при захвате двух электронов быстрыми ионами He<sup>+</sup> в инертных газах <sup>78</sup>, но метастабильность его не была доказана.

Попытки обнаружить возбужденные ионы O<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> и F<sup>-</sup> не увенчались успехом. В работе<sup>79</sup> исследовался отрыв электронов при столкновениях отрицательных ионов с молекулами, причем ионы получались двумя способами: в термическом источнике, где главным образом должны получаться ионы в основном состоянии, или в источнике с ионизацией электронами (энергия 20 – 70 эв), где весьма вероятно образование возбужденных ионов. Найдено, что сечения отрыва одинаковы в том и другом случаях, что указывает на отсутствие возбужденных ионов.

Таким образом, определенных данных о существовании возбужденных атомных понов нет. Многоатомные возбужденные ионы наблюдались в работе <sup>80</sup>. Были найдены метастабильные ионы  $C_2H_5PO_2Cl_2^$ с временем жизни  $\tau = 1.9 \cdot 10^{-6}$  сек и  $PO_2Cl^-$  с  $\tau = 4.8 \cdot 10^{-6}$  сек.

Интересен ион SF<sub>6</sub>, который образуется в процессе SF<sub>6</sub> +  $e \rightarrow$  SF<sub>6</sub>. Этот ион, по-видимому, является стабильным возбужденным ионом, энергия возбуждения которого (бо́льшая, чем энергия диссоциации связи S – F) распределена по различным колебательным и вращательным уровням<sup>81</sup>.

#### П. ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Основные процессы образования отрицательных ионов.

1.  $A + e \rightarrow A^{-} + hv$   $AB + e \rightarrow AB^{-} + hv$ 2.  $A + e + C \rightarrow A^{-} + C$   $AB + e + C \rightarrow AB^{-} + C$ 3.  $AB + e \rightarrow A^{-} + B$ 4.  $AB + e \rightarrow A^{-} + B^{+}$ 5.  $A + B \rightarrow A^{-} + B^{+}$ 6.  $A^{+} + B \rightarrow A^{-} + B^{++}$ 7.  $A \rightarrow A^{--}$  $AB \rightarrow A^{--} + B^{+}$ 

8.  $A^{+} \rightarrow A^{-}$ 

радиационный захват.

захват с тройным столкновением.

захват с диссоциацией.

захват с диссоциацией на положительный и отрицательный ион.

захват электрона при столкновении с атомом или молекулой.

захват двух электронов положительным ионом при столкновениях с атомом или молекулой. захват электрона на поверхности (поверхностная ионизация).

захват двух электронов положительным ионом на поверхности.

Образование отрицательных ионов подробно рассмотрено в монографии Месси<sup>1</sup>. Мы приведем данные, полученные после 1950 г.

# Радиационный захват

Брэнском и Смит<sup>82, 24</sup> измерили сечения фотоотрыва электрона от ионов Н<sup>-</sup>и О<sup>-</sup>и по принципу детального равновесия рассчитали коэффи-



Рис. 1. Коэффициент радиационного залвата атома О: А-эксперимент; В-расчет в предположении, что возбужденных состояний О<sup>-</sup> нет; С-расчет в предположении, что возбужденные состояния О<sup>-</sup> существуют.

циент радиационного захвата электрона атомом О (рис. 1). Сопоставление экспериментальной кривой А с теоретическими  $\hat{B}$  и C указывает на отсутствие возбужденных состояний иона О<sup>-</sup>. Сечение фотоотрыва электрона от иона Н-совпадает с теоретическим, что подтверждает правильность кривой сечения радиационного захвата электрона атомом Н (Месси, стр. 38). Спектр радиационного

Спектр радиационного прилипания H+e→ H<sup>-</sup>+h<sub>y</sub> после многих безуспешных попыток был обнаружен в конденсированных разрядах водорода с температурой ~13 000° К и давлением ~50 *атм*<sup>83, 84</sup>.

### Захват с диссоциацией

В последние годы появалось большое количество работ, посвященных масс-спектроскопическим исследовани-

ям отрицательных ионов. Полностью расшифрованы процессы образования отрицательных ионов при электронном ударе в O<sub>2</sub>, CO, NO<sup>85</sup> (табл. VI).

#### Таблица VI

	Потенциал появления, ве				
Процесс	расчет	эксперимент*)			
$\begin{array}{c} \text{CO}({}^{1}\Sigma^{+}) + e \rightarrow \text{C}({}^{3}P) + \text{O}^{-}({}^{2}P^{0}) \\ \text{C}^{+}({}^{2}P^{0}) + \text{O}^{-}({}^{2}P^{0}) \end{array}$	9,66 20,92	9,6 $\pm$ 0,2 (O <sup>-</sup> ) 20,9 $\pm$ 0,2 (C <sup>+</sup> ) 21,1 $\pm$ 0,2 (O <sup>-</sup> )			
$\begin{array}{c} C^+(^2P^0) + O(^3P) \\ C^-(^4S^0) + O^+(^4S^0) \end{array}$	22,37 23,22	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			
NO( <sup>2</sup> Π) + $e \rightarrow N({}^{4}S^{0}) + O^{-}({}^{2}P^{0})$ N <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> P) + O <sup>-</sup> ( <sup>2</sup> P <sup>0</sup> )	5,04 19,68	$5,3\pm0,4$ (O <sup>-</sup> ) 19,9\pm0,2 (N <sup>+</sup> ) 19,8\pm0,2 (O <sup>-</sup> )			
$rac{\mathrm{N}^+(^3P)+\mathrm{O}(^3P)}{\mathrm{N}(^1S^0)+\mathrm{O}^+(^4S^0)}$	21,03 20,10	$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$			
$O_2({}^{3}\Sigma_{g}^{-}) + e \rightarrow O({}^{3}P) + O^{-}({}^{2}P^{0})$ $O^{+}({}^{4}S^{0}) + O^{-}({}^{2}P^{0})$	3,63 17,24	3,2 (O <sup>-</sup> ) 16,9±0,2 (O <sup>+</sup> ) 17,1±0,2 (O <sup>-</sup> )			
$O^+({}^4S^0) + O({}^3P)$ $O^{+*}({}^2D^0) + O^-({}^2P^0)$	$\begin{array}{c} 18,69\\ 20,57\end{array}$	$\begin{vmatrix} 18,9\pm0,2\\20,5\pm0,2\\20,2\pm0,2\\20,2\pm0,2\\0^{-} \end{vmatrix}$			
*) Потенциалы появления ионов в СО и N	Ю были опреде:	пены в работе <sup>86</sup> , О <sub>2</sub> —в <sup>87</sup> .			

#### отрицательные ионы

Попытка расшифровать масс-спектр воды сделана в работе<sup>15</sup> на основании потенциалов появления, определенных в <sup>28</sup> (табл. VII).

TD.	-	C	_	-			3711
1	а	ю	л	и	п	a	V 11

Ион	Потенциал появления, эв	Вероятный процесс	Потенци ал появления, эс (расчет)
H-	5,5	$\begin{array}{c} H_{2}O + e \rightarrow H_{2}O^{-} \rightarrow OH + H^{-} \\ H_{2}O + e \rightarrow H_{2}O^{-} \rightarrow 2H + O^{-} \\ H_{2}O + e \rightarrow H_{2}O^{+} + 2e \\ H_{2}O + e \rightarrow H_{2}O^{-} \rightarrow H^{*} + H + O^{-} \\ \end{array}$	4,5
O-	7,5		7,4
H <sub>2</sub> O+	13,0		13,0
O-	23,7		17,6
O-	36,0		—

Отсутствие в масс-спектре ОН<sup>-</sup> объясняется исключительно большой стабильностью ОН в основном состоянии, вследствие чего сопряженные с ним состояния H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> должны иметь очень большую энергию (предполагается, что при столкновении электрона с молекулой воды сначала образуется возбужденный молекулярный ион H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>). Состояния H<sub>2</sub>O<sup>-</sup>, возникающие при электронном ударе, сопряжены с менее устойчивыми, вероятно, отталкивательными состояниями ОН<sup>-</sup>, в результате чего при распаде H<sub>2</sub>O<sup>-</sup> легче образуется O<sup>-</sup>, чем ОН<sup>-</sup>.

В таблице VIII приведены потенциалы появления отрицательных ионов, определенные масс-спектроскопически или в приборах типа Лозье методом однократных столкновений (см. раздел III).

Следует отметить ClO<sub>3</sub>F как вещество, сильно поглощающее медленные электроны. Действительно, ток отрицательных ионов, образующихся при энергии электронов, близкой к нулю, более чем в 2 раза превосходит ток наиболее распространенного положительного иона ClO<sub>3</sub><sup>+</sup>. При этом ClO<sub>3</sub>F исключительно стоек термически и химически инертен <sup>109</sup>.

Процессы прилипания электронов с энергией, близкой к нулю, могут идти в очень узкой области энергий. Исследовать их удается с помощью метода «квазимонохроматизации» электронов <sup>135</sup>, заключающегося в том, что электронный пучок проходит диафрагму, пропускающую только электроны с энергией, большей ее потенциала. Потенциал диафрагмы изменяется на  $\Delta V$  (равное, например, 0,1 *в*) и измеряется прирост ионного тока, соответствующий этому изменению. Очевидно, что прирост обусловлен электронами с шириной распределения  $\Delta V$ . С помощью этого метода было, например, показано, что в SF<sub>6</sub><sup>81,136</sup> и CCl<sub>4</sub><sup>136</sup> имеет место захват электронов в интервале энергии  $\sim 0,05$  *эв*, причем максимум сечения захвата для SF<sub>6</sub> лежит при энергии  $0 \pm 0,01$  *эв*, а для CCl<sub>4</sub>--0,02±0,01 *эв*<sup>(136)</sup>.

# Захват двух электронов положительными ионами

Образование отрицательных ионов при столкновениях, положительных с атомами и молекулами, исследовано в работах <sup>110, 113, 78, 118</sup>. На рис. 2—4 представлены кривые зависимости от энергии сечений захвата двух электронов  $\sigma_{1,-1}$  ( $\sigma_{i, k}$ —сечение процесса, при котором заряд изменяется с *i* на *k*). На рис. 2 приведено сечение процесса H<sup>+</sup>—>H<sup>-</sup> в H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, Ne, Ar при энергии H<sup>+</sup> 9,5—29 кэв <sup>112</sup>. Сечение меняется от  $5 \cdot 10^{-19} \ cm^2$  (H<sup>+</sup>, Ne 29 кэв) до 1,27  $\cdot 10^{-17} \ cm^2$  (H<sup>+</sup>, H<sub>2</sub> 17,5 кэв). Н<sup>+</sup> в водороде имеет резкий максимум при 17,5 кэв, H<sup>+</sup> в гелии—пологий максимум примерно при 14 кэв. Для остальных пар сечение мало зависит от энергии,

# Таблица VIII

Потенциалы появления отрицательных ионов

Молекула	Ион	Потенциал появления, эв	Возможный процесс
HCI	C1- C1-	$^{0,8\pm0,3}_{4\pm1}$ ,3 <sup>89</sup> ; 0,4 <sup>90</sup> ; 0,66 $\pm0,02$ <sup>91</sup>	$HCl+e \rightarrow H+Cl^{-}$ $HCl+e \rightarrow H+Cl;$
HBr	Cl- Br- Br-	13,6 $\pm$ 0,5 <sup>89</sup> ; 14,5 $\pm$ 0,1 <sup>90</sup> 0,6 $\pm$ 0,3 <sup>89</sup> 3,9 $\pm$ 0,5	$Cl+e \rightarrow Cl^{-}$ HCl+e $\rightarrow$ H <sup>+</sup> +Cl <sup>-</sup> HBr+e $\rightarrow$ H+Br <sup>-</sup> HBr+e $\rightarrow$ H+Br;
CCl <sub>4</sub>	Br- C1- C1- C1-	13,4 $\pm$ 0,5 0,2 <sup>92</sup> ; 0 <sup>90</sup> ; 0,02 $\pm$ 0,01 <sup>136</sup> 5,7; 5,6 9,3	$\begin{array}{c} \mathrm{Br}+\mathrm{e}\to\mathrm{Br}\\ \mathrm{HBr}+\mathrm{e}\to\mathrm{H}^{+}+\mathrm{Br}^{-}\\ \mathrm{CCl}_{4}+\mathrm{e}\to\mathrm{CCl}_{3}+\mathrm{Cl}^{-}\\ \to\mathrm{CCl}_{2}+\mathrm{Cl}+\mathrm{Cl}^{-}\\ \to\mathrm{CCl}+\mathrm{Cl}_{2}+\mathrm{Cl}^{-}\end{array}$
SiCl.	$\begin{array}{c} Cl^-\\ Cl_2^-\\ CCl_3^-\\ SiCl_2^-\\ Cl^-\\ Cl^-\\ Cl^- \end{array}$	$ \begin{array}{r} \mathbf{11,8; \ 13} \\ - & 0,8 \\ - & 1,4 \\ \mathbf{0,8 \pm 0,3^{93}} \\ \mathbf{1,4 \pm 0,3} \\ \mathbf{2,4 \pm 0,3} \end{array} $	$CC1+2C1+C1-$ $CC1+2C1+C1-$ $=$ $SiCl_4+e\rightarrow SiCl_2+Cl_2$ $(unu 2C1)$ $\rightarrow SiCl_3+Cl$ $ciCl_3+Cl$
	Cl-	2,4±0,3 8,2±0,3 При энергии электронов 60 эе най- дены также Si <sup>-</sup> , SiCl <sup>-</sup> , SiCl <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SiCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cl <sub>2</sub> <sup>-16</sup>	$\rightarrow SiCl_2 + Cl_2 + Cl_3$ $\rightarrow SiCl + Cl_2 + Cl_3$
TiCl <sub>4</sub>	Cl- Cl-	$0+0,1^{94}$ 12,6+0,3	$\begin{array}{c} \operatorname{TiCl}_{4} \to \operatorname{TiCl}_{3} + \operatorname{Cl}^{-} \\ \to \operatorname{TiCl}_{2}^{+} + \operatorname{Cl}^{-} \end{array}$
H <sub>2</sub> S	S- S- HS-	$ \begin{array}{c} 6,5 \pm 1^{95,96} \\ 24 \pm 2 \\ 2,2 \end{array} $	$\begin{array}{c} H_2S + e \rightarrow H_2^+ + S^- \\ \rightarrow H + H^+ + S^- \\ \rightarrow H + HS^- \end{array}$
H <sub>2</sub> Se	Se <sup></sup> Se <sup></sup> HSe <sup></sup>	$20\pm 2^{95,96}$ $29\pm 3$ 1,8	$\begin{array}{c} H_2Se + e \rightarrow H + H^+ + Se^- \\ \rightarrow 2H^+ + Se^- \\ \rightarrow H + HSe^- \end{array}$
NH3	NH <sub>2</sub> H- H-	$6\pm 0,5^{88}$ 5,8 ~23	$ \begin{array}{c} \mathrm{NH}_{3} + \mathrm{e} \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{NH}_{2}^{-} \\ \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{NH} + \mathrm{H}^{-} \\ \rightarrow \mathrm{H} + \mathrm{NH}^{+} + \mathrm{H}^{-} \end{array} $
PH3	PH <sup>-</sup> <sub>2</sub> PH <sup>-</sup> <sub>2</sub> PH <sup>-</sup> PH <sup>-</sup> PH <sup>-</sup> P <sup>-</sup> H <sup>-</sup>	2,8% 5,3 6,8 8,6 6,2 6,4	
$\begin{array}{c} \mathrm{SiH}_4\\ \mathrm{GeH}_4\\ \mathrm{CS}_2 \end{array}$	S- S-	Отрицательных ионов не найдено <sup>95</sup> 3,2 <sup>96</sup>	
SO <sub>2</sub>	0- S- S0-	3,5% 3,5% 3,6 3.9	
$S_2Cl_2$	C1- S-	0,4 96 2,6	
SOCI2	C1- C1- O- SO- S-	0,596 3.5 4,2 4,5 1,5	
SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	C1-	0,6 <sup>196</sup>	

i

# отрицательные ионы

i.

.

Продолжение

Молекула	Ион	Потенциал появления, эе	Возможный процесс
SO <sub>a</sub> Cla	S-	3.9	
302012	Õ-	3,9	
	S0-	4,1	
SF <sub>6</sub>	SF <sup>-</sup> <sub>6</sub>	$<0,1^{81}; 0+0,01^{136}$	
	SF <sup>-</sup>	< 0,1	
	F-97,90	-	
<u></u>	r 2' r-	4 5 1 0 2 89	
ur <u>4</u>	LEE-	$4,3\pm0,3$	
CF.CI	E-	3 8 - 0 3 99	
11301		20+1	
	Cl-		
	C1-	4,7+0,3	
CF₃Br	F-	$0,3\pm0,3^{100}$	
	: F-	$3,5\pm0,3$ <b>99</b> $2,5\pm0,3$	
	) ) =         -	$4,4\pm0,4$ 47.5±0.5	
	Br	$  \begin{array}{c} 17, 5\pm 1 \\ \sim 0 \end{array} $ $17, 5\pm 0, 5 \\ \sim 0 \end{array}$	
	Br-	- $3.5+0.2$	
Fal	F-	$3,6+0,3^{99}$ $1,5+0,2^{109}$	
5	F-	$14\pm 1$ $13,3\pm 0,2$	
	I-	~0 ~0	
		$ 2,7\pm0,2$	
		$- 14,1\pm0,3$	
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>		$1.1\pm0.3\%$ , $2.9\pm0.1101$	
<b></b>		1,4+0,5	
GH3F	r Cl-	12,4 102	
CH <sub>3</sub> CI		11,102	
CH <sub>3</sub> Br		(102	
CH3I	1-		
CH <sub>4</sub>	11-	$6,1\pm0,3$	
	11   11 -	$0, 0 \pm 0, 0$ 7 3 \pm 4	
	ĥ-		
	C-	27,4+0,6	
	CH-	$10,2\pm0,3$	
	CH-	$24,5\pm0,5$	
	CH <sup>2</sup>	$10,9\pm0,3$ 23 4 $\pm0.6$	
	C <sub>a</sub> H <sup>-</sup>		
	CH <sub>3</sub>	Her <sup>103</sup>	
CoHa )		H- C- CH- CH- CH- 104	
$C_2H_2$			
NF <sub>3</sub>	$F_{2}^{-}$	~0105	
-	$ \mathbf{F}^{-} $	$ \sim_{0}^{0}$	
	F-		
BF <sup>3</sup>	F-	$11,4\pm0,2106$	
BCl <sup>3</sup>	Cl-	$[- \frac{0}{0}, 0^{106}]$	
ст			
∪ <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	C F	45403	
C F	C F-		
61 6	F- 5		
	F-	8,2+0,2	
	ON-	1 1 1 10	1
$(CN)_2$	I UN <sup>-</sup>	4,4	

.

# Продолжение

Моленула	Ион	Потенциал появления, эв	Возможный процесс
CH <sub>•</sub> CN	CN-	5,6 108	
B <sub>5</sub> H <sub>9</sub>	$\begin{array}{c} B_5H_6^-\\ B_5H_7^-\\ B_5H_8^-\\ B_5H_9^-\end{array}$	3,0 °° 2,0 1,4 1,0	
$CH_2F_2$	F-	19,2 %	
$CHF_2Br$	Br-	$(-0^{90})$	
CHF <sub>3</sub>	F-	26,1 90	
C₃F <sub>7</sub> Br	F- F- Br- Br- FP	2,600 8,5 $\sim 0$ 3,4 2,2	
CECU	г D Г 17—90	0,2	
$C_1 F_2 C_6 H_5$	F-30 F-	4 3 90	
021 6	$CF_{3}$	4.6	
C <sub>3</sub> F <sub>8</sub>	$CF_{\overline{3}}$	3,5 90	
цикло C <sub>4</sub> F <sub>8</sub>	F- F- F- CF <sub>a</sub>	3,9 90 7,3 11 4.8	
н—С4F10	$F^{-}$ $C_{2}F_{5}^{-}$ $C_{3}F_{7}^{-}$ $C_{4}F_{9}^{-}$ $C_{4}F_{9}^{-}$	1,2 <sup>90</sup> 3,3 2,8 2,8 2,1 4,1	
СF <sub>3</sub> -цикло	$C_6F_8$	$\sim 0^{90}$	
$C_{6}F_{11}$ H-C <sub>7</sub> F <sub>16</sub>	$\begin{array}{c} C_{6}F_{1} \\ F^{-} \\ C_{3}F_{7} \\ C_{4}F_{9} \\ C_{5}F_{11} \\ C_{7}F_{16} \end{array}$	$ \begin{array}{c}                                     $	
ClO <sub>3</sub> F	F- F- O-	$ \begin{array}{c} \sim 0^{109} \\ 4,3\pm 0,3 \\ 3,7\pm 0,3 \end{array} $	
	$O^-$ $O_2^-$ $Cl^-$	$7,4\pm0,3$ 3,2 $\pm0,5$ $\sim0$	
	Cl- Cl0- Cl0- Cl0- Cl0-	$ \begin{array}{c} 4, 8 \pm 0, 3 \\ 2, 4 \pm 0, 3 \\ 4, 6 \pm 0, 3 \\ 8, 5 \pm 0, 3 \\ \sim 0 \\ \end{array} $	
	$\begin{array}{c} ClO_2^-\\ ClO_3^-\\ ClO_2^-F^-\end{array}$	$\begin{vmatrix} 4,3\pm0,3\\ \sim0\\ \sim0 \end{vmatrix}$	
В <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> , В <sub>10</sub> Н <sub>1</sub> тельных и	4, В(С <sub>2</sub> Н ионов не	' ;)3, (CH3)2NB2H5, 1—пентен, C6H6, C найдено <sup>90</sup> .	′ CH <sub>3</sub> CF <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> —отрица-

что указывает на близость к максимуму. Согласно критерию Месси в точке максимума  $\frac{a |\Delta E|}{hv} = 1$ , где a—фактор порядка атомных размеров, харак-

теризующий необходимое для процесса сближение : h — постоянная частиц: Планка; v-скорость частицы; Δ*E*-изменение внутренней энергии, равное в данном случае S-I (Sэлектронное сродство; Іпотенциал ионизации). Для  $H^+$  в He  $\Delta E = 64.4$  эв. тогда  $a \sim 1$  Å; для столкновения с захватом одного электрона а~8Å. Для H+в H<sub>2</sub>  $\Delta E = 35,3$  эв и  $a \sim 2$  Å; для захвата одного электрона  $a\sim 26$  Å.

Таким образом, применение критерия Месси разумно, так как процесс захвата двух электронов, очевидно, требует большего сближения. Рабочая



Рис. 2. Сечение захвата двух электронов ионом Н\*.

область, однако, не является областью медленных столкновений. Поэтому расчет <sup>114</sup>, проведенный в приближении Борна, дает результаты, в несколько раз отличающиеся от экспериментальных.



Сечения захвата протоном одного электрона в Не и H<sub>2</sub> в 100-200 раз больше сечений захвата двух электронов <sup>115</sup>.

Сечения процессов С+-->С- и О+-->О- в Не, Ne, Ar, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и О2 для энергии 10,7-54,5 кэв были измерены в работе <sup>113</sup> (рис. 3). Сечение медленно растет с энергией, т. с. рабочая область энергий близка к области максимума сечения и столкновения не являются медленными.



Рис. 4. Сечение захвата двух электронов ионом He<sup>+</sup>.

Для О\* в Хе имеет место плоский максимум при энергии ~30 кэв.

Сечение меняется ДЛЯ.  $C^+ \rightarrow C^-$  of  $3.2 \cdot 10^{-20}$  cm<sup>2</sup> (C<sup>+</sup> He 32,4 кэв) до 6,4 · 10<sup>-17</sup> см<sup>2</sup> (C<sup>+</sup> Xe 54,5 кэв), для О<sup>+</sup>-→О<sup>-</sup> от 5,1  $\cdot$  10<sup>-19</sup>  $cm^2$  (O<sup>+</sup>, He 32,4  $\kappa$  эв) до 2,4  $\cdot$  10<sup>-16</sup>  $cm^2$  (O<sup>+</sup>, Xe 32,4 кэв). Сечение сильно зависит от рода частицы, с которой сталкивается ион. С увеличением энергии связи электронов в частице, их теряющей, сечение уменьшается; с увеличением энергии связи в. образующемся отрицательном ионе-растет. Универсального параметра, определяющего сечение, однако, указать не удается. Сравнение σ<sub>1,--1</sub> с σ<sub>1.0</sub><sup>116</sup> показывает, что σ<sub>1.-1</sub> на

1-2 порядка меньше, чем σ<sub>1,0</sub>. Кривые процесса Не<sup>+</sup>→Не<sup>-78</sup> (рис. 4) все имеют резко выраженный максимум при энергии 60-70 кэв, кроме Не\* в Не, где максимум найти не удается, так как сечение очень мало ( $\sim 10^{-21}$  с $m^2$ ). Величина сечения  $\sim 10^{-19} \, cm^2$ .

Поскольку нет данных о захвате двух электронов в области медленных столкновений, нельзя сделать окончательного вывода о приложимости к этому процессу адиабатической гипотезы (см. раздел 4); однако имеющийся материал ей не противоречит.

Захват электрона быстрыми атомами

В работе 112 по экспериментальным данным различных авторов было рассчитано сечение захвата электрона  $\sigma_{0,-1}$  быстрым атомом Н при столкновениях с молекулами водоро-

да. Сечение рассчитывалось по формуле

$$\begin{split} \sigma_{0,-1} &= \frac{\left[\frac{I^{-} + I^{+}}{I_{0}}\right]_{p}}{1 + \left(\frac{I^{-}}{I^{+}}\right)_{p}} \left\{ \left[ \left(\sigma_{-1,0} - \sigma_{1,0}\right) + \sigma_{1,0}\right] \left(\frac{I^{-}}{I^{+}}\right)_{p} - \sigma_{1,-1} \right\}, \end{split}$$

где I<sup>-</sup>, I<sup>+</sup>, I<sub>0</sub> - токи отрицательной, положительной и нейтральной компонент при давлении газа р. Для расчета были использованы значения ИЗ <sup>117</sup>, лены сечения  $\sigma_{0,-1}$ , полученные в работах<sup>112</sup> (сплошная кривая)



Рис. 5, Сечение захвата электрона быстрым атомом Н.

 $\left(\frac{I^{-}}{I^{+}}\right)_{p}$  и  $\sigma_{1,-1}$  из<sup>112</sup> и  $\sigma_{1,0}$  из<sup>110</sup>. На рис. 5 сопостав-

и <sup>118</sup>(пунктир). Интересно отметить, что  $\sigma_{0,-1}$  всего в 1,5-2 раза больше  $\sigma_{1,-1}$ , но в 40-50 раз меньше  $\sigma_{1,0}$ .

Сечения захвата электрона быстрым атомом водорода при столкнобениях с молекулами  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ , He, Ne, Ar рассчитаны также Стиром и Барнетом <sup>119</sup> по определенным ими сечениям  $\sigma_{-1,0}$ ,  $\sigma_{1,0}$  и отношениям положительной, отрицательной и нейтральной компонент в пучке  $H^*$ , прошедшем через газ. При этом нейтральная компонента измерялась непосредственно по вторичной электронной эмиссии детектора. Сечение имеет резко выраженный максимум в области энергий 5—20 кэе; величина сечения в области максимума  $\sim 10^{-17} cm^2$ (см. табл. IX).

#### Таблица IX

пара атом-молекула	<sup>e</sup> max, xoe	₅ <sub>тах</sub> , см2
H, $H_2$ H, He H, $N_2$ H, $O_2$ H, Ne H, Ar	10-1220-2512-148-1410-12~5	$\begin{array}{c} 1,2\cdot10^{-17}\\ 6,5\cdot10^{-18}\\ 1,7\cdot10^{-17}\\ 1,3\cdot10^{-17}\\ 1,5\cdot10^{-17}\\ \sim4\cdot10^{-17}\end{array}$

Максимальные сечения захвата электрона быстрым атомом при столкновениях с атомами и молекулами,

#### Поверхностная ионизация

Образование отрицательных ионов галоидов при взаимодействии молекул галогенидов щелочных металлов с поверхностью накаленного вольфрама ( $T \sim 2500^{\circ}$  K) наблюдалось неоднократно и было использовано для определения электронного сродства атомов галогенов <sup>34, 35, 119, 120</sup>. Отрицательные ионы наблюдались также при взаимодействии KCNS, KCN, Na<sub>2</sub>S, Se, Te с вольфрамом <sup>35,121</sup>, CsI, CsCl, CsBr, CsF с торированным вольфрамом <sup>122</sup> и As, Sb с молибденом с оксидно-ториевым покрытием <sup>35</sup>.

Отрицательные ионы, по-видимому, действительно образуются при поверхностной ионизации, а не за счет прилипания медленных электронов, так как выход отрицательных ионов сильно зависит от работы выхода поверхности <sup>35,122</sup> и не зависит от величины эмиссии. В пользу этого говорит также совпадение значений электронного сродства галогенов, рассчитанного в предположении о поверхностной ионизации, с данными других методов.

В работе <sup>51</sup> наблюдалось образование отрицательных ионов при взаимодействии молекул галогенов (Cl<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>) с поверхностью щелочных металлов (Na, K, Rb, Cs); к сожалению, масс-спектроскопический анализ образующихся ионов не был произведен.

# Образование отрицательных ионов ири взаимодействии положительных ионов с поверхностью

Ири бомбардировке металлических поверхностей положительными ионами наблюдается эмиссия отрицательных ионов. В ряде случаев были обнаружены ионы, отличные от бомбардирующих <sup>123-127</sup>. Так, при бомбардировке молибдена ионами Hg<sup>+</sup> с энергией 50—650 эс <sup>125</sup> наблюдались ионы О<sup>-</sup>, С<sub>2</sub>, С<sub>2</sub>Н<sup>-</sup>, Сl<sup>-</sup>, F<sup>-</sup>, О<sub>2</sub><sup>-</sup>, а также С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub><sup>-</sup> и С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub><sup>-</sup>. При бомбардировке протонами с энергией 200—1000 кэв медной мишени <sup>127</sup> наблюдались Н<sup>-</sup>, С<sup>-</sup>, О<sup>-</sup>, ОН<sup>-</sup>, С<sup>-</sup><sub>2</sub>, С<sub>2</sub>Н<sup>-</sup>, С<sub>2</sub>Н<sup>-</sup><sub>2</sub>. При обезгаживании мишени эмиссия резко надает.

Образование этих ионов можно объяснить возбуждением атомов мишени бомбардирующими ионами с последующим захватом электрона металла или катодным распылением электроотрицательных загрязнений.

В работе <sup>128</sup> наблюдалась конверсия положительных ионов в отрицательные. При этом было показано, что происходит конверсия ионов, атомы которых обладают большим электронным сродством (Cl<sup>+</sup>, Br<sup>+</sup>, I<sup>+</sup>, Sb<sup>+</sup>); у ионов щелочных металлов конверсии нет. Некоторые соображения о возможности объяснения эмиссии отрицательных ионов при бомбардировке поверхности положительными будут приведены в разделе о взаимодействии отрицательных ионов с поверхностью.

Образование отрицательных ионов в фольгах

Захват двух электронов положительными ионами при прохождении через тонкие фольги наблюдался для H<sup>+</sup> с энергией 4—140 кэв <sup>128</sup> и H<sup>+</sup>, D<sup>+</sup> и H<sup>+</sup><sub>2</sub> с энергией 11,5—28 кэв <sup>129</sup>. Коэффициенты конверсии (отношение тока отрицательных ионов к току первичного пучка положительных) приведены в таблице X.

Таблица Х

Фольга	Энергия ионов, <i>хэв</i>	Коэффициент конверсии <u>IH-</u> <u>I</u> H+пад в %	Фольга	Энергия ионов, кэв	Коэффициент конверсии <u>IH-</u> в % <u>I</u> H+пад
Al <sup>12 8</sup> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO Au Al Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO Au	5 5 5 140 140 140 140 140	5,6 3,8 3,5 4,5 0,09 0,02 0,02 0,02 0,04	Be <sup>129</sup> Al	27,4 21,3 14,3 11,5 28,2 20,2 15,0 28,0 <sup>22</sup>	7,1 9,2 11,5 12,3 3,4 5,4 7,2 6,3 <sup>22</sup>

Коэффициенты преобразования протонов в ионы Н- в фольгах

#### Источники отрицательных ионов

Для различных экспериментов существенно получение интенсивных пучков отрицательных ионов. Газоразрядные источники не позволяют получать ионных токов большой интенсивности (по-видимому, из-за больших сечений разрушения отрицательных ионов при столкновениях с молекулами и электронами). Так, газоразрядный источник ионов H<sup>-</sup> и O<sup>-</sup> (тлеющий разряд со стратами) давал максимальный ток не более 0,1 *мка*, дуговой разряд — 7 · 10<sup>-8</sup> a, высокочастотный безэлектродный разряд 3 · 10<sup>-9</sup> a <sup>130</sup>. Маловероятно, что удастся использовать для создания источников термоионную эмиссию, поверхностную ионизацию <sup>131</sup> или вторичную отрицательную ионную эмиссию.

По-видимому, наиболее перспективным является использование процесса захвата двух электронов при прохождении положительных ионов через вещество. При этом мишень должна пропускать ионные пучки доста-

#### ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

точно большой интенсивности и иметь оптимальную толщину  $\sim 10^{15}$ .  $\div 10^{16}$  атомов/см<sup>2</sup>. Фольговые мишени, которые практически могут быть изготовлены, имеют толщину  $\sim 10^{17} - 10^{18}$  атомов/см<sup>2</sup>, что значительно больше оптимальной, и быстро разрушаются уже при плотности тока  $\sim 10$  мка/см<sup>2</sup>. Молекулярные пучки едва ли могут быть использованы в качестве мишеней, так как плотность их не превышает  $10^{11} - 10^{12}$  атомов/см<sup>2</sup>.

Наилучшие результаты получены в настоящее время с газовой мишенью и со сверхзвуковой струей в вакууме. Так, при перезарядке H<sup>+</sup> (ток 100 мка) на водороде в вытягивающем канале источника был получен ток ~2,2 мка <sup>132</sup>. В источнике с перезарядкой на сверхзвуковой струе ртутного пара <sup>133,134</sup> при использовании пучка H<sup>+</sup><sub>2</sub> (95 мка, 33,5 кэв) был получен пучок H<sup>-</sup> половинной энергии с силой тока 2 мка (плотность тока 1,25 мка/см<sup>2</sup>). Перезарядка пучка ионов кислорода O<sup>+</sup> и O<sup>+</sup> (85 мка, 30 кэв) дает 1,75 мка O<sup>-</sup> с полной энергией и 2,7 мка O<sup>-</sup> с половинной. Имеется возможность значительного увеличения эффективности работы такого источника.

# III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЧЕНИЙ ПРИЛИПАНИЯ МЕДЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Существуют три основных метода измерения сечений прилипания медленных электронов:

1. Диффузионный метод, заключающийся в измерении тока электронов и тока образующихся отрицательных ионов при движении электронов через газ под действием электрического поля. При этом газ находится при давлении порядка десятков *мм* рт. ст., и число столкновений электронов с молекулами велико.

2. Микроволновой метод, в котором измеряется изменение концентрации электронов после импульсной ионизации газа.

3. Метод, основанный на измерении электронного и ионного токов при малых давлениях газа (10<sup>-4</sup>—10<sup>-5</sup> мм рт. ст.), когда столкновения практически однократны. Эксперимент проводится при отсутствии электрических полей.

# Диффузионный метод

В диффузионном методе для определения вероятности прилипания электрона *h* измеряется коэффициент прилипания α и скорость дрейфа электрона в направлении электрического поля *W*. Средняя энергия электронов в этих экспериментах должна быть определена как функция

отношения напряженности электрического поля к давлению

Основные методы измерения а и W описаны в монографии Месси<sup>1</sup> (стр. 67). Метод Бейли<sup>137,138,154,155</sup> основан на теории движения медленных электронов в газе и различии диффузии электронов и ионов. Метод заключается в измерении токов на систему параллельных диафрагм. Скорость дрейфа измеряется в том же приборе по отклонению электронов в магнитном поле.

В методе электронных фильтров <sup>139</sup> измеряется отдельно ионный и электронный токи, причем разделение их осуществляется с помощью высокочастотного поля.

В последние годы был разработан ряд новых методов. Усовершенствованием метода электронных фильтров является метод «времени пробега» <sup>141</sup>, схема которого приведена на рис. 6. Электроны с катода K под действием электрического поля Е движутся в направлении z, претериевая столкновения с молекулами газа. В этом же направлении движутся образующиеся отрицательные ионы. Между сетками  $G'_1 - G_1$  и  $G'_2 - G_2$  приложены тормозя-щие потенциалы; на сетки  $G'_1$  и  $G'_2$  подаются отпираю-



Рис. 6. Схема метода

«времени пробега».

щие импульсы с переменным смещением. Таким образом, на анод А попадают только те частицы, которые проходят расстояние  $G'_1 - G'_2$  за время смещения между импульсами. Скорости дрейфа электронов и ионов  $(W_u)$  определяются из кривых  $I = f(t_{\text{смещ}})$ , коэффициент прилипания определяется по формуле  $\alpha = \frac{1}{W_u} \frac{\Delta \ln I}{\Delta t}$ . Преимуществом метода является возможность полного разделения электронов и ионов. Метод применим для  $E/p \sim 1,0-10$ , что для кислорода соответствует средним энергиям 0,5-2,5 эв.

На рис. 7,а представлена схема импульсного метода 142. Катод С освещается импульсной ртутной лампой с длительностью импульса ~1 мсек. Ток анода осциллографируется. Форма импульса анодного тока при отсутствии и наличии отрицательных ионов показана на рис. 7,6. Прямоугольная часть фронта импульса обусловлена электронами, экспоненциаль-

ная-ионами. По отношению ионного тока к электронному можно рассчитать коэффициент прилипания электронов. Несколько отличный от описанного импульсный метод <sup>143</sup> заключается в том, что между электродами ионизационной камеры пропускается узкий пучок рентгеновских

лучей с длительностью импульса ~1 мсек и частотой 50 гц. Измеряется



Рис. 7. а) Схема имнульсного метода; б) осциплограмма импульса тока.

между импульсами. При наличии прилипания ионный ток  $I = I_0 e^{-K^t}$ , причем можно показать, что  $K = \frac{hc}{\lambda}$  (*h*-вероятность прилипания, *c*-средняя скорость движения электронов, л-средняя длина свободного пробега). K определяется по форме импульса ионного тока,  $\frac{c}{\lambda}$  находится из уравнения Таунсенда  $W{=}0,75~\frac{eE\lambda}{mc}$ , а скорость дрейфа W определяется

#### ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

по времени движения электронов от места их рождения (пучок рентгеновских лучей) до электрода. Метод применяется для  $\frac{E}{p} \sim 0.4-20$  в/см мм рт. ст., что для кислорода соответствует средним энергиям 0.2-4 зе.

Для метода плоскопараллельных электродов <sup>144,145</sup> характерным является учет ионизации газа. Метод заключается в том, что снимаются кривые зависимости тока от расстояния между параллельными электродами, один из которых облучается ультрафиолетовым светом и служит катодом.



Рис. 8. Сечение прилипания О<sub>2</sub> (диффузионные методы): 1—Доринг<sup>141</sup>, 2—Бредбэри<sup>139</sup>, 3—Херренг<sup>143</sup>, 4—Хейли и Киркпатрик <sup>138</sup>, 5—Гаррисон и Гебалле<sup>145</sup>.

Из уравнений непрерывности при учете понизации и прилипания выводится формула

$$I = I_0 \frac{\gamma \exp[(\eta - \alpha)\delta - \alpha]}{\eta - \alpha},$$

где а—коэффициент прилипания,  $\eta$ —коэффициент ионизации и д—расстояние между электродами. Из наклона кривых  $\ln I = f$  (д) определяются  $\eta$  и а. Метод применим для  $\frac{E}{p} \sim 30-60$  в/см мм рт. ст. (для  $O_2 \sim 4-7$  зв). Как указывают авторы, при таких значениях  $\frac{E}{p}$  пренебрежение ионизацией ведет к существенным ошибкам.

Подробный обзор результатов, полученных диффузионными методами, дан в монографиях Месси <sup>1</sup> и Хейли и Рида <sup>138</sup>. Большая часть вновь разработанных диффузионных методов была применена к исследованию прилипания в кислороде.

На рис. 8 сопоставлены кривые зависимости сечения прилипания к  $O_2$  от энергии электронов, полученные разными авторами. Кривые пересчитаны к общей шкале энергии  $\left[\epsilon_{cp}=f\left(\frac{E}{p}\right)\right]$ , определенной в работе <sup>156</sup>. До энергии  $\sim 2,5$  зв различные данные находятся в удовлетворительном согласии; при бо́льших энергиях результаты, полученные методом плоскопараллельных электродов, резко расходятся с результатами других методов. Как уже упоминалось, это различие следует отнести за счет

неучета ионизации газа, становящейся заметной при таких отношениях  $\frac{E}{p}$ , когда средняя энергия электронов превышает 2,5 эв.

Рост сечения при малых энергиях, по-видимому, объясняется процессом  $O_2 + e \longrightarrow O_2^-$  с последующей стабилизацией колебательно-возбужденного иона при столкновении <sup>1</sup>. Подъем кривой для энергии электронов, большей 1,5 *эв*, обычно объяснялся тем, что значительная часть энергии



Рис. 9. Сечение прилипания О<sub>2</sub> (метод однократных соударений).

тратится на возбуждение уровня 1,62 эв молекулы  $O_{2},$ результате чего в вновь получаются медленные электроны. Однако Гаррисон и Гебалле 145 на основании своей кривой высказывают предположение, что этот подъем следует приписать процессу  $O_2 + e \rightarrow O + O^-$ . Потенциал появления О<sup>-</sup>, найденный методом однократных столкновений, равен 4,7 эс, распределения ширина электронов в диффузионных экспериментах достаточно велика, чтобы этот процесс мог начинаться при средней энергии электронов 1,5-2 эе.

На рис. 9 приведена кривая сечения процесса  ${\rm O}_2 + e \longrightarrow {\rm O}^- + {\rm O}$ , полученная методом однократных соударений  $^{157}$ .

Интересные результаты были получены в работе <sup>158</sup>, в которой на основании измерения скорости дрейфа отрицательных ионов в кислороде показано, что возможно образование утяжеленных ионов  $O_2^-$  и  $O_3^-$ , каждый из которых образуется и существует в определенной области давлений и отношений  $\frac{E}{2}$ .

#### Микроволновой метод

Для измерения сечений прилипания электронов с очень малыми энергиями большие перспективы открывает микроволновой метод <sup>146-148</sup>. Исследуемый газ ионизируется импульсами от магнетрона длительностью 250 мксек с промежутками 11 мксек. Так как электроны и ионы приходят в равновесие с газом за время ~ 50 мксек, во время измерений их энергия термическая. Для ускорения достижения равновесия к исследуемому газу добавляется гелий.

Резонансная длина волны резонатора, в который помещается газ, связана с плотностью электронов соотношением

$$\lambda - \lambda_0 = \alpha \lambda^2 n_e,$$

где  $\lambda_0$  — резонансная длина волны при отсутствии электронов,  $\lambda$  — резонансная длина волны при концентрации электронов  $n_e$ ,  $\alpha$  — константа. При наличии прилипания

$$n_{0} = n_{0} e^{-Kt}$$

где  $K = n \sigma c$ . Таким образом, из кривых изменения электронной плотности со временем можно определить сечение прилипания. Метод был

### отрицательные ионы

применен к исследованию прилипания в Hg, O<sub>2</sub> и I<sub>2</sub>. Было найдено, что при энергии электронов 0,04 *эв* сечение захвата O<sub>2</sub><sup>149</sup> равно  $1,2\cdot10^{-22}$  см<sup>2</sup>,  $I_2^{150} - 4\cdot10^{-16}$  см<sup>2</sup>, Hg<sup>151</sup> -  $7\cdot10^{-22}$  см<sup>2</sup>.

#### Метод однократных столкновений

В методе однократных столкновений отрицательные ионы образуются при столкновениях электронов с молекулами газа в эквипотен-



Рис. 10. Сечение прилинания Н<sub>2</sub>О.

циальной области и собираются цилиндрическим коллектором <sup>152, 153</sup>. В приборе, описанном в <sup>153</sup>, пучок электронов коллимируется ячеистой

днафрагмой, вырезающей угол, расходимости 2°, и магнитным полем напряженностью 15-20 эрстед, порассеянные зволяющим собрать электроны. Применение метода «квазимонохроматизации» электронов позволяет получить ширину распределения электронов по энергии 0,2-0,3 эв. Шкала энергии задается с точностью 0,01-0,02 эв <sup>153</sup>. Этим методом были измерены сечения прилипания электронов с энергией







Рис. 12. Сечение прилипания SF<sub>6</sub>.

0—4 эв к молекулам SF<sub>6</sub>, CCl<sub>4</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>I, HCl, HBr, BCl<sub>3</sub>, а также O<sub>2</sub> в интервале 4-7 эв и H<sub>2</sub>O в интервале 5-10 эв. Ряд кривых представлен на рис. 10-12.

# IV. РАЗРУШЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Основные процессы разрушения отрицательных ионов суть:

1.  $A^- + h\nu \rightarrow A + e$ 2.  $A^- + B^* \rightarrow A + B + e$ 3.  $A^- + e \rightarrow A + 2e$ 4.  $A^- + B \rightarrow A + B + e$   $A^- + B \rightarrow A^+ + B + 2e$ 5.  $A^- + B \rightarrow AB + e$ 6.  $A^- + B^* \rightarrow AB + h\nu$ 7.  $A^- + B^* \rightarrow A^* + B^*$ 8.  $A^- + B^+ + C \rightarrow A + B + C$  AB + C9.  $A^- \rightarrow A + e$ 10.  $A^- \rightarrow A^+ + 2e$ 

фотоотрыв.

- отрыв при столкновении с возбужденным атомом.
- отрыв при столкновении с электроном.
- отрыв при столкновении с атомом или молекулой.

отрыв с образованием молекулы.

рекомбинация.

отрыв на поверхности.

Фотоотрыв

В неоднократно упоминавшейся работе Бренскома и Смита<sup>24,82</sup> были определены сечения фотоотрыва электрона от отрицательных ионов Н<sup>-</sup> и О<sup>-</sup>, представляющие большой интерес для изучения процессов, происходящих в ионосфере, и для ряда астрофизических проблем.

Сечение фотоотрыва Н<sup>-</sup> удовлетворительно совпадает с теоретической кривой<sup>1, 159</sup> (см. Месси, стр. 85). Порог фотоотрыва от О<sup>-</sup> равен



Рис. 13. Сечение фотоотрыва электрона от иона О-.

1,48  $\pm$  0,1 эе; при энергии квантов 2,5 – 3 эе сечение имеет величину  $\sim 10^{-17} cm^2$  (рис. 13), что совпадает с найденным теоретически значением <sup>1</sup>.

# Отрыв при столкновении с электронами

Расчет сечения отрыва электрона при столкновениях О<sup>-</sup> с электронами <sup>160</sup> показал, что при энергиях электронов, бо́льших электронного сродства атома О, сечение отрыва велико (10<sup>-14</sup> см<sup>2</sup>). Таким образом, этот процесс может играть значительную роль в ионосфере. Хотя температура

электронов в ионосфере, по-видимому, низка, быстрые электроны могут приходить с солнца и с космическими лучами.

Столкновения отрицательных ионов с атомами и молекулами газов

О рассеянии отрицательных ионов в газах имеются только отрывочные сведения. Качественно изучено рассеяние I<sup>-</sup> с энергией 5 и 10 кэе в Ne, Ar и Kr для интервала углов  $3-14^{\circ 161}$ . Показано, что рассеяние отрицательных и положительных ионов существенно различно. Упругое рассеяние отрицательных понов имеет место только для малых углов. По-видимому, гораздо большее значение имеет неупругое рассеяние, о чем говорит кривая рассеяния с потерей двух электронов (рис. 14). На рис. 15 представлены кривые коэффициентов полного, упругого и не-



Рис. 14. Рассеяние  $I^+(1)$  и  $I^-(2)$ без изменения заряда, рассеяние  $I^-$  с превращением в  $I^+(3)$  10 кэв, Ne.

упругого (с потерей одного электрона) рассеяния Н<sup>-</sup> с энергией 4—400 *эе* в водороде <sup>162,163</sup>. По кривым рассеяния был вычислен потенциал взаимодействия Н<sup>-</sup>—Н, и показано, что на больших расстояниях взаимодействие



Рис. 15. Сечение рассеяния Н-в Н<sub>2</sub>: А-упругое рассеяние, В-неупругое рассеяние, С-полное сечение.

имеет поляризационный характер, на малых же оно значительно слабее, что, вероятно, следует объяснить ростом сил отталкивания при сближении частиц. Подъем кривой упругого рассеяния при 100-250 эе объясняется рассеянием с возбуждением молекулы водорода H<sup>-</sup>+H<sub>2</sub>→H+H<sub>2</sub>\*. Рассеяние с потерей электрона H<sup>-</sup>+H<sub>2</sub>→H+H<sub>2</sub>+е имеет порог между 0 и 5 эе и растет с энергией, что согласуется с результатами работы <sup>164</sup>. Отрыв электрона от H<sup>-</sup> в водороде для больших энергий исследован в работах <sup>118</sup>



Рис. 16. Сечение отрыва электрона от иона Н-в Н<sub>2</sub> и Не.

(4—70 кэв) и <sup>165</sup> (3—200 кэв). <sup>1</sup> На рис. 16 сопоставлены сечения отрыва электрона σ<sub>−1,0</sub> от H<sup>-</sup> в H<sub>2</sub> и He, полученные разными авторами. Сечение σ<sub>−1,0</sub> H<sup>-</sup> в Не имеет максимум при энергии ~10 кэв, H<sup>-</sup> в H<sub>2</sub>—плоский максимум в районе 5—10 кэв.

Пороги отрыва электрона для ряда отрицательных ионов были определены в работе <sup>166</sup>. Оказалось, что пороговая энергия относительного движения иона и атома W<sub>0</sub>, равная

 $\frac{m_2}{m_1+m_2}$   $T_0$  ( $m_2$  — масса атома;  $m_1$  — масса иона,  $T_0$  — кинетическая энергия), во всех исследованных случаях заметно больше энергии электронного сродства. Это подтверждает предположение о необходимости затраты энергии на поляризацию сталкивающихся ча-

стиц и является характерной особенностью столкновений отрицательных ионов с легкими атомами. Пороги отрыва приведены в таблице XI. На рис. 17 приведены кривые σ<sub>-1</sub>, для Н<sup>-</sup> с энергией 100 эв ÷ 4 кэв в He, Ne, Ar, Kr, Xe<sup>168, 116</sup>. Сечение сильно зависит от рода атомов,

Таблица XI

Пороги	отрыва	электрона	от	отрицательных	ионов
					1

Ион	Атом	Кинети- ческая энергия ионов, эв	Энергия относи- тельного движе- ния, эв	Элек- тронное срод- ство, эв	Ссылка
$\begin{array}{c} Te^{-}\\Bi^{-}\\I^{-}\\I^{-}\\Br^{-}\\Br^{-}\\Br^{-}\\Sb_{2}^{-}\\Te_{2}^{-}\\H^{-}\end{array}$	He He He H $_2$ He H $_2$ He He H $_2$	$\begin{array}{c c} 180 \\ (200) \\ 290 \\ 280 \\ 320 \\ 150 \\ 160 \\ 200 \\ 340 \\ < 5 \end{array}$	$5,4 \\ (3,8) \\ 8,8 \\ 8,6 \\ 5,0 \\ 7,2 \\ 3,9 \\ 3,2 \\ 5,2 \\ <3,3 \\ \end{cases}$	(2)  (1)  3,3  3,3  3,6  3,6  3,6   0,75	$\begin{array}{c} 166\\ 166\\ 166\\ 167\\ 167\\ 167\\ 167\\ 167\\$

с которыми сталкивается ион, причем с утяжелением атома сечение растет,  $\sigma_{-1,0}$  H<sup>-</sup> в Не имеет максимум при энергии  $\sim 10$  кэс, что сов-

#### отрицательные ионы

падает с теоретическим расчетом<sup>169</sup> (пунктирная кривая). Сечения отрыва электрона от ионов галогенов (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>) с энергиями 200—2000 эв в инертных газах были измерены в работе<sup>167</sup>. Для Br<sup>-</sup> в Не и H<sub>2</sub> (рис. 18) и I<sup>-</sup> в Не и H<sub>2</sub> обнаружен порог отрыва, для других пар пороги должны лежать при энергиях, меньших 200 эв. Сечение увеличивается с утяжелением атома для данного иона и с утяжелением иона в данном газе. Исключение представляют пары I<sup>-</sup> — Ne,



Рис. 17. Сечение отрыва электрона от пона Н-в инертных газах.

Sb<sup>-</sup> – Ne, Te<sup>-</sup> – Ne, сечения для которых в некоторой области энергий меньше сечения пар I<sup>-</sup> – He, Sb<sup>-</sup> – He, Te<sup>-</sup> – He соответственно. На рис. 19, 20 приведены сечения отрыва для O<sup>-</sup> в O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O; H<sup>-</sup> в H<sub>2</sub>; Cl<sup>-</sup> в Cl<sub>2</sub> п O<sub>2</sub><sup>-</sup> в O<sub>2</sub>; энергия ионов 10 – 2500 эс <sup>164</sup>. Сечения велики уже при малых энергиях. Так, при 10 эс  $\sigma_{-1,0}$  O<sub>2</sub> ~ 6·10<sup>-16</sup> см<sup>2</sup>, H<sup>-</sup> – 2,5·10<sup>-16</sup> см<sup>2</sup>, Cl<sup>-</sup> – 5·10<sup>-16</sup> см<sup>2</sup>. Данные эти особенно интересны в связи с тем, что отрыв электронов у медленных ионов при столкновениях с атомами и молскулами может играть существенную роль в разрядах и ионосфере.

В работах <sup>170</sup>, <sup>171</sup> измерены сечения отрыва двух электронов при столкновениях Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Na<sup>-</sup>, Sв<sup>-</sup>, Bi<sup>-</sup>, Sb<sup>-</sup><sub>2</sub>, Bi<sup>-</sup><sub>2</sub> с энергией 5 — 17,5 кэв в Ar, He, H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub><sup>170</sup> и H<sup>-</sup> с энергией 5 — 40 квв в He, Ne, Ar, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub><sup>171</sup>. На рис. 21, 22 приведены сечения для Na<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup> в Ar и N<sub>2</sub>. Для сложных ионов наблюдался отрыв с диссоциацией. Так, на рис. 23 показано сечение процесса Bi<sup>-</sup><sub>2</sub> → Bi<sup>+</sup> + Bi + 2e. Сечение быстро растет с энергией.

Сечения процесса  $\hat{H}^- \rightarrow H^+$  в He, Ne, Ar, Kr, Xe, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и O, приведены на рис. 24, 25. Сечение меняется от  $3,3 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup> (Kr



5,1 кэв) до 1,8·10<sup>-16</sup> см<sup>2</sup> (Хе 39,7 кэв) и растет с утяжелением атомов газа. Отрыв в О<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> заметно больше, чем в H<sub>2</sub>. Из сопоставления с данными для Na<sup>-170</sup> можно

заключить, что сечение увеличивается с ослаблением связи электронов в теряющей их частице. На рис. 25 сечения отрыва двух электронов сопоставлены с сечениями одного электрона отрыва (пунктирные кривые). Отношение  $\frac{\sigma_{-1,1}}{\sigma_{-1,0}} \sim 0, 1 - 0, 01$ . Сечение потери двух электронов отрицательным ионом заметно больше сечения захвата двух электронов положительным ионом. Для Не, Ne, Ar, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>  $\frac{\sigma_{1,-1}}{\sigma_{-1,1}} \sim 7\%$ , для H<sub>2</sub> ~ 30%.



Рис. 20. Сечение отрыва электрона О<sup>-</sup> в О<sub>2</sub> и  $N_2$ ; H<sup>-</sup> в H<sub>2</sub>.

Теорстической трактовки процессов отрыва в настоящее время дать нельзя. При изучении неупругих столкновений положительных ионов обычно с успехом применяется адиабатическая гипотеза Месси,



Рис. 21. Сечение отрыва двух электронов от иона Na<sup>-</sup>: 1—Ar, 2—N<sub>2</sub>.



Рис. 22. Сечение отрыва двух электронов от иона Br<sup>-</sup>: 1—Ar, 2—N.

заключающаяся в предположении, что при очень медленных столкновениях частиц возмущение мало и перехода не происходит, вследствие чего сечение процесса в этой области энергий близко к нулю. Условие адиабатичности процесса

$$\frac{a |\Delta E|}{hv} \gg 1$$

Следствием адиабатической гипотезы является малая величина сечения при малой энергии, резкий рост сечения с энергией и достижение максимума при  $\frac{a|\Delta E|}{hv} = 1$ . Для процесса отрыва электронов от

отрицательных ионов это не выполняется. При малых энергиях сечение сравнительно велико (рис. 19, 20). В широких областях энергии сечение почти не зависит от энергии (рис. 18, 24, 25). Для процесса отрыва  $\Delta E$  не зависит от рода атомов, с которыми сталкивается





ниться, если ΔE заменить на ΔU (r<sub>0</sub>) — ΔU (∞) — разницу энергий в районе наибольшего сближения потенциальных кривых начального и конечного состояния, а фактор *а* заменить расстоянием, при котором система

находится в районе  $r_0$ . Может иметь место случай, когда кривые начального и конечного состояний сильно сближаются при малых расстояниях между ядрами, а  $\Delta U(r_0)$ и *а* остаются достаточно большими для сохранения условия адиабатичности и при больших энергиях. При этом поведение системы будет отличаться от адиабатического тем, что сечение будет значительным и при малых энергиях.

При наличии взаимодействия начальной и конечной систем пересечения потенциальных кривых не происходит, но в некоторой точке  $r_0$  они сближаются на Мини-



Рис. 24. Сечение отрыва двух электронов от H<sup>-</sup> в H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>.

мальное расстояние (рис. 26). Вероятность перехода с одной кривой на другую при этом выражается формулой

$$P = \exp\left\{-4\pi \left(\frac{(\Delta U)^2}{hv} \left(\frac{dU_1}{dr_4} - \frac{dU_2}{dr}\right)\right\},\,$$

где v — относительная скорость частиц;  $\Delta U$  — разность внутренних энергий в точке  $r_0$ ,  $\frac{dU_1}{dr}$  и  $\frac{dU_2}{dr}$  — значения производной  $\frac{dU}{dr}$  для обеих

ион, и максимум сечения для различных газов должен лежать при одной энергии. Это условие также не выполняется. Действительно, если максимум сечения отрыва от H<sup>-</sup> в Не лежит при 10 кэе (рис. 17), то максимум для других газов — при энергиях выше 40 кэе; зависимость энергия максимума от рода газа наблюдается также для отрыва двух электронов (рис. 25).

Как указывают Бейтс и Месси <sup>172</sup>, критерий адиабатичности слишком груб. Ион и атом следует рассматривать как одну систему, а переход как переход с потенциальной кривой начального состояния на потенциальную кривую конечного. При этом условие адиабатичности может сохрасистем при отсутствии взаимодействия. Если P велико только в районс  $r_0$ , сечение перехода

$$\begin{split} Q &= P\left(r_0, \, W
ight) imes \ & imes \pi r_0^2 \left( \, 1 - rac{U\left(r_0
ight)}{W} \, 
ight), \end{split}$$

*W* — энергия отногде сительного движения и  $U(r_0)$  — порог перехода. Если кривые сближаются медленно, вероятность перехода должна мало меняться в значительном интервале r, а сечение должно мало зависеть от энергии, что действительно наблюдается на опыте. Естественно предположить, что r<sub>0</sub> различны для разных парион-атом, что качественно объяснит зависимость Q от атомных номеров иона и атома. Действительно, с ростом атомного веса растет радиус атома, однако го должно сильно зависеть и от строения электронной оболочки, чем, возможно, объясняются аномалии кривых для I<sup>-</sup> — Ne,  $Sb^- - Ne$ ,  $Te^- - Ne$ .





Как видно из рис. 26,  $U(r_0) > S$  (электронного сродства), что подтверждается экспериментально определенными порогами отрыва<sup>167,172,173</sup>.



Рис. 26. Потенциальные кривые, поясняющие процесс отщепления электрона от отрицательного иона А<sup>-</sup> при медленном столкновении с атомом В.

При столкновениях отрицательных ионов с атомами или молекулами. обладающими электронным сродством, может происходить перезарядка. Расчет сечения перезарядки H<sup>-</sup> на атомах Н для энергий Н<sup>-</sup> 1-1000 эс<sup>147</sup> показал, что сечение в этой области энергий довольно велико. При 1 эе оно равно  $3 \cdot 10^{-14} c M^2$ , а при 1000 эв  $0, 3 \cdot 10^{-14} c M^2$ . Экспериментальные сечения перезарядки Na<sup>-</sup>, K<sup>-</sup>, О<sup>-</sup>, ОН<sup>-</sup> и О<sub>2</sub><sup>-</sup> с энергией 720 эв в кислороде 175 приведены в таблице XII.

Видно, что резонансная перезарядка не дает повышенного се-

чения, что также указывает на неприменимость адиабатической гипотезы к столкновениям отрицательных ионов.

При столкновениях молекулярных ионов может происходить их диссоциация. Такой процесс действительно наблюдался для ряда

Таблица XII

Сечения перезарядки в кислороде (энергия ионов 720 эс)

Ион	Сечение перезаряд- ки, см <sup>2</sup>	Сечение отрыва электрона, см <sup>2</sup>	∆ <i>E</i> =S <sub>ИОН</sub> −S <sub>О2</sub> *)
$ \frac{Na^{-}}{K^{-}} \\ O^{-} \\ OH^{-} \\ O_{2}^{-} \\ H^{-} + H (1000 \ 26) \\ \xrightarrow{*} S_{02} = 0,7 \\ **) S_{0} = 1,48 $	$5 \cdot 10^{-15} \\ 6 \cdot 10^{-15} \\ 5 \cdot 10^{-16} \\ 3 \cdot 10^{-17} \\ 6 \cdot 10^{-16} \\ 2 \cdot 10^{-15} \\ 3 \cdot 10^{-15} \\ 96. \\ 9$	$\begin{array}{c} 4 \cdot 10^{-15} \\ 4 \cdot 10^{-15} \\ 3 \cdot 10^{-15} \\ 2 \cdot 10^{-15} \\ 3 \cdot 10^{-15} \\ 4 \cdot 10^{-15} \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} -0,5 \\ -0,5 \\ +0,8 \\ +3 \\ +4 \\ 0 \\ 0 \end{array}$

молекулярных ионов в Не и Ar<sup>176</sup>. Были обнаружены процессы:

 $\begin{array}{l} Te_2^- + X \longrightarrow Te + Te^-, \\ Sb_3^- + X \longrightarrow Sb_2^- + Sb, \\ Sb_3^- + X \longrightarrow Sb^- + Sb_2, \\ Sb_2^- + X \longrightarrow Sb^- + Sb, \\ Bi_2^- + X \longrightarrow Bi^- + Bi, \\ NaI_2^- + X \longrightarrow NaI^- + I, \\ NaI_2^- + X \longrightarrow NaI^- + I, \\ NaI^- + X \longrightarrow I^- + Na. \end{array}$ 

Как уже упоминалось, возможна также диссоциация с отрывом двух электронов, например:  $Bi_2^- + X \longrightarrow Bi^+ + Bi + 2e^{170}$ .

Рекомбина ция

Сечение рекомбинации медленных положительных и отрицательных ионов водорода было рассчитано в работе<sup>177</sup>. На рис 27. приведены кривые зависимости лога-





 $H^{-}(1s^{2}) + H^{+} \rightarrow H(1s) + H(3s, p)$ или d) + 0,76 эе (кривая I, 3). Сечение имеет величину порядка  $10^{-14} - 10^{-13}$  см<sup>2</sup> В работе <sup>13</sup>

рифма сечения рекомбинации (в единицах πa<sup>2</sup>) от логарифма энер-

гии столкновения для процессов:

 $H^-(1s^2) + H^+ \rightarrow H(1s) + H$ (2s или p) + 2,65 эе (кривая 1, 2),

10<sup>-14</sup> — 10<sup>-13</sup> см<sup>2</sup>. В работе <sup>13</sup> рассчитано сечение процессов

$$0^{-} + 0^{+} \rightarrow 0^{+} + 0^{*},$$
  
$$0^{-}_{2} + 0^{+} \rightarrow 0^{\prime} + 0^{*}_{2}.$$

Для ионов термических энергий сечение очень велико—порядка  $10^{-12} cm^2$ . Таким образом, этот процесс может играть большую роль в ионосфере, разрядах и радиационно-химических процессах.

# ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

# Взаимодействие отрицательных ионов с поверхностью

При бомбардировке металлической поверхности отрицательными ионами наблюдается вторичная электронная эмиссия <sup>178,179</sup> и эмиссия положительных ионов <sup>180</sup>. Было найдено, что эмиссия с необезгаженных мишеней под действием отрицательных ионов больше, чем под действием положительных <sup>178,179,180</sup>, что было объяснено разрушением отрицательных ионов на поверхности. Однако в работе <sup>182</sup> было показано, что при обезгаживании мишени электронная эмиссия под действием отрицательных ионов падает и становится сравнимой с эмиссией от положительных ионов того же элемента. Для положительных и отрицательных ионов щелочных металлов и галогенов коэффициент вторичной эмиссии составлял несколько процентов.

Уменьшение электронной эмиссии можно объяснить с точки зрения теории ионизации поверхностного слоя атомов <sup>183,184</sup>. Если вторичная эмиссия вызывается ионизацией адсорбированных на поверхности молекул остаточных газов, то электроны, образованные при ионизации, могут или втягиваться внутрь металла, или уходить на коллектор. На необезгаженной мишени слой молекул препятствует втягиванию электронов в металл и они, в основном, идут на коллектор. Отрицательные ионы наряду с ионизацией атомов поверхностного слоя могут ионизироваться и сами, что увеличивает ток электронов на коллектор. При обезгаживании мишени слой адсорбированных молекул приближается к мономолекулярному и большая доля электронов втягивается внутрь металла. Коэффициент вторичной эмиссии и для положительных и для отрицательных ионов вследствие этого падает.

При бомбардировке Pt и W положительными и отрицательными ионами галогенов и щелочных металлов с энергией 300—1250 эс <sup>182</sup> наблюдалось отражение ионов с сохранением значительной доли энергии. При этом положительные ионы щелочных металлов и отрицательные ионы галогенов рассеиваются с сохранением заряда, а отрицательные ионы щелочных металлов и положительные ионы галогенов меняют знак на обратный. Количество рассеянных положительных ионов и конвертировавших отрицательных ионов щелочного металла одной энергии одинаковы. Количество рассеянных отрицательных понов галогена немного меньше количества конвертировавших положительных.

Количество рассеянных (с сохранением заряда или конверсией) ионов убывает от легких элементов к тяжелым. При ε=780 эв коэффициент отражения равен:

Ион	Cs	Rb	К	Na, Li
Коэффициент отражения	3%	9%	15%	17%

Предельная энергия рассеянных ионов линейно растет с ростом энергии бомбардирующих ионов; предельные энергии убывают от легких элементов к тяжелым.

Так, для ε = 780 *эв* 

Ион	Cs	Rb	к	Na	Li
Предельная энергия	Несколько эв	Несколько десятков эв	~120 эв	~230 эв	~300 28

381

#### Н. С. БУЧЕЛЬНИКОВА

Рассеяние одноименных положительных и отрицательных ионов (с сохранением заряда или с конверсией) одинаково зависит от энергии первичных ионов.

Для объяснения рассеяния с сохранением заряда и конверсией использованы представления об обменных взаимодсйствиях при поверхностной ионизации 185,186. Отрицательный ион шелочного металла, приближаясь к поверхности мишени, легко отдает избыточный электрон и превращается в нейтральный атом. На расстояниях от металла, меньших критического расстояния перезарядки, происходит обмен электронами между атомом и металлом, вследствие чего нейтрализовавшийся отрицательный ион щелочного металла может покинуть поверхность либо в виде атома, либо в виде положительного иона. Таким образом, предыстория частицы (атом, положительный или отрицательный ион) не имеет значения, и коэффициенты отражения с сохранением заряда или конверсиси должны быть одинаковы, что и наблюдается на опыте. Аналогичные рассуждения в применении к галогенам, имеющим большое электронное сродство, показывают, что в этом случае рассеяние возможно в виде либо нейтрального атома, либо отрицательного иона.

Для положительных ионов было показано, что рассеяние происходит от отдельных атомов мишени по законам свободных упругих соударений 187,190. По-видимому, то же самое имеет место и для отрицательных нонов.

Этой точке зрения соответствует экспериментально наблюдаемая линейная зависимость предельных энергий от энергии первичного иона, уменьшение коэффициента рассеяния и конверсии при увеличении массы иона, уменьшение предельной энергии при увеличении массы иона.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. H. S. W. Massey, Negative Jons., London, 1950.

- H. S. W. Massey, Negative Jons., London, 1950.
   C. K. Митра, Верхняя атмосфера, ИЛ, 1955.
   D. R. Bates, A. Dalgarno, The Aurora and Airglow, London, 1956.
   L. Brascomb, S. Smith, Trans. Amer. Geophys. Un. 36, 755 (1955).
   D. Bates, H. Massey, J. Atmos. Terrest. Phys. 2, 253 (1952).
   M. J. Seaton, J. Atmos. Terrest. Phys. 4, 285 (1954).
   J. B. Hasted, Appl. Sci. Res. B5, 63 (1955).
   R. L. F. Boyd, Appl. Sci. Res. B5, 63 (1955).
   E. Schulz-Du Bois, Zeits. angew. Phys. 8, 267 (1956).
   E. Schulz-Du Bois, Zeits. Phys. 145, 269 (1956).
   M. B. Конюков, ЖЭТФ 32, 510 (1957).
   J. L. Magee, M. Burton, J. Am. Chem. Soc. 73, 523 (1951).
   J. L. Massey, Disc. Far. Soc. № 12, 33 (1952).
   K. J. Laidler, J. Chem. Phys. 22, 1740 (1952).
   Warren, W. Hopwood, J. Craggs Proc. Phys. Soc. (Lond.) B63, 180 (1950). 180 (1950).

- 180 (1950).
  17. H. B. Crane, Bull. Am. Phys. Soc. 29, 39 (1954).
  18. P. F. Little, Appl. Sci. Res. B5, 297 (1955).
  19. C. Bachmann, g. Hall, P. Silberg, J. Appl. Phys. 22, 1208 (1951); 24, 427 (1953).
  20. W. F. Niklas, Phil. Res. Rep. 9, 122 (1954).
  21. H. Hamaker, H. Bruining, A. Aten, Phil. Res. Rep., 2, 171 (1947).
  22. L. W. Alwarez, Rev. Sci. Instr. 22, 705 (1953).
  24. S. J. Smith, L. M. Branscomb, J. Res. NBS 55, 165 (1955).
  25. H. Schüler, W. Bingel, Zeits. Naturforsch. 10a, 250 (1955).
  26. B. L. Moiseiwitch, Proc. Phys. Soc. A67, 25 (1954).
  27. Ta-You-Wu, Phys. Rev., 100, 1195 (1955).
  28. D. R. Bates, B. L. Moiseiwitch, Proc. Phys. Soc. A68, 540 (1955).
  29. H. D. Hagstrum, Phys. Rev. 23, 1178 (1955).
  30. H. Skinner, H. Pritchard, Trans. Far. Soc. 49, 1254 (1953).

- 31. J. L. Margrave, J. Chem. Phys. 22, 1937 (1954). 32. H. Pritchard, H. Skinner, J. Chem. Phys. 22, 1936 (1954).
- 33. J. L. Margrave, J. Chem. Phys. 22, 636 (1954).
  34. И. Бакулина, Н. Ионов, ДАН 105, 680 (1955).

- 34. И. Бакулина, П. ИОНОВ, ДАП 105, 605 (1955).
  35. И. Бакулина, Автореферат диссертации, ЛГУ, 1957.
  36. L. M. Branseomb, J. Chem. Phys. 25, 598 (1956).
  37. R. Honig, J. Chem. Phys. 22, 126 (1954).
  38. W. Gordy, W. J. Orville Thomas, J. Chem. Phys. 24, 439 (1956).
  39. P. Aubrey, Altschuler, J. Chem. Phys. 22, 765 (1954).
  40. N. Hush, J. Pople, Trans. Far. Soc. 51, 600 (1955).
  44. F. A. Matsen, J. Chem. Phys. 24, 662 (1956).

- 41. F. A. Matsen, J. Chem. Phys. 24, 602 (1956). 42. L. R. Henrich, Astrophys. J. 99, 59 (1943).

- 43. E. A. Hilleraas, Astrophys. J. 111, 209 (1950).
  44. E. Holøien, J. Midtal, Proc. Phys. Soc. A68, 815 (1955).
  45. B. Gáspar, B. Molnar, Acta Phys. Hungar. 5, 75 (1955).
  46. J. Simons, B. Seward, J. Chem. Phys. 6, 790 (1938).

- 47. В. Дукельский, Н. Ионов, ДАН 81, 767 (1951). 48. Н. Hellmann, M. Mamotenko, Acta physicochim, URSS 7, 127 (1937). 49. H. Eyring, J. Hirschfelder, H. Taylor, J. Chem. Phys. 4, 479
- (1936).
- 50. R. Baker, J. Tate, Phys. Rev. 53, 683 (1938). 51. W. Geiger, Zeits. f. Phys. 140, 608 (1955).
- 52. Ж. П. Никольский, Л. И. Казарновская, З. А. Богдасарьян, И. А. Казарновский, ДАН 72, 713 (1950). 53. G. Piccardi, Zeits. f. Phys. 43, 899 (1927).
- 53. G. Piccardi, Zeits. f. Phys. 43, 899 (1927).
  54. L. Polla, G. Piccardi, Atti accad. Lincei 5, VI, 546 (1927).
  55. N. E. Bradbury, J. Chem. Phys. 2, 627, 835 (1934).
  56. К. Б. Ядзимирский, Изв. АН СССР, сер. хим. 411, 453 (1947).
  57. B. Seward, J. Simons, J. Chem. Phys. 7, 2 (1939).
  58. C. D. West, J. Phys. Chem. 39, 493 (1935).
  59. H. Skinner, Nature 160, 716 (1947).
  60. J. Weiss, Trans. Far. Soc. 43, 119, 173 (1947).
  61. M. G. Evans, N. S. Hush, N. Uri, Quart, Revs. 6, 186 (1952).
  62. J. Weiss, Trans. Far. Soc. 31, 966 (1935).
  63. E. Buchner, Rec. trav. chim. 69, 329 (1950).
  64. L. G. Smith, Phys. Rev. 51, 263 (1937).

- 63. Е. Бисппег, нес. нач. сний. 69, 329 (1950). 64. L. G. Smith, Phys. Rev. 51, 263 (1937). 65. H. E. Bent, J. Am. Chem. Soc. 52, 1498 (1930). 66. E. Swift, J. Am. Chem. Soc. 60, 1403 (1938). 67. R. H. Vought, Phys. Rev. 71, 93 (1947). 68. В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг, Н. И. Ионов, ДАН 62, 2400 (400) 323 (1948).
- 69. В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг, Н. И. Ионов, ДАН 68, 31 (1949).
- 70. В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг, ДАН 64, 807 (1949). 71. В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг, Н. И. Ионов, ЖЭТФ 20, 877 (1950).
- 72. F. L. Ar not, J. C. Mulligan, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A156, 538 (1936).
  73. В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг, ДАН 86, 263 (1952).
  74. В. М. Дукельский, В. М. Соколов, ЖЭТФ 32, 394 (1957).
  75. F. L. Ar not, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A158, 137, 157 (1937).
  76. В. М. Дукельский, Н. И. Ионов, ДАН 81, 767 (1951).
  77. J. W. Hiby, Ann. Phys. Lett. 473 (1939).

- 77. J. W. Hiby, Ann. Phys. Lpz. 34, 473 (1939). 78. В. М. Дукельский, В. В. Афросимов, Н. В. Федоренко, ЖЭТФ 30, 792 (1956).
- 79. J. B. Hasted, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A222, 74 (1954).

- R. L. Donnally, H. E. Carr, Phys. Rev. 93, 111 (1954).
   W. M. Hickam, R. E. Fox, J. Chem. Phys. 25, 642 (1956).
   L. M. Branscomh, S. J. Smith, Phys. Rev. 98, 1028 (1955).
- 83. W. Lochte-Holtgreven, Naturwis. 38, 258 (1951).
  84. R. Fuchs, Zeits. f. Phys. 130, 69 (1951).
  85. H. D. Hagstrum, Phys. Rev. 23, 1178 (1955).
  86. H. D. Hagstrum, Rev. Mod. Phys. 23, 185 (1951).

- 87. R. Thorburn, Appl. Mass. Spectr. Conf. Rep. Inst. of Petroleum, London, 1954.

- 88. M. Mann, A. Hustrulid, J. T. Tate, Phys. Rev. 58, 340 (1940). 89. H. Gutbier, H. Neuert, Zeits. Naturforsch. 9a, 335 (1954). 90. R. M. Reese, V. H. Dibeler, F. L. Mohler, J. Res. NBS 57, 367 (1956).
- 91. R. E. Fox, J. Chem. Phys. 26, 1281 (1957).
- 3 УФН, т. LXV, вып. 3

92. J. Marriott, J. D. Craggs, Electr. 93. R. H. Vought, Phys. Rev. 71, 93 (1947). Electr. Res. Assoc. Rep. L/T308 (1954).

- 93. R. H. Vought, Phys. Rev. 71, 93 (1947).
  94. J. Marriott, R. Thorburn, J. Craggs, Proc. Phys. Soc. B67, 437 (1954).
  95. H. Neuert, H. Clasen, Zeits. Naturforsch. 7a, 410 (1952).
  96. O. Rosenbaum, H. Neuert, Zeits. Naturforsch. 9a, 990 (1954).
  97. A. J. Ahearn, N. B. Hannay, J. Chem. Phys. 21, 119 (1953).
  98. J. Craggs, C. McDowell, Repts. Progr. in Phys. XVIII (1955).
  99. V. H. Dibeler, R. M. Reese, F. L. Mohler, J. Res. NBS 57, 113 (1956).
  100. J. Marriott, J. Craggs, J. Electronics 1, 405 (1956).
  101. R. Baker, J. Tate, Phys. Rev. 53, 683 (1938).
  102. V. H. Dibeler, R. M. Reese, J. Res. NBS 54, 127 (1955).
  103. L. G. Smith, Phys. Rev. 51, 263 (1937).
  104. F. L. Bailey, J. McGuire, E. Mushlitz, J. Chem. Phys. 22, 2088 (1954). (1954).
- 105. R. M. Reese, V. H. Dibeler, J. Chem. Phys. 24, 1175 (1956).
- 106. J. Marriott, J. D. Craggs, J. Electronics 3, 194 (1957). 107. V. H. Dibeler, R. M. Reese, F. L. Mohler, J. Chem. Phys. 26, 304 (1957).

- (1957). 108. J. Craggs, C. McDowell, J. Warren, Trans. Far. Soc. 48, 1093 (1952). 109. V. H. Dibeler, R. Reese, D. Mann., J. Chem. Phys. 27, 176 (1957). 110. Я. М. Фогель, Л. И. Крупник, Сафронов, ЖЭТФ 28, 589 (1955). 111. Я. М. Фогель, Л. И. Крупник, ЖЭТФ 29, 209 (1955). 112. Я. Фогель, Р. Митин, ЖЭТФ 30, 450 (1956). 113. Я. Фогель, Р. Митин, ЖЭТФ 31, 397 (1956). 114. Л. Н. Розенцвейг, В. И. Герасименко, Тр. физ.-матем. фак. ХГУ, 627 (1955). 6, 87 (1955). 115. J. P. Kee
- Keéne, Phil. Mag. 40, 369 (1949).
- 116. J.B.H. Stedeford, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A227, 466 (1955).
- J. B. Hasted, D. Phil., Proc. Roy. Soc. (Lond.) A227, 476 (1955).

- 117. H. Bartels, Ann. d. Phys. 13, 373 (1932). 118. A. C. Whittier, Can. J. Phys. 32, 275 (1954). 119. В. М. Дукельский, Н. И. Ионов, ЖЭТФ 10, 1248 (1940). 120. Н. И. Чонов, ЖЭТФ 18, 174 (1948).

- 120. п. и. чюнов, дого ю, глч (1946). 121. И. Бакулина, Н. Ионов, ДАН 99, 1023 (1954). 122. J. W. Trishka, D. T. Marple, A. White, Phys. Rev. 85, 136 (1952). 123. R. H. Sloane, H. M. Love, Nature 159, 302 (1947). 124. R. Sloane, C. Watt, Proc. Phys. Soc. 61, 217 (1948). 125. В. Векслер, Г. Шуппе, ЖТФ 23, 1573 (1953). 126. R. Arnal, Ann. d. Physique 10, 830 (1955). 127. И. М. Марровски, Р. С. Букомарок, ЖЭТФ 32, 214 (1957).

- 127. И. М. Митропан, В. С. Гуменюк, ЖЭТФ 32, 214 (1957). 128. J. A. Phillips, Phys. Rev. 91, 455 (1953). 129. Я. М. Фогель, ЖЭТФ 28, 711 (1955).

- 130. W. L. Fite, Phys. Rev. 89, 411 (1953).

- 131. Н. Ніпtenberger, Helv. Phis. Acta 24, 307 (1951). 132. Ј. Рhillips, Ј. Тиск, Rev. Sci. Instr. 27, 97 (1956). 133. Я. Фогель, Г. Лисочкин, Г. Степанова, ЖТФ 25, 1944 (1955.)
- 134. Я. М. Фогель, Л. И. Крупник, В. А. Анкудинов, ЖТФ 26, 1208 (1956).
- 135. R. E. Fox, W. M. Hickam, D. J. Grove, T. Kjeldaas, Rev. Sci. Instr. 26, 1101 (1955).

- 136. Н. С. Бучельникова, ЖЭТФ 34, 519 (1958). 137. V. A. Bailey, Phil. Mag. 50, 825 (1925). 138. R. H. Healey, J. W. Read, The behavior of slow electrons in gases. Sydney (1941).
  139. N. E. Bradbury, Phys. Rev. 44, 883 (1933).
  140. L. B. Loeb, A. H. Cravath, Phys. Rev. 33, 605 (1929).
  141. A. Doehring, Zeits. Naturforsch. 7a, 853 (1952).
  142. K. B. McAfee, J. Chem. Phys. 23, 1435 (1955).
  143. P. Herreng, Cahiers Phys. 38, 7 (1952).
  144. R. Geballe, M. A. Harrison, Phys. Rev. 85, 372 (1952).
  145. M. A. Harrison, R. Geballe, Phys. Rev. 91, 1 (1953).
  146. M. A. Biondi, S. C. Brown, Phys. Rev. 75, 1700 (1949).
  147. M. A. Biondi, Phys. Rev. 93, 1136 (1954).
  148. M. A. Biondi, Phys. Rev. 84, 1072 (1951).
  149. M. A. Biondi, Phys. Rev. 89, 337 (1953).
  151. M. A. Biondi, Bull. Am. Phys. Soc. 27, 56 (1952).
  152. W. Lozier, Phys. Rev. 46, 268 (1934).
  153. H. C. Бучельникова, ПТЭ (в печати). (1941).

- 153. Н. С. Бучельникова, ПТЭ (в печати).

#### ОТРИПАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ

154. L. G. Huxley, A. A. Zaazou, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A196, 402 (1949).

155. R. W. Grompton, L. G. Huxley, D. J. Sutton, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A218, 507 (1953).

- (Lond.) A218, 507 (1953).
  156. Н. L. Вгозе, Phil. Mag. 50, 536 (1925).
  157. Н. С. Бучельникова, ЖЭТФ (в печати).
  158. D. S. Bursch, R. Geballe, Phys. Rev. 106, 183, 188 (1957).
  159. S. Chandrasekhar, Astrophys. J. 102, 395 (1945).
  160. М. Watanabe, J. Miida, J. Phys. Soc. Japan 5, 149 (1950).
  161. В. М. Дукельский, Н. В. Федоренко, ЖТФ 25, 2193 (1955).
  162. Е. Muschlitz, T. Bailey, J. Simons, J. Chem. Phys. 24, 1202 (1956).
- (1956). 163. E. Muschlitz, T. Bailey, J. Simons, J. Chem. Phys. 26, 711 (1957). 164. J. B. Hasted, D. Phil, R. A. Smith, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A235, 349, 354 (1956).
- 165. P. M. Stier, C. F. Barnett, Phys. Rev. 103, 896 (1956)
- 166. В. Дукельский, Э. Зандберг, ЖЭТФ 24, 339 (1953).

- 166. В. Дукельский, Э. Зандоерг, ЖЭГФ 24, 339 (1953).
  167. Ю. Быдин, В. Дукельский, ЖЭТФ 31, 569 (1956).
  168. J. B. Hasted, Proc. Roy. Soc. (Lond.) A222, 74 (1954).
  169. D. W. Sida, Proc. Phys. Soc. (Lond.) 68, 240 (1955).
  170. В. М. Дукельский, Н. В. Федоренко, ЖЭТФ 29, 473 (1955).
  171. Я. М. Фогель, В. А. Анкудинов, Р. Е. Слабоспицкий, ЖЭТФ 32, 453, 604 (1957).
  172. D. R. Bates, H. S. W. Massey, Phil. Mag. 45, 111 (1954).
  173. В. М. Цукельский Э. Я. Зандберг, ЖЭТФ 24, 4270 (1951).

- 172. Б. К. Басек, Н. Б. W. Massey, Рип. мад. 43, 111 (1904).
  173. В. М. Дукельский, Э. Я. Зандберг, ЖЭТФ 21, 1270 (1951).
  174. А. Dalgarno, М. МсDowell, Proc. Phys. Soc. A69, 615 (1956).
  175. В. Дукельский, Э. Зандберг, ДАН 82, 33 (1952).
  176. В. Дукельский, Э. Зандберг, ДАН 99, 947 (1954).
  177. D. R. Bates, J. T. Lewis, Proc. Phys. Soc. A68, 173 (1955).
  178. В. Дукельский, Э. Зандберг, ДАН 99, 947 (1954).
  177. D. R. Bates, J. T. Lewis, Proc. Phys. Soc. A68, 173 (1955).

- 178. В. Дукельский, Э. Зандберг, ЖЭТФ 19, 731 (1949). 179. М. Іпдhгат, R. Hayden, D. Hess, Mass. Spectr. in physics research NBS circ. 522, 257 (1953). 180. R. H. Sloane, R. M. Holsone, Proc. Phys. Soc. A66, 663 (1953). 181. И. П. Флакс, Диссертация, ЛФТИ, 1954.

- 182. Э. Я. Зандберг, ЖТФ 25, 1386 (1955).

- 183. Н. Д. Моргулис, ЖЭТФ 9, 1484 (1939).
  184. М. Е. Гуртовой, ЖЭТФ 10, 483 (1940).
  185. Л. Н. Добрецов, Сборник к 70-летию академика А. Ф. Иоффе, Изд. АН. СССР, 1950, стр. 113.
- 186. А. Н. Добрецов, Электронная и ионная эмиссия, ГИТТП, 1952. 187. М. А. Еремеев, ДАН 79, 775 (1951).
- 188. М. А. Еремеев, В. В. Шестухина, ЖТФ 22, 1263, 1268 (1952).
  189. М. А. Еремеев, Т. Л. Мацкевич, ЖТФ 22, 1296 (1952).
  190. У. А. Арифов, А. Х. Аюханов, ЖЭТФ 27, 87 (1954).
  191. J. В. Hasted, Proc. Roy. Soc. A212, 235 (1952).