# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.565

## диффузия и подвижность ионов в газе

### Б. М. Смирнов

### ВВЕДЕНИЕ

Диффузия и подвижность ионов являются важными параметрами, характеризующими движение иона в газе. Эти параметры позволяют описать движение иона в газе за большие (по сравнению со временем свободного пробега) времена при наличии внешнего электрического поля и без него. Поскольку диффузия и подвижность определяются столкновениями иона с частицами газа, то величина этих параметров, зависимость их от температуры газа, а также зависимость подвижности от напряженности электрического поля дают возможность исследовать характер элементарного акта столкновения иона с частицей газа и ссчение этого процесса.

Подвижность ионов в газах является предметом изучения в течение нескольких десятков лет. Наиболее полно исследован случай малой напряженности внешнего электрического поля <sup>1-6</sup>, когда скорость, приобретаемая ионом на длине свободного пробега под действием электрического поля, много меньше его средней скорости. В этом случае подвижность иона K связана с коэффициентом диффузии D соотношением Эйнлитейна <sup>7</sup>

$$K = \frac{eD}{T} \tag{1}$$

(е — заряд иона, Т — температура газа), так что измерение подвижности позволяет определить и диффузию ионов в газе. Представляет самостоятельный интерес случай средних и высоких напряженностей электрического поля, который реализуется в газовом разряде и электростатическом генераторе. Например, именно измерение подвижности при высоких полях <sup>8</sup> впервые дало возможность корректно установить зависимость сечения резонансной перезарядки от скорости и определить величину этого сечения при малых скоростях столкновения для ряда инертных газов.

Подвижность ионов в газах была рассмотрена в ряде обзоров и монографий <sup>1-6, 9-11</sup>. При написании данного обзора использована более полная информация о подвижности ионов, полученная за последнее время.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И ОБЩИЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПОДВИЖНОСТИ

Для нахождения подвижности ионов в газе необходимо учесть влияние соударений ионов с атомами газа на их направленное движение в электрическом поле. Для этой цели удобно использовать кинетическое уравнение для функции распределения ионов по скоростям. В данной главе мы исследуем кинетическое уравнение для функции распределения ионов по скоростям и рассмотрим обычно используемые приближенные методы его решения. При получении кинетического уравнения будем считать, что плотность ионов в газе много меньше плотности частиц газа N. Тогда присутствие ионов в газе не нарушит максвелловского распределения нейтральных частиц газа по скоростям, и столкновениями ионов друг с другом при написании кинетического уравнения можно пренебречь. Если ограничиться упругим столкновением ионов с частицами газа, то функция распределения ионов  $f(\mathbf{v})$  в газе в постоянном электрическом поле напряженностью F удовлетворяет кинетическому уравнению <sup>12,13</sup>

$$\frac{e\mathbf{F}}{M} = \frac{\partial f(\mathbf{v})}{\partial \mathbf{v}} - N \int [f(\mathbf{v}') \varphi(v_1) - f(\mathbf{v}) \varphi(v_1)] g | a(\chi, g) |^2 d\cos \chi \, d\Phi \, d\mathbf{v}_1. \quad (2)$$

Здесь  $\varphi(v) - \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3} \exp\left(-\frac{mv^2}{2T}\right)$  — максвелловская функция распределения для частиц газа, T — температура газа, M, m — массы иона и частицы газа, v,  $v_1$  — скорости иона и частицы газа до столкновения; v',  $v'_1$  — их скорости после столкновения, в результате которого происходит рассеяние, характеризующееся углами рассеяния  $\chi$ ,  $\Phi$  в системе центра инерции;  $a(\chi, g)$  — амплитуда рассеяния,  $g = |v - v_1|$  — относительная скорость столкновения атома и иона.

Умножим уравнение (2) слева на  $Mv_x$  (ось x направлена вдоль поля) и проинтегрируем в пространстве скоростей. Используя соотношение

$$\frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} d\Phi (v'_{x} - v_{x}) = \frac{1}{2\pi} \frac{m}{m - M} \int_{0}^{2\pi} (g'_{x} - g_{x}) d\Phi - \frac{mg_{x}}{m + M} (1 - \cos \chi)$$

(g' — относительная скорость после столкновения), получим формулу <sup>12</sup>:

$$\frac{eF}{\mu N} = \int f(\mathbf{v}) \, \varphi(v_1) \, g g_x \sigma^*(g) \, d\mathbf{v} \, d\mathbf{v}_1, \tag{3}$$

где  $\mu = \frac{mM}{m-M}$  — приведенная масса,  $\sigma^*(g) = \int (1 - \cos \chi) d\sigma = \int |a(\chi, g)|^2 (1 - \cos \chi) d\Phi d \cos \chi$  — транспортное сечение рассеяния

иона на частице газа. При малой напряженности электрического поля функция распределения ионов мало отличается от максвелловской. С точностью до первого члена разложения по степеням *eF* функция распределения ионов имеет вид

$$f(\mathbf{v}) = \boldsymbol{\varphi}(v) \left[ 1 + h(v) v \cos \theta \right], \tag{4}$$

где  $\theta$  — угол между **v** и **F**, причем такой вид разложения функции распределения следует непосредственно из кинетического уравнения (2). Через функцию h (v) выражается скорость дрейфа ионов w и их подвижность K:

$$w \quad \bigvee v_x f(\mathbf{v}) \, d\mathbf{v} - \frac{4}{3} \int v^2 \varphi(v) \, h(v) \, d\mathbf{v}; \quad K = \frac{w}{F} \,. \tag{5}$$

Точное значение функции h(v) может быть получено путем решения кинетического уравнения. Обычно подвижность находят при помощи метода Чепмена — Энскога <sup>14</sup>, который при своей простоте обычно дает результат, близкий к точному. Метод Чепмена — Энскога связан с разложением h(v) по подходящим полиномам Сонина и особенно прост при вычислении подвижности ионов. Первое приближение Чепмена — Энскога соответствует предположению, что h(v) = const. Если значение эгой константы найти, подставив (4) в (3), то из формулы (5) получим для подвижности иона  $K_1$  и дрейфовой скорости  $w_f$ 

$$K_{\rm I} = \frac{3\pi^{1/2}e}{8N(2T\mu)^{1/2}\bar{\sigma}}, \qquad w_{\rm I} = K_{\rm I}F, \tag{6}$$

где

$$\overline{\sigma} = \frac{1}{2} \int_{0}^{\infty} \sigma^*(x) e^{-x} x^2 dx, \quad x = \frac{\mu v^2}{2T},$$
 (6a)

с - относительная скорость столкновения иона с частицей газа.

Обычно подвижность относят к плотности частиц  $N = 2,69 \cdot 10^{19} \ cm^{-3}$ . которая соответствует давлению 1 *атм* при температуре газа 0°С. Если в формуле (6) температуру *T* измерять в градусах Кельвина. приведенную массу  $\mu$  — в единицах протонных масс, а среднее сечение — в единицах  $\pi a_0^2$  (0.88 · 10<sup>-16</sup> *см*<sup>2</sup>), эта формула примет вид <sup>5</sup>

$$K = \frac{2, 1 \cdot 10^4}{\overline{\sigma} \left(\mu T\right)^{1/2}} \frac{c_{\mathcal{H}}}{c_{\mathcal{H}}} \left/ \frac{BOADM}{CM} \right.$$
(7)

Второе приближение метода Чепмена — Энскога дает<sup>12</sup>

$$w = w_{\mathrm{I}} (1 - \Delta), \tag{8}$$

$$\Delta = \frac{\frac{2}{5} \left( m \frac{d \ln \Omega}{dT} \right)^2}{m^2 + 3M^2 - 2mM \frac{\overline{\sigma}^{(2)}}{\overline{\sigma}}}, \quad \text{где} = \Omega = \sqrt{\frac{2T}{M}} \overline{\sigma}, \quad \sigma^{(2)} = \int (1 - \cos^2 \chi) \, d\sigma.$$

Для выяснения точности результата, получаемого в приближении Чепмена — Энскога, сравним формулы (6), (8) с точным результатом в тех случаях, когда возможно точное решение. 1) Если M > m, т. е. масса иона много больше массы частиц газа,

1) Если M > m, т. е. масса иона много больше массы частиц газа, то  $\Delta \sim \left(\frac{m}{M}\right)^2 \ll 1$ . и результат (6) является асимптотически точным в пределе  $\frac{m}{M} \to 0$ .

2) В случае подвижности ионов в собственном газе, когда m - M, а сечение резонансной перезарядки слабо зависит от скорости и значительно превышает сечение упругого рассеяния ( $\chi = \pi$ ), получаем  $\Delta = \frac{1}{40}$ . Примерно таково же расхождение формулы (6) с результатом, полученным путем точного решения кинетического уравнения <sup>15</sup>. В табл. 1 при-

Таблица І

$v \sqrt{\frac{2T}{M}}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2
$h h_{\rm H,0}$	1,51	1,44	1,39	1,31	1,22	1,15	1,05	0,98	0,91	0,89	0,86

водится отношение точного значения функции h (v) к полученному в первом приближении Чепмена — Энскога.

3) В случае  $M \ll m$  ситуация совпадает с той, которая имеет место при рассмотрении электрона, движущегося в постоянном электрическом

поле в газе. При этом кинетическое уравнение допускает решение  $^{14, 16-20}$  путем разложения функции распределения по малому параметру  $\frac{M}{m} \ll 1$ . Если потенциал взаимодействия иона с частицей газа задать в виде  $U = cR^{-n}$ , то отношение точного значения дрейфовой скорости к полученной в первом приближении метода Чепмена — Энскога (6) окажется равным

$$\frac{w}{w_{\rm I}} = \frac{16}{9\pi} \Gamma\left(3 - \frac{2}{\pi}\right) \Gamma\left(2 + \frac{2}{n}\right). \tag{8a}$$

Поправка, связанная с учетом второго приближения Чепмена — Энскога (8), равна

$$\Delta = \frac{1}{10} \left( 1 - \frac{4}{n} \right)^2.$$

Сравнение результата второго приближения в методе Чепмена — Энскога с точным результатом приводится в табл. II (данные взяты из работы <sup>10</sup>).

Таблица II

n	∞	12	6	4	2	
(8a)	1,132	1,056	1,013	1	1,132	
1+4	1,100	1,044	1,011	1	1,100	

До сих пор мы исследовали первый член разложения подвижности и дрейфовой скорости по степеням  $\frac{eF}{TN\sigma^*}$ . Подвижность при малых напряженностях поля с учетом первых двух членов разложения имеет вид <sup>12, 21</sup>

$$K = K_0 + K_2 F^2 + \dots (9)$$

При большой напряженности электрического поля

$$\frac{eF}{TN\sigma^*} \gg 1 \tag{10}$$

скорость дрейфа ионов оказывается много больше тепловой скорости ионов и частиц газа. В этом случае относительная скорость столкновения иона и частицы газа совпадает со скоростью иона, и соотношение (3) принимает вид

$$\frac{eF}{\mu N} \coloneqq \int f(\mathbf{v}) \, v v_x \sigma^*(v) \, d\mathbf{v}.$$

Поскольку в рассматриваемом предельном случае единственным параметром с размерностью скорости, от которого зависит функция распределения, является дрейфовая скорость, из последнего соотношения следует  $\frac{eF}{\mu N} \sim w^2 \sigma^*$  (w). Поэтому, если закон зависимости сечения от скорости ( $U = cR^{-n}$ ) имеет вид  $\sigma^*(v) \sim v^{-\frac{4}{n}}$ , то  $w \sim \left(\frac{eF}{\mu N}\right)^{\frac{n}{2(n-2)}}, \quad K \sim \frac{1}{F} \left(\frac{eF}{\mu N}\right)^{\frac{n}{2(n-2)}}.$  (11)

Формула (11) дает качественную зависимость подвижности от напряженности поля в пределе большой напряженности поля. Более точные выражения для подвижности ионов при больших значениях напряженности поля могут быть получены путем решения кинетического уравнения при конкретном законе рассеяния ионов на частицах газа, что было выполнено для ряда случаев в работах <sup>13, 15, 22-24</sup>.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ

Рассмотрим методы измерения подвижности и диффузии ионов в газе. Наиболее точный из старых методов измерения подвижности, который дал наибольшую информацию о подвижности ионов и используется и в настоящее время, — метод Тиндаля<sup>1, 25</sup>.



Рис. 1. Схема прибора Тиндаля и распределение потенциата в нем.

На рис. 1 приводится схема прибора, типичного для данного метода <sup>26</sup>. В момент подачи первого импульса сетки  $x_2$ ,  $x_3$  открываются и ионы проникают в дрейфовую область между сетками  $x_3$ ,  $x_4$ . В момент подачи второго импульса открываются сетки  $x_4$ ,  $x_5$ . Если время между двумя импульсами (которое в условиях данного эксперимента можно изменять) совпадает со временем прохождения ионами области дрейфа, отмечается максимум тока, измеренного коллектором. Источниками ионов в экспериментах по измерению подвижности ионов служат газовый разряд, ультрафиолетовое излучение или  $\alpha$ -частицы, если измеряется подвижность ионов в собственном газе, или же накаленная цить, на которую нанесена соответствующая соль, если измеряется подвижность понов в чужом газе.

Метод Тиндаля дает меньшую точность по сравнению с другими современными методами измерения подвижности ионов в газе. Тем не менее он является единственным применяемым в настоящее время методом, позволяющим измерять подвижность ионов в чужом газе, пбо в нем используется непрерывно действующий источник.

Развитие импульсной техники позволило прямым способом измерить подвижность ионов в собственном газе <sup>26-28</sup>.

Метод состоит в измерении промежутка времени, после которого наблюдается ученьшение тока, возникающего в результате импульса ионизации вблизи катода. Цень, в которой измернется ток, содержит газовый промежуток, а импульс ионизании, приводящии к образованию электронов и ионов вблизи катода, создается в результате облучения катода или с помощью тлеющего разряда. Время, через которое наблюдается уменьшение тока в цени, определяется временем прохождения ионаин области дрейфа. Если вблизи катода образуется два сорта понов, наблюдается два уменьшения тока в цепи, причем точность метода достаточно высока, так что удается выделять ионы разных типов, если их подвижности отличаются не менее чем на 10%.

Современные способы измерения подвижности ионов в газе используют один из описанных методов, который дополняется всевозможными усовершенствованиями. Наиболее важным из этих усовершенствований является объединение камеры дрейфа с масс-спектрометром <sup>29-30</sup>, что при не очень малых скоростях дрейфа позволяет непосредственно выяснить, какому сорту ионов соответствует измеренная подвижность.

Наиболее точный способ нахождения коэффициента диффузии ионов в собственном газе основан на изучении распада плазмы в случае, когда выполняются условия амбинолярной диффузии.

Пусть в ограничениом объеме была создана слабо понизованная плазма, в которои присутствуют ионы одного сорта. Тогда поток ионов  $\mathbf{j}_+$  и поток электронов  $\mathbf{j}_-$  окажутся равными

$$\mathbf{j}_{-} = -D_{-} \nabla n_{-} - K_{-} \mathbf{F} n_{-}, \quad \mathbf{j}_{+} = -D_{+} \nabla n_{-} = K_{+} \mathbf{F} n_{+}, \tag{12}$$

где  $K_+$ ,  $K_-$  — подвижности ионов и электронов,  $D_+$ ,  $D_-$  — коэффициенты диффузии этих частиц,  $n_+$ ,  $n_-$  — их плотности. Напряженность электрического поля F, которое возникает в результате действия пространственного заряда, удовлетворяет уравнению Пуассона

div 
$$\mathbf{F} = 4\pi (n_{+} - n_{-}) e.$$
 (12a)

В случае, когда имеет место амбиполярная диффузия, величина этого поля достаточ но велика, так что илотности и токи ионов и электронов близки друг к другу. Если считать, что температура ионов и электронов T совпадает с температурой газа, п воспользоваться соотношением Эйнштейна (1), получим в этом случае для тока частиц  $(j_{-} \approx j_{+}, n = n_{-} \approx n_{+})$ :

$$\mathbf{j} = -\frac{D_{-}K_{+}\nabla n_{-} + D_{+}K_{-}\nabla n_{+}}{K_{-} + K_{+}} = -2D_{+}\nabla n.$$
(13)

Результат (13) справедлив, если выполняется условие  $|n_+ - n_-| < n$ . Как следует из (12a)  $\left( |n_+ - n_-| \sim \frac{F}{4\pi L} e \right)$  и (12)  $\left( eF \sim \frac{T}{L} \right)$ , амбинолярная диффузия имеет место при

$$L \gg r_D = \sqrt{\frac{T}{8\pi n e^2}}$$

где L — характерные размеры плазмы, r<sub>D</sub> — ралиус Дебая — Хюккеля. Экспериментальный метод нахождения коэффициента, основанный на амбино-

Экспериментальный метод нахождения коэффициента, основанный на амбинолярной диффузии, связан с измерением зависимости от времени плотности электронов плазмы, распадающейся после прекращения разряда <sup>31-33</sup>. Слабо ионизованная илазма создается в резонаторе. Измеряется изменение резонансной частоты резонатора, связанное с присутствием в нем плазмы, которое пропорционально плотности свободных электронов. Высокая точность измерения сдвига частоты позволяет определить относительную плотность электронов, пока она изменяется на несколько порядков. Полученный результат сравнивают с решением уравнения диффузии

$$\frac{\partial n_{\perp}}{\partial t} = -2D_{+\Delta}n_{-} \tag{14}$$

при граничных условиях, соответствующих используемому резонатору. В результате такого сравнения определяют коэффициент диффузии ионов в газе.

Основанный на амбиполярной диффузии метод обеспечивает наиболее высокую точность измерения, однако, согласно идее этого метода, он годится лишь в случае, когда в разряде преобладают ионы одного сорта. Этот метод был использован для измерения диффузии ионов инертного газа в собственном газе. В инертном газе образуются как атомные ионы типа  $He^+$ , так и молекулярные типа  $He_2^+$ , причем молекулярные ионы образуются в результате тройных столкновений атомных ионов с атомами газа, так что соотношение между числом атомных и молекулярных ионов зависит от плотности газа. Поэтому, меняя плотность инертного газа, можно создать условия, когда в разряде преимущественно образуются атомные или же молекулярные ионы, и измерять коэффициент диффузии, соответствующий данному сорту ионов.

80

#### ДИФФУЗИЯ И ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ В ГАЗЕ

#### подвижность ионов в чужом газе

В случае движения ионов в чужом одноатомном газе функция распределения ионов спределяется в основном упругим рассеянием ионов на атомах. Если при этом основной вклад в сечение вносят столкновения с большими прицельными параметрами, при которых рассеяние связано с поляризационным взаимодействием иона и атома, сечение рассеяния обратно пропорционально относительной скорости столкновения и не сильно отличается от сечения поляризационного захвата. Как следует из (3), если сечение упругого рассеяния обратно пропорционально скорости, то

$$w = \frac{eF}{\mu\nu}, \qquad K = \frac{e}{\mu\nu}, \tag{15}$$

где v = Ngo\* (g) — частота столкновения. Как видно, при поляризационном взаимодействии иона с атомом подвижность иона не зависит ни от напряженности поля, ни от температуры. Случай поляризационного взаимодействия иона с атомом, изученный в работах Ланжевена <sup>34</sup> и Хазэ <sup>35</sup>, подробно исследован в обзоре Далгарно и др. <sup>3</sup>. При этом одновременный учет поляризационного захвата и рассеяния на малые углы приводит к следующей формуле для диффузионного сечения рассеяния:

$$\sigma^* = 2,21\pi \sqrt{\frac{\alpha e^2}{\mu g^2}}.$$
 (16)

Здесь  $\mu$  — приведенная масса иона и атома,  $\alpha$  — поляризуемость атома. Подстановка (16) в (15) дает для подвижности иона, отнесенной к плотности атомов  $N = 2,69 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3 3</sup>:

$$K = \frac{35,9}{\sqrt{\alpha u}} \frac{c\mathcal{A}^2}{\epsilon \cdot c\epsilon \kappa} , \qquad (17)$$

где приведенная масса выражена в единицах протонных масс, а поляризуемость а — в атомных единицах. Значения поляризуемости атомов

Газ	Дипольный Поляризуе- момент мость (дебай) (ат. ед.)		Газ	Дипольный момент (дебай)	Полярязуе- мость (ат. ед.)
He Ne Ar Kr Xe	0 0 0 0 0	1,39 2,76 11,1 16,8 27,2	NO IICI HBr	0,16 1,03 0,79	11,5 17,4 23,6
$\begin{array}{c} \Pi_2 \\ \Pi_2 \\ D_2 \\ O_2 \\ N_2 \\ CO \end{array}$		$ \begin{array}{c c} 5,52\\ 5,39\\ 10,6\\ 41,8\\ 13,1 \end{array} $	$\begin{array}{c} & {\rm CO}_2 \\ & {\rm CI}_2 \\ & {\rm H}_2{\rm O} \\ & {\rm N}_2{\rm O} \\ & {\rm H}_2{\rm S} \\ & {\rm SO}_2 \end{array}$	0 0 1,84 0,17 1,02 1,62	$ \begin{array}{c c} 17,5\\ 54,6\\ 9,8\\ 19,7\\ 24,4\\ 25,6 \end{array} $

Поляризуемость и дипольные моменты атомов и молекул газов

и молекул некоторых газов\*), а также дипольные моменты этих молекул приводятся в табл. III <sup>36</sup>. В табл. IV даны значения поляризуемости

<sup>\*)</sup> Поляризуемость молекулы является тензором. В табл. III дено среднее значение этого параметра.

<sup>6</sup> УФН, т. 92, выл. 1

Б. М. СМИРНОВ

ряда атомов и указаны методы, на основании которых были найдены эти величины. В табл. V сравниваются экспериментально измеренные значения подвижности газов при комнатной температуре с рассчитанными по формуле (17). Экспериментальные значения подвижности ионов щелочных металлов взяты из работ <sup>1, 52, 53</sup>, Ne<sup>+</sup> — из <sup>54</sup>, а отрицательного

#### Таблица IV

Атом	Поляризу- емость (ат. ед.)	Литера- тура	Метод опреде- ления *)	Атом	Поляризу- емость (ат. ед.)	Литера- тура	Метод опреде- ления
H Li	$\begin{array}{r} 4,5\\ 165\\ 150\pm13\\ 135\pm20\\ 183\\ 110\pm20\end{array}$	37 38 40 41 43 46	I II III IV V	Mg K	$130 \\ 281 \\ 260 \pm 27 \\ 250 \pm 30 \\ 230 \pm 12 \\ 300$	48 38 40 41 42 43	VII II III IV III V
Be	$45 \\ 30 \\ 31$	47 50 49	VII VII VII VII	Ca Rb	130-156 296 $257\pm27$	45 38 40	II II III
B C N	34,5 14,2 7,65 8,8	39 39 44 39	V11 V11 V V11 V11	Sr Cs	$270 \pm 34 \\ 340 \\ 158 - 218 \\ 363$	41 42 45 38	IV III II II
O F Na	5,2 27,5 166 145 $\pm$ 14 135 $\pm$ 17	44 39 38 40 41	V VII II III	Ba	$325\pm40 \\ 355\pm44 \\ 285\pm14 \\ 410 \\ 420\pm40$	40 41 42 43 46	III IV III V
Mg	$133 \pm 17$ 182 3560	43 45	V II	Hg	210 - 310 37	45	
$ \frac{I - r}{II - r} $ $ \frac{II - r}{II - r} $ $ \frac{IV - w}{V - w} $ $ \frac{V - w}{VI - p} $ $ \frac{VIII - r}{VIII - r} $	квантовомеха оасчет на ост иетод электр иетод граднен птический э лектронный асчет методо измерение ди	нический ювании с: ического бал тного бал ффект Шт микроског м Хартри электриче	расчет пектра и отклонени анса элек арка и — Фока ской прон	сил осцил я пучка трическог ницаемости	іляторов атог о и магнитн и газа.	ма ого полей	

## Поляризуемость атомов в основном состоянии

Таблица V

Отношение экспериментально измеренной подвижности при комнатной температуре к подсчитанной по формуле (17)

Газ Ион	He	Ne	Ar	Kr	Xe	$H_2$	N2	со
Li+ Na+ K+ Rb+ Cs+ NO+ O <sub>3</sub>	$1,27 \\1,38 \\1,35 \\1,29 \\1,19 \\1,12 \\0,75$	1,17 1,24 1,28 1,26 1,18 0,88	1,061,071,081,081,071,250,89	1,07 1,06 1,10 1,08 1,08 0,88	1,06 1,09 1,07 1,07 1,07 0,76	1,02 1,13 1,14 1,14 1,15 1,36 0,91	0,89 0,97 0,98 0,99 0,99 1,12 0,90	0,58 0,82 0,89 0,90 0,90

82

иона кислорода — из работы <sup>55</sup>. В табл. VI экспериментально измеренные значения подвижности молекулярных ионов инертных газов в собственном газе сравниваются с полученными по формуле (17). Теоретические значения подвижности приведены без ссылок.

Таблица VI

Подвижность молекулярных ионов инертных газов в собственном газе при комнатной температуре

$\mathrm{He}_2^+$	(20)	Ne <sub>2</sub> <sup>+</sup> (6)	$Ar_{2}^{+}$ (2,1)	$Kr_2^+$ (1,16)	$Xe_2^+$ (0,74)
$\begin{array}{c} 20,91*)\\ 20,3^{28}\\ 19^{58}\\ 20,3^{59}\\ 20,3^{60}\\ 16,2^{61}\\ 16,7^{62}\\ 16,2^{63}\end{array}$	16,2 <sup>64</sup> 16,4 <sup>65</sup> 16,7 <sup>66</sup>	6,528,59,64 5,857**) 5,858 7,560 6,167 6,4131	2,65 28 1,79 57 **) 1,9 58,64,68 2,7 59 2,6 60	1,1—1,2 <sup>27</sup> 1,21 <sup>28</sup>	0,67-0,77 27 0,79 28
*) было пол **)	В этих р казано в Значения	работах ион Не <sup>+</sup> работе <sup>69</sup> . н отнесены к пло	і неправильно кл тности, соответс:	! ассифицировал твующей 0°С и	и как Не <sup>+</sup> , что а 1 атм.

Как следует из табл. V, поляризационный потенциал неплохо описывает взаимодействие иона с атомом там, где его величина порядка температуры газа. При больших расстояниях R между ионом и атомом дальнодействующий потенциал их взаимодействия имеет вид

$$V = -\frac{\alpha}{2R^4} - \frac{b}{R^6} + \dots, \qquad b > 0,$$
 (18)

где первый член отвечает поляризационному взаимодействию, второй соответствует сумме взаимодействий диполя иона с диполем атома и заряда иона с квадруполем атома. Если использовать дальнодействующий потенциал взаимодействия (18) и считать, что в области расстояний, где потенциал взаимодействия порядка температуры, второй член в (18) мал по сравнению с первым, получим <sup>3</sup> для подвижности иона

$$K = K_0 \left[ 1 + \frac{2b}{3\alpha} \left( \frac{2T}{\alpha \pi} \right)^{1/2} \right]^{-1},$$
 (19)

где  $K_0$  — подвижность иона (17) при поляризационном потенциале взаимодействия. Значения коэффициента *b* в случае взаимодействия ионов щелочных металлов с атомами инертных газов и некоторыми газовыми молекулами были вычислены Маргенау <sup>56</sup>. Как показывают расчеты, для этих пар отличие (19) от (17) при комнатной температуре мало (так, например, для пары Li<sup>+</sup> — Не оно равно 1,3%, для пары Li<sup>+</sup> — Хе составляет 0,5%).

Отклонение величины подвижности иона от значения, даваемого формулой (17), связано с короткодействующим обменным взаимодействием иона с атомом. В случае взаимодействия ионов щелочных металлов и атомов инертных газов, которые обладают замкнутыми электронными оболочками, обменное взаимодействие приводит к отталкиванию. Поэтому при движении ионов щелочных металлов в инертных газах наличие обменного взаимодействия иона с атомом приводит к уменьшению эффективного сечения рассеяния иона, а следовательно, к увеличению подвижности по сравнению со значением (17), получаемым в случае поляризационного взаимодействия.

Определенную информацию о взаимодействии иона с атомом можно нолучить из температурной зависимости подвижности при малой напряженности поля. Пусть при расстояниях между ионом и атомом, при которых потенциал взаимодействия иона с атомом порядка температуры, этот потенциал можно аппроксимировать зависимостью  $U \sim R^{-n}$ . Тогда при малой напряженности поля зависимость подвижности от температуры, как это следует из (6), имеет вид:  $K \sim T^{\frac{2}{n}-\frac{1}{2}}$ . На рис. 2 сравнивается

отношение экспериментально измеренной подвижности ионов щелочных



Рис. 2. Отношение экспериментально измеренной подвижности ионов к подсчитанной по формуле (17) при разных температурах.

металлов в инертных газах  $5^{7,70-72}$  к подсчитанной по формуле (17) при разных температурах. Как видно, сравнение обычно дает  $n \leq 4$ , т. е. из-за обменного взаимодействия эффективное притяжение при сближении иона с атомом увеличивается медленнее, чем в случае поляризационного взаимодействия. Обменное взаимодействие экспоненциально зависит от расстояния между атомами, так что его вклад в потенциал взаимодействия атомных частиц резко увеличивается при уменьшении расстояния между ними.

Влияние обменного взаимодействия на потенциал взаимодействия иона щелочного металла и атома инертного газа можно выяснить, если изучать зависимость подвижности иона от напряженности электрического поля при высоких полях. В случае эффективного потенциала взаимодействия атома с ионом  $U \sim R^{-n}$  подвижность иона при больших значениях напряженности поля F связана с напряженностью поля зависимостью  $\frac{4-n}{2}$ 

 $K \sim F^{2 \ (n-2)}$ . Так как экспериментально измеренная подвижность ионов щелочных металлов в инертном газе <sup>1</sup> увеличивается с ростом напряженности поля при больших полях, то  $n \leq 4$ .

Таким образом, из экспериментальных данных по измерению величины подвижности ионов щелочных металлов в инертных газах, а также по закону зависимости подвижности от температуры газа и напряженности электрического поля можно установить некоторые свойства эффективного потенциала взаимодействия иона с атомом. Этот потенциал в области расстояний между ионом и атомом, где его величина порядка средней энергия ионов в газе, не сильно отличается от поляризационного, причем это отличие связано с короткодействующим обменным взаимодействием

84

между ионом и атомом. В случае взаимодействия ионов щелочных металлов и атомов инертных газов обменный потенциал приводит к отталкиванию. При этом, используя экспериментальные данные о подвижности ионов в газе, можно вычислить величину обменного взаимодействия в указанной области расстояний между ионом и атомом. Так, в работе <sup>21</sup> потенциал взаимодействия иона с атомом был представлен в виде

$$V = \frac{\varepsilon}{2} \left[ (1+\gamma) \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - 4\gamma \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 - 3 (1-\gamma) \left( \frac{r_m}{r} \right)^4 \right].$$

Здесь Зє  $(1 - \gamma) r_m^4$  — поляризуемость атома, а другие два соотношения для параметров этого потенциала в случае ряда взаимодействующих пар ионов и атомов были определены из сравнения экспериментально измеренной подвижности при разных температурах <sup>1, 57, 59, 70–72</sup> и рассчитанной с помощью этого потенциала. Результаты приведены в табл. VII.

Таблица VII

Система			r (š)	n (1)	C (A2)		
Система	Ŷ	ε (10-2 98)	' <sub>m</sub> ()	$r_0(\Lambda)$	эмпирич.	теорет.	
$\begin{array}{c} \mathrm{Li^{+}-\!\!\!-He} \\ \mathrm{Na^{+}-\!\!\!-He} \\ \mathrm{Cs^{+}-\!\!\!-He} \\ \mathrm{K^{+}-\!\!\!-Ar} \\ \mathrm{Rb^{+}-\!\!\!-Kr} \\ \mathrm{Rb^{+}-\!\!\!-Xe} \\ \mathrm{He_{2}^{+}-\!\!\!-He} \\ \mathrm{He_{2}^{+}-\!\!\!-He} \\ \mathrm{Ne_{2}^{+}-\!\!\!Ne} \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,10\\ 0,15\\ 0,42\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,2\\ 0,25\\ 0,4\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 4,74\\ 4,03\\ 1,40\\ 12,1\\ 11,9\\ 10,6\\ 9,9\\ 1,0 \end{array}$	2,22 2,35 3,36 3,00 3,34 3,88 1,93 4,3	$\begin{array}{c} 1,94\\ 2,06\\ 2,96\\ 2,63\\ 2,93\\ 3,40\\ 1,70\\ 3,80\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0,73\\ 1,30\\ 10,9\\ 3,00\\ 3,72\\ 5,02\\ 1,66\\ 16 \end{array}$	0,78 1.17 7,03 2,85 3,72 5,52 2,29	

В таблице дается значение коэффициента при члене  $r^{-6} C = \frac{4\gamma r_m^2}{3(1-\gamma)}$ , вычисленное Маргенау <sup>56</sup> квантовомеханическим способом (теорстическое значение), а также полученное из условия, чтобы экспериментальное и теоретическое значения подвижности при разных температурах совпадали (эмпирическое значение). Расстояние  $r_0$  определяется соотношением  $V(r_0) = 0$ .

### подвижность ионов в собственном газе

Подвижность ионов в собственном газе, состоящем из атомов, существенным образом связана с резонансной перезарядкой иона на атоме. В результате резонансной перезарядки электрон, первоначально связанный с одним атомным остатком, переходит к другому атомному остатку. После столкновения иона с атомом, в результате которого происходит резонансная перезарядка, ион движется по траектории атомной частицы. которая до столкновения была нейтральной. Поэтому резонансная перезарядка приводит к рассеянию иона даже в случае, когда сталкивающиеся ион и атом движутся по прямолинейным траекториям, и в существенной степени отражается на диффузии ионов в собственном газе.

Вероятность резонансной перезарядки можно определить следующим образом. Собственные состояния квазимолекулы, составленной из иона и его атома, в силу симметрии задачи делятся на четные (g) и нечетные (u) в связи со свойством отвечающих им волновых функций сохранять или менять знак при отражении электронов относительно плоскости симметрии (плоскости, перпендикулярной к соединяющей ядра оси и делящей ее пополам). Собственные функции квазимолекулы при больших расстояниях между атомами имеют вид  $\psi_{g, u} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_1 \pm \psi_2)$ , где функции  $\psi_1, \psi_2$  отвечают нахождению электрона около первого или второго атомного остатка соответственно в данном состоянии. Собственные функции квазимолекулы удовлетворяют уравнению Шредингера:  $\hat{H}\psi_{u, g} = \varepsilon_{u, g}\psi_{u, g}$ , где  $\varepsilon_u, \varepsilon_g$  — уровни энергии квазимолекулы, которые зависят от расстояния между ядрами как от параметра. При бесконечно большом расстоянии между ионом и атомом энергия квазимолекулы  $\varepsilon_u = \varepsilon_g$  и совпадает с электронной энергией изолированного атома.

При прицельных параметрах столкновения иона с атомом, которые определяют сечение резонансной перезарядки, неупругими переходами между состояниями квазимолекулы можно пренебречь. В этом случае волновая функция системы, удовлетворяющая уравнению Шредингера  $i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H\Psi$  и отвечающая нахождению электрона до столкновения около первого атомного остатка ( $\Psi_{1t=-\infty} = \psi_t$ ), имеет вид

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_g e^{-i \int_{-\infty}^t \varepsilon_g dt'} + \frac{1}{\sqrt{2}} \psi_u e^{-i \int_{-\infty}^t \varepsilon_u dt'}$$

На основе этого соотношения, используя ортогональность волновых функций квазимолекулы при бесконечном расстоянии между ядрами  $\langle \psi_1 | \psi_2 \rangle = 0$ ,  $\langle \psi_1 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_2 | \psi_2 \rangle = 1$ , получим для вероятности резонансной перезарядки <sup>73, 74</sup>

$$w = |\langle \psi_2 | \Psi |_{t=\infty} \rangle|^2 = \frac{1}{4} \left| e^{-\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_g dt} - e^{-\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon_u dt} \right|^2 = \sin^2 \zeta(\rho),$$
  
$$\zeta(\rho) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\varepsilon_u - \varepsilon_g)}{2} dt,$$

где  $\rho$  — прицельный параметр столкновения.

Для нахождения подвижности иона в собственном газе вычислим диффузионное сечение рассеяния иона на атоме с учетом резонансной перезарядки. Имеем, согласно определению диффузионного сечения рассеяния,

$$\sigma^* = \int_0^\infty 2\pi\rho \, d\rho \, [(1 - \cos \chi) \cos^2 \zeta + (1 - \cos \chi') \sin^2 \zeta],$$

где  $\chi$  — угол рассеяния в системе центра инерции для ядра, с которым первоначально был связан ион,  $\chi'$  — угол в системе центра инерции между направлением скорости этого ядра до столкновения и направлением скорости другого ядра после столкновения; угол  $\chi'$  характеризует рассеяние иона в случае, если происходит резонансная перезарядка. Так как  $\chi + \chi' = \pi$  и по определению сечения резонансной перезарядки  $\sigma_{\rm pe3} = \int_{0}^{\infty} 2\pi\rho \ d\rho \sin^{2} \zeta$ , то

$$\sigma^* = \int_0^\infty 2\pi\rho \ d\rho \left[ (1 - \cos \chi) \cos^2 \zeta + (1 + \cos \chi) \sin^2 \zeta \right] = -2\sigma_{\text{pes}} + \int_0^\infty 2\pi\rho \ d\rho \left( 1 - \cos \chi \right) \cos 2\zeta. \quad (20)$$

Таким образом, если упругим рассеянием можно пренебречь по сравнению с резонансной перезарядкой, или если это рассеяние связано с поляризационным захватом, то <sup>75</sup>

$$\sigma^* = 2\sigma_{\text{pes}}.$$
 (21)

Второе слагаемое в формуле (20) определяется рассеянием на малые углы при прицельных параметрах столкновения, при которых резонансная перезарядка не происходит ( $\zeta = 0$ ). Это слагаемое всегда меньше первого. Даже в пределе малых скоростей, когда перезарядка происходит в результате захвата иона и первое слагаемое в формуле (20) равно сечению захвата  $\sigma_{\rm захв}$ , второй член, согласно (16), равен  $0.105\sigma_{\rm захв} = 0.21\pi \left(\frac{\alpha}{2\varepsilon}\right)^{1/2}$ , где  $\alpha$  поляризуемость атома,  $\varepsilon$  — энергия атома и иона в системе центра инерции.

Если сечение упругого рассеяния мало по сравнению с сечением перезарядки, то в случае, когда совершающий переход электрон находится в *s*-состоянии, связь между сечением резонансной перезарядки  $\pi R_0^2/2$ и относительной скоростью столкновения иона и атома дается соотношением <sup>76</sup>

$$0,28\frac{v}{v_0} = A^2 S\left(\frac{\pi}{2\gamma}\right)^{1/2} \left(\frac{R_0}{a_0}\right)^{\frac{2}{\gamma} - \frac{1}{2}} e^{-\frac{R_0}{a_0}\gamma - \frac{1}{\gamma}}.$$
 (22a)

Если совершающий переход электрон находится в *p*-состоянии, то усредненное по направлению момента электрона сечение резонансной перезарядки определяется соотношением

$$\sigma = \frac{\pi}{2} \left[ R_0 - \frac{2}{\gamma} + \frac{\pi}{\gamma} \sqrt{\frac{3}{2R_0\gamma}} \right]^2,$$

$$0.28 \frac{v}{v_0} = 3A^2 S \left(\frac{\pi}{2\gamma}\right)^{1/2} \left(\frac{R_0}{a_0}\right)^{\frac{2}{\gamma} - \frac{1}{2}} e^{-\frac{R_0}{a_0}\gamma - \frac{1}{\gamma}}.$$

$$(226)$$

Здесь  $\frac{me^4}{\hbar^2} \frac{\gamma^2}{2}$  — энергия связи электрона в атоме,  $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$  — радиус Бора,  $v_0 = \frac{e^2}{\hbar}$ , константа A связана с асимптотическим поведением волновой функции электрона в атоме, так что нормированная на единицу радиальная волновая функция электрона при больших расстояниях r электрона от ядра в атоме равна

$$\Psi = Aa_0^{-3/2} \left(\frac{r}{a_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}-1} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\gamma\right).$$
(23)

Величина S характеризует спиновое состояние электрона в атоме. Так, если ион, на основе которого образуется атом, обладает равным нулю спином, то S = 1, если спин иона равен 1/2, а спин атома — нулю, то  $S = \frac{1}{2}$ .

В формулах (22а)—(22б) пренебрегается упругим рассеянием иона на атоме. Если упругое рассеяние, связанное с поляризационным взаимодействием иона и атома ( $V = -\alpha e^2/2R^4$ ), существенно, сечение перезарядки дается выражением<sup>77</sup>

$$\sigma_{\rm pes} = \begin{cases} \frac{\pi R_0^2}{2} \left[ 1 - \frac{V(R_0)}{E} \right], & v_0 > v_1, \\ \pi \left( \frac{\alpha e^2}{2E} \right)^{1/2}, & v_0 < v_1, \end{cases}$$
(24)

где скорость v<sub>1</sub> определяется соотношением

$$R_0(v_1) = \left(\frac{\alpha e^2}{\mu v_1^2}\right)^{1/4}.$$
 (24a)

Здесь  $\frac{\pi R_0^2(v)}{2}$  — сечение резонансной перезарядки, полученное в пренебрежении упругим рассеянием и определяемое формулами (22), а поляризуемость атома,  $\pi \left(\frac{2\alpha e^2}{E}\right)^{1/2}$  — сечение поляризационного захвата иона атомом, E — кинетическая энергия иона и атома в системе центра инерции.

Подставляя (24), (21) в (6а), получим для усредненного по максвелловскому распределению ионов транспортного сечения выражение, аналогичное найденному в работе <sup>78</sup>, в которой, однако, некорректно учтен захват иона атомом:

$$\frac{1}{2} \,\overline{\sigma} = \sigma_{\text{pes}} \left(2,24 v_T\right) e^{-z} \left(1+z+\frac{z^2}{2}\right) + \frac{\pi^2 \alpha e^{2e^{-z}} \left(1+z\right)}{16T \sigma_{\text{pes}} \left(1,75 v_T\right)} + \frac{\pi}{2} \left(\frac{\alpha e^2}{2T}\right)^{1/2} \left[\frac{3\sqrt{\pi}}{4} \Phi\left(\sqrt{z}\right) - e^{-z} \left(z+\frac{3}{2}\right)\right], \quad (25)$$

где  $z = \frac{v_1}{v_T}$ ,  $v_T = \sqrt{\frac{2T}{M}}$ , M — масса иона и атома, а  $v_1$  определяется соотношением (24а). В скобках указано, при каком значении относительной скорости столкновения берется сечение резонансной перезарядки.

В пределе  $z \rightarrow 0$ , когда упругим рассеянием можно пренебречь по сравнению с резонансной перезарядкой, из (25), (6) получаем

$$K = \frac{0,331e}{N (MT)^{1/2} \sigma (2,24v_T)}$$

Этот результат, соответствующий приближению Чепмена — Энскога, мало отличается от значения, полученного путем точного численного решения кинетического уравнения для функции распределения ионов в пределе малой напряженности внешнего электрического поля и малого сечения упругого рассеяния <sup>13</sup>

$$K = \frac{0,341e}{N(MT)^{1/2}\sigma_{\rm pes}(2,13v_T)}.$$

В пределе  $z \rightarrow \infty$ , когда рассеяние иона связано с поляризационным захватом иона атомом, полученный с помощью (24), (6а) результат мало отличается от даваемого формулой (17). Формулу (24) удобно переписать в следующем виде, чтобы с ее помощью получались правильные значения подвижности в пределе больших и малых z:

$$\frac{1}{2}\overline{\sigma} = \frac{40}{44}\sigma_{\text{pes}}(2,13v_T)e^{-z}\left(1+z+\frac{z^2}{2}\right) + \frac{\pi^2\alpha e^2 e^{-z}(1+z)}{16T\sigma_{\text{pes}}(1,75v_T)} + \frac{\pi}{2}\left(\frac{\alpha e^2}{2T}\right)^{1/2}\left[\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\Phi(\sqrt{z})-e^{-z}\left(z+\frac{3}{2}\right)\right] + 0.14\frac{\pi}{2}\left(\frac{\alpha e^2}{2T}\right)^{1/2}.$$
 (26)

В табл. VIII подвижность атомных ионов инертных газов в собственном газе, измеренная экспериментально, сравнивается с рассчитанной по формулам (26), (6). Теоретическое значение подвижности указано в таблице без ссылки. При этом сечение резонансной перезарядки иона гелия вычислено на основе формулы (22а), а в случае ионов других инертных газов использована формула (22б).

Газ Темпе- ратура	He	Ne	Ar	Kr	Xe
300°	11,3 10,5 28,63,82 10,8 58,59 10,2 60 10,7 61,64 10,4 66 9,6 67	$\begin{array}{c} 4,3\\ 4,028,82\\ 4,458\\ 4,259\\ 3,960,67\\ 4,164\end{array}$	1,64 $1,628,59,64$ $1,6358$ $1,460$ $1,8468$ $1,3879$ $1,5480$	0,91 0,90,95 27 0,9 28 0,87 57 *) 1,01 <sup>81</sup>	0,62 0,60,65 <sup>27</sup> 0,58 <sup>28</sup> 0,61 <sup>57</sup> *) 0,55 <sup>81</sup>
195°	12,8 12,1 59 11,1 67	5,04,5 594,2 674,3 135	1,83 1,95 <sup>59</sup>		
77°	15,4 13,5 <sup>59</sup> 13,8 <sup>67</sup>	6,2 5,2 59,67	2,12 2,2 <sup>59</sup> 1,88 <sup>79</sup>		
*) Значения	а приведены н	плотности,	соответствую	щей 0°Си1	атм.

17						~	
ПОЛВИЖНОСТЬ	атомных	NOHOR	инертных	TABOB	B	CODCTREHEOM I	าล зе
*TOMOTOTO	or a construction of	HOHOD	THO PI MOUL	- 4000	~	COOCTRONA A	

Почти во всех этих случаях для среднего сечения можно пользоваться разложением (26) при малых z

$$\frac{1}{2}\,\widetilde{\sigma} = \frac{40}{44}\,\sigma_{\text{pes}}\,(2,13v_T) + \frac{\pi^2 \alpha e^2}{16T\sigma_{\text{pes}}\,(1,75v_T)} + 0.14\,\left(\frac{\alpha e^2}{2T}\right)^{1/2}.$$
 (26a)

В табл. IX полученный на основе формулы (26а) результат сравнивается с экспериментальным значением подвижности металлических ионов в собственном газе. Сечение резонансной перезарядки рассчитано по формуле (21а). Величина коэффициента A для ртути оказывается равной 5,5 ± 0,5, что было найдено путем сшивания асимптотического значения

Таблица IX

Подвижность металлических цонов в парах

ИЗ СВОИХ АТОМОВ 
$$\left(\frac{cM^2}{6+C^{2}E}\right)$$

Hg	Rb	Cs
$T = 350^{\circ} \text{ K}$ 0,26 0,30 83; 0,24 84 0,29 85; 0,22 86	$T = 620 - 660^{\circ} \text{ K}$ 0, 125 -0, 132 0, 075 <sup>88</sup> 0, 18 <sup>133</sup>	$T = 300^{\circ} \text{ K}$ 0,12; 0,4 <sup>87</sup> $T = 630^{\circ} \text{ K}. 0,091,$ 0,075 <sup>99</sup> , 0,12 <sup>133</sup> $T = 1400^{\circ} \text{ K}. 0,064$ 0,066 <sup>132</sup>

Таблица VIII

волновой функции электрона (23) с результатом расчета в приближении Хартри — Фока <sup>89</sup> в области расстояний от электрона до ядра 5,3  $a_0 < r < < 8,7 a_0$ . Исходные данные для остальных пар, как и в случае инертных газов, были взяты из работы <sup>76</sup>.

Конкретные расчеты подвижности ионов в собственном газе были выполнены в работах <sup>90, 91</sup> для He<sup>+</sup>, в работе <sup>92</sup> для He<sup>++</sup> в He, в работе <sup>93</sup> для Ne<sup>+</sup> в Ne, Ar<sup>+</sup> в Ar и в работе <sup>94</sup> для H<sup>-</sup> в H, а также для ряда пар в обзоре Далгарно <sup>4</sup>. Следует заметить, что в этих работах при вычислении сечения резонансной перезарядки необходимая для этого разность термов квазимолекулы, составленной из иона и атома, при больших расстояниях между ними вычислялась вариационным методом. Однако, как это было показано в работах <sup>95, 96</sup>, в данном случае вариационный метод неприменим, что отражается на корректности результатов перечисленных работ.

В случае высоких напряженностей внешнего электрического поля при не очень малых температурах газа, когда упругим рассеянием иона на атоме можно пренебречь, кинетическое уравнение для функции распределения ионов легко решается, и подвижность ионов не зависит от температуры газа <sup>13</sup>:

$$K = \left(\frac{2e}{\pi M F \sigma N}\right)^{1/2},\tag{27}$$

где сечение перезарядки берется при скорости столкновения 1,34  $\left(\frac{eF}{NM\sigma}\right)^{1/2}$ . При средних напряженностях электрического поля  $\frac{eF}{TN\sigma_{\rm pe3}} \sim 1$  в случае, когда упругим рассеянием иона на атоме можно пренебречь, кинетическое уравнение для функции распределения ионов по скоростям можно решить вариационным методом <sup>13</sup>, и найденная таким способом дрейфовая скорость иона хорошо аппроксимируется зависимостью

$$w = \sqrt{\frac{2T}{M}} \beta \cdot 0,48 \left[1 + 0,13\beta^2\right]^{-1/4},$$
(28)

где  $\beta = eF/2TN\sigma \left[ \left(\frac{2T}{M}\right)^{1/2} (4,5+1,8 \beta)^{1/4} \right]$ . Следует заметить, что, хотя в выражениях (27)—(28) скорость, при которой берется сечение резонансной перезарядки, зависит от дрейфовой скорости, а следовательно, от напряженности электрического цоля, тем не менее подобные соотношения легко разрешаются в силу слабой зависимости сечения от скорости.

На рис. 3 дрейфовая скорость He<sup>+</sup>, Ne<sup>+</sup>, Ar<sup>+</sup> в собственном газе, рассчитанная по формуле (28), сравнивается с экспериментальными данными Хорнбека <sup>58</sup>. На рис. 4 подобное сравнение для Kr<sup>+</sup> и Xe<sup>+</sup> проведено с измерениями Варнея <sup>27</sup> и Мансона и Тиндаля <sup>57</sup>. На этом же рисунке приводится зависимость скорости дрейфа Cs<sup>+</sup> в парах цезия от напряженности электрического поля, которая также была рассчитана по формуле (28).

### подвижность молекулярных и комплексных ионов в газе

До сих пор рассматривалось движение иона в атомном газе, когда возможно лишь упругое рассеяние и резонансная перезарядка иона на атоме. Оказывается, полученные соотношения остаются справедливыми и в случае движения иона в молекулярном газе, если при столкновении иона с молекулой образуется один сорт ионов <sup>97</sup>. При этом в результате поляризационного захвата иона молекулой образуется составная молекула, которая живет достаточно долго по сравнению с характерными



Рпс. 3. Сравнение формулы (28) с экспериментальными данными Хорнбека <sup>58</sup> для скорости дрейфа понов инертных газов в собственном газе.



Рис. 4. Сравнение экспериментальных данных <sup>27</sup>, <sup>57</sup> с результатами расчета по формуле (28).

временами колебания атомов в молекуле. Если эта составная молекула может распасться на ион и молекулу единственным способом, диффузионное сечение перехода по-прежнему определяется поляризационным захватом, и формула (7) оказывается справедливой. Это обстоятельство было использовано нами в табл. V, при составлении которой мы считали, что формула (17) справедлива для молекулярных ионов и газов, состоящих из молекул.

Более сложным является случай, когда в газе образуется несколько сортов ионов. Так, при движении ионов инертных газов в собственном газе там существуют как атомные, так и молекулярные ионы \*). Молекулярные ионы инертных газов первоначально могут образоваться в результате столкновения возбужденных атомов инертных газов с их атомами <sup>98</sup>. Образование молекулярных ионов из атомных происходит в результате тройных столкновений

$$He^+ + 2He \rightarrow He_2^+ + He$$
.

Поскольку обратный процесс определяется парными столкновениями

# $He_2^+ + He \longrightarrow He^+ + 2He$ .

соотношение между числом атомных и молекулярных ионов, находящихся в равновесии с газом, зависит от плотности газа. При высоких плотностях газа в нем преобладают молекулярные ионы, при низких давлениях атомные. Эта ситуация используется в экспериментальном методе измерения подвижности ионов инертных газов, основанном на амбиполярной диффузии (см. II). Путем изменения плотности газа добиваются преобладания одного сорта ионов, так что диффузией этого сорта и определяется скорость распада плазмы.

Рассмотренный случай, когда в газе существует два сорта ионов, причем один из них образуется в результате тройных столкновений, имеет характерные особенности. В этом случае время перехода атомного иона в молекулярный — время жизни атомного иона — велико и по порядку величины равно времени столкновения иона с атомом, умноженному на отношение объема, приходящегося на один атом, к объему, занимаемому этим атомом. Если число атомных и молекулярных ионов одного порядка, время жизни молекулярного иона велико, так как мала вероятность того, что относительная энергия сталкивающихся иона и атома превысит энергию диссоциации иона. Поэтому при измерении подвижности возможна

<sup>\*)</sup> Интересно, что в инертных газах может образовываться не один сорт молекулярных нонов. Экспериментально это было обнаружено в гелии 66, 82, 134 и аргоне 80. Наиболее устойчивый молекулярный ион отвечает соединению атомного иона и атома инертного газа, находящихся в основном состоянии. Как показывает анализ <sup>135</sup>, в случае гелия наряду с таким ноном  $\operatorname{He}_2^+(^2\Sigma_u^+)$  устойчивым является ион  ${
m He}_{zi}^{*}$  (4 $\Sigma_{u}^{*}$ ), который образуется при сближении иона гелия и его метастабильного атома He(2<sup>3</sup>S). Энергия диссоциации этого иона превышает 1 св, так что время жизни его в газе по отношению к диссоциации за счет столкновения с атомами достаточно велико. Вероятность перехода молекулярного иона в основное электронное состояние в результате изменения спина чрезвычайно мала, так как этот процесс отвечает столкновению молекулярного иона с атомами, спин и орбитальный момент которых равны нулю. Поэтому рассматриваемый метастабильный молекулярный ион является устойчивым. Поскольку при столкновении метастабильного молекулярного иона гелия с атомом (в отличие от случая столкновения молекулярного иона в основном электронном состоянии) не происходит обмена атомами, сечение столкновения метастабильного молекулярного иона с атомом меньше, чем в случае столкновения находящегося в основном состоянии молекулярного иона. Поэтому подвижность метастабильного молекулярного иона выше, чем молекулярного иона в основном состоянии. Очевидно, метастабильные молекулярные ионы могут существовать во всех инертных ГАЗАX.

ситуация, когда время жизни ионов значительно превышает время движения ионов в камере дрейфа  $T_{\rm дp}$ . При этом подвижность каждого сорта ионов можно измерять независимо. В противоположном предельном случае  $\tau_{1,2} \ll T_{\rm дp}$  измеряется средняя подвижность

$$K = \frac{K_1 \tau_1 + K_2 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2}, \qquad T_{\rm Ap} \gg \tau_{1,2}, \tag{29}$$

так что  $K_{1,2}$  — подвижность данного сорта ионов,  $\tau_{1,2}$  — время жизни этих ионов.

Найдем величину коэффициента превращения  $k_c$  атомного иона в молекулярный в результате тройных столкновений с атомами газа. Определим коэффициент превращения атомного иона в молекулярный соотношением

$$rac{dN_{
m MOJI}^+}{dt\mid_{t=0}} = k_{
m c} N_{
m a\, T}^+ N_{
m a}^2,$$

где  $N_{a\tau}^+$ ,  $N_{mon}^+$ ,  $N_a$  — плотности атомных, молекулярных ионов и атомов соответственно. Считается, что в начальный момент времени молекулярные ионы отсутствуют.

Для определения коэффициента превращения ионов воспользуемся теорией Томсона <sup>136</sup>, которая была создана для вычисления коэффициента рекомбинации положительного и отрицательного ионов в результате столкновения с нейтральными частицами газа. В рассматриваемой задаче образование молекулярного иона отвечает одновременному столкновению атомного иона с двумя атомами, причем в результате такого столкновения один из атомов отбирает у иона избыточную кинетическую энергию, так что ион оказывается в связанном состоянии с другим атомом. Образуюцийся в результате такого столкновения молекулярный ион оказывается в возбужденном колебательном состоянии. Последующие столкновения его с атомами газа снимают колебательное возбуждение у молекулярного иона.

В процессе тройного столкновения атомного иона и двух атомов мы будем пренебрегать взаимодействием атомов по сравнению с поляризационным взаимодействием между атомом и ионом  $\alpha e^{2/2R^{4}}$  (lpha — поляризуемость атома, R — расстояние между ионом и атомом). Для того чтобы ион мог передать атому энергию порядка температуры газа Т, которой ион и атом первоначально обладают, им необходимо столкнуться с прицельным параметром b, определяемым соотношением  $\frac{\alpha}{b^4} \sim T$ . Частота образования связанного состояния атома и атомного иона в результате тройных столкновений является произведением частоты проникновения атома в критическую область  $N_{\rm a}\overline{vb^2}$  на вероятность столкновения  $N_{\rm a}b^3$  в этот момент иона с другим атомом, который уносит избыточную энергию. Здесь  $N_{\rm a}$  — плотность атомов,  $\overline{v}$  — средняя скорость соударения иона с атомом; размер критической области, в которой взаимодействие иона с атомом порядка их кинетической энергии и в которой возможен захват иона атомом, порядка b. Из полученных соотношений находим зависимость коэффициента превращения атомных ионов в молекулярные от нараметров атома и температуры газа <sup>137</sup>:

$$k_c = \operatorname{const}\left(\frac{\alpha e^2}{M}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha e^2}{T}\right)^{3/4}.$$
(30)

При выводе этой формулы мы полагали, что энергия диссоциации молекулярного иона значительно превышает температуру газа и при расстояниях, где потенциал взаимодействия атома и иона порядка температуры, их взаимодействие описывается поляризационным законом. При таких предположениях захват атома атомным ионом в основном определяется поляризационным взаимодействием между ними, а также взаимодействием между атомом и ионом, уносящим избыточную энергию. Поэтому коэффициент превращения атомных ионов в молекулярные выражается только через параметры, входящие в формулу (30), так что константа в этой формуле не зависит от сорта атомов. При этом формула (30) относится к процессу

$$2\mathbf{X} + \mathbf{X}^{+} \longrightarrow \mathbf{X}_{\mathbf{z}}^{+} + \mathbf{X}. \tag{31}$$

Наиболее полная информация о коэффициенте превращения атомных понов в молекулярные была получена в случае гелия. Величина коэффициента превращения в единицах  $10^{-31} cm^6 \cdot ce\kappa^{-1}$  для ионов гелия при температуре 300° К равна, согласно измерениям Фелиса и Брауна <sup>138</sup>, 0,62, Кретчмера и Петерсена <sup>139</sup> — 0,35, Бити и Патерсона <sup>140</sup> — 1,08, Оскама и Миттельштадта <sup>141</sup> — 1,05, Хэкама и Леннона <sup>142</sup> — 1,15, Нильса и Робертсона <sup>143</sup> — 1,09, Бити и Патерсона <sup>144</sup> — 1,12. Расчет коэффициента превращения ионов гелия, выполненный Бейтсом, при указанной температуре приводит к значению 1,6 · 10<sup>-31</sup> сm<sup>6</sup> · ceк<sup>-1</sup>. Если на основании приведенных результатов коэффициент превращения ионов гелия при температуре 300° К принять равным 1,1 · 10<sup>-31</sup> cm<sup>6</sup> · cek<sup>-1</sup>, константу в формуле (30) следует положить равной 42:

$$k_c = 42 \left(\frac{\alpha e^2}{M}\right)^{1/2} \left(\frac{\alpha e^2}{T}\right)^{3/4}.$$
(32)





Рис. 5. Зависимость коэффициента превращения k<sub>c</sub> атомных ионов Не<sup>+</sup> в молекулярные от температуры газа.

 $0,58 \cdot 10^{-31} \ cm^{6} \cdot ce\kappa^{-1}$ . Полученный Кретчмером и Петерсеном <sup>139</sup> коэффициент превращения понов аргона  $1,5 \cdot 10^{-31} \ cm^{6} \cdot ce\kappa^{-1}$ , так же как и коэффициент превращения ионов гелия  $0,35 \cdot 10^{-31} \ cm^{6} \cdot ce\kappa^{-1}$ , не отвечает формуле (32). Однако отношение между этими величинами, которое, согласно измерениям, равно 4,2, а на основе формулы (32) должно быть равным 4,25, находится в хорошем согласии. Оцененная Бионди <sup>146</sup> величина коэффициента превращения ионов ртути  $\sim 10^{-31} \ cm^{6} \cdot ce\kappa^{-1}$  при температуре  $400^{\circ}$  К расходится с результатом, полученным на основе формулы (32)  $4,7 \cdot 10^{-31} \ cm^{6} \cdot ce\kappa^{-1}$ .

На рис. 5 приводится зависимость коэффициента превращения ионов гелия от температуры, измеренная Нильсом и Робертсоном <sup>143</sup>. Как видно, зависимость  $k_c \sim T^{-3/4}$  удовлетворительно согласуется с экспериментом.

Нильс и Робертсон <sup>143</sup>, <sup>147</sup> получили зависимость  $k_c \sim T^{-1}$ , используя модель жестких сфер для сталкивающихся частиц при исследовании процесса, обратного (31), и восстанавливая коэффициент превращения ионов по скорости обратного (31) процесса. Следует заметить, что результат Нильса и Робертсона связан с модельными предноложениями, тогда как формула (32) справедлива, если потенциал взаимодействия иона с атомом совпадает с поляризационным взаимодействием там, где величина этого потенциала порядка температуры. Последнее предположение хорошо выполняется при комнатных температурах. В этом случае поляризационный потенциал оказывается порядка температуры при расстояниях между ионом и атомом, больших по сравнению с размерами атома. Обменное взаимодействие иона с атомом здесь значительно меньше поляризационного.

Рассмотрим превращение атомных ионов в молекулярные, которое происходит при участии ионов и атомов разных сортов. Исследуем следующие процессы:

$$\mathbf{X}^{+} + 2\mathbf{Y} \longrightarrow \mathbf{X}\mathbf{Y}^{+} + \mathbf{Y}, \tag{33a}$$

$$\mathbf{X}^{+} + \mathbf{X} + \mathbf{Y} \longrightarrow \mathbf{X}_{2}^{+} + \mathbf{Y}, \tag{336}$$

$$\mathbf{X}^{+} + \mathbf{X} + \mathbf{Y} \longrightarrow \mathbf{X}\mathbf{Y}^{+} + \mathbf{X}.$$
 (33a)

Процессы (33) отличаются от (31) тем, что в столкновении принимают участие частицы разной массы, так что передача энергии пропорциональна корню из отношения масс от первоначальной энергии. Пусть  $\mu$  — масса частицы Y, а M — частицы X, причем  $M \ge \mu$ . При расчете процесса (33а) по формуле Томсона находим, что критический радиус b по-прежнему определяется соотношением  $\frac{a_Y e^2}{b^4} \sim T$ , но сечение  $\sigma$  столкновения частиц X и Y, отвечающее обмену энергией  $\sim T$ , следует искать из соотношения  $\sigma \sim \rho^2$ ,  $\frac{a_Y e^2}{\rho^4} \left(\frac{\mu}{M}\right)^{1/2} \sim T$ . В результате получим для коэффициента конверсии ионов, соответствующего процессу (33a)  $\left(k_c \sim \sqrt{\frac{T}{\mu}} b^3 \sigma\right)$ :

$$k_{\rm c} = 42 \left(\frac{\mu}{M}\right)^{1/4} \left(\frac{\alpha_{\rm Y}e^2}{T}\right)^{3/4} \left(\frac{\alpha_{\rm Y}e^2}{\mu}\right)^{1/2}.$$
 (34a)

При этом было использовано требование, чтобы в пределе  $\mu \to M$  результат переходил в формулу (32)\*). Используя тот же метод, получим для коэффициента конверсии ионов в случае процессов (336) и (33в)

$$k_{\boldsymbol{c}} = 42 \left(\frac{\mu}{M}\right)^{1/4} \left(\frac{\alpha_{\mathrm{X}}e^2}{T}\right)^{3/4} \left(\frac{\alpha_{\mathrm{Y}}e^2}{\mu}\right)^{1/2},\tag{346}$$

$$k_{c} = 42 \left(\frac{\alpha_{\mathrm{Y}}e^{2}}{T}\right)^{3/4} \left(\frac{\alpha_{\mathrm{X}}e^{2}}{M}\right)^{1/2}.$$
 (34B)

Скорость процесса (33) была измерена Бионди <sup>146</sup> для тройного столкновения  $Hg^+ + Hg + He \rightarrow Hg_2^+ + He$  и коэффициент конверсии при температуре  $400^{\circ}$  К оказался равным  $1,7 \cdot 10^{-31} cm^6 \cdot ce\kappa^{-1}$ . Расчет по формуле (346) дает  $1,5 \cdot 10^{-31} cm^6 \cdot ce\kappa^{-1}$ . Оскам <sup>148</sup> измерил коэффициент конверсии атомного иона неона при столкновении атома гелия и неона и получил

<sup>\*)</sup> Это не совсем точно, ибо в случае процесса (31) рассеяние обоих атомов на ионе коррелирует одно с другим. Если же массы атомов сильно отличаются, их рассеяние на атоме происходит независимо. К тому же определенную роль в процессе (31)играет резонансная перезарядка. Однако указанные обстоятельства по могут существенно изменить коэффициент пропорциональности.

результат  $3 \cdot 10^{-30}$  см<sup>6</sup> · сек<sup>-1</sup>, который больше чем на порядок отличается от теоретического.

Рассмотрим подвижность ионов в газе. в котором содержатся полярные молекулы. В этом случае полярные молекулы могут присоединяться к иону, образовав комплексный ион. Возникновение комплексных ионов существенным образом отразится на подвижности иона в газе.

Наиболее тщательное экспериментальное изучение этого явления было проведено в работах Тиндаля и сотрудников <sup>100-102</sup> в случае движения ионов щелочных металлов в инертном газе, к которому добавлена примесь паров воды. Самый интересный экспериментальный факт, установленный в серии этих работ, состоит в образовании только одного сорта комплексного иона <sup>100</sup> в каждом из исследованных случаев. Этот устойчивый комплексный ион содержит несколько молекул воды. Время жизни комплексного и простого иона обычно меньше времени дрейфа иона при измерении подвижности, так что подвижность иона определяется формулой (29). В табл. Х сравнивается подвижность иона щелочного металла и образованного на его основе комплексного иона в инертном газе <sup>100</sup>.

Таблица Х

Газ	as He		Ne		Ar		Kr		Xe	
Ион	прост.	нимон.	npocr.	Kumu,	прост.	Компл.	npocr.	номпл.	прост.	номпл.
Li+ Na+ K+ Rb+ Cs+	25,6 24,2 22,9 21,4 19,6	$11.70 \\ 11,15 \\ 11,85 \\ 12,80 \\ 13,40$	11,8 8,7 8,0 7,18 6,50	5,28 5,25 5,26 5,38 5,48	$\begin{array}{c} 4,99\\ 3,23\\ 2,81\\ 2,40\\ 2,23\end{array}$	2,26 2,26 2,19 2,10 2,18	3,97 2,34 1,98 1,57 1,42	1,46 1,43 - 1,37 -	3,04 1,80 1,44 1,10 0,97	0,98 0,94 0,92 0,87 0,83

Подвижность ионов щелочных металлов (и образованных на основе их) и молекул воды комплексных ионов в инертных газах при 20°С и 1 атм

Как и в случае молекулярных ионов, время жизни комплексного иона уменьшается при увеличении температуры газа или напряженности электрического поля, так как при этом повышается вероятность того, что энергия движения сталкивающихся комплексного иона и частицы газа превысит энергию диссоциации комплексного иона. С другой стороны, время жизни простого иона, связанное с его переходом в комплексный, уменьшается при увеличении плотности газа и паров воды, ибо при этом увеличивается вероятность тройных столкновений с участием паров воды, при которых образуются комплексные ионы. Поэтому, как и в случае молекулярных ионов, комплексные ионы преобладают при малых температурах, малых полях и высоких плотностях газа и царов воды. В противоположном предельном случае основное время ион проводит в состоянии простого иона. Эти закономерности были подтверуздены экспериментально 100-102. Так, на рис. 6 приведена зависимость подвижности ионов лития в аргоне от напряженности электрического поля при разной концентрации паров воды. Из этого рисунка видно, что при малых полях преобладают комплексные ионы, при высоких полях - простые, причем переход от одного сорта ионов к другому происходит при тем меньших значениях напряженности поля, чем меньше примесь паров воды.

Относительное число комплексных ионов с данным числом молекул воды, которое образуется в газе в отсутствие электрического поля, может быть найдено статистическими методами, если известны нараметры комилексных ионов <sup>101</sup>. Простой способ оценки числа полярных молекул в комплексном исне, устойчивом при данной температуре и плотности газа и примеси, был предложен Бломом и Маргенау <sup>103</sup>.



Рис. 6. Подвижность иопов литая в аргоне с примесью паров воды. Подвижность Li<sup>+</sup> в чистом аргоне з см<sup>2</sup>/в сск.

Измерение подвижности иопсв щелочных металлов в парах воды<sup>102</sup> в пределе малых полей показывает, что подвижность комплексных ионов

в парах воды слабо зависит от элемента я составляет 0,725 см<sup>2</sup>/е-сек для лития, 0,715 для натрия, 0,705 для калия, 0,700 для рубидия и 0,695 для цезия.

Возникновение комплексных ионов в газе может быть выявлене при изучения зависимости подвижности иона в смеси газов от процентного содержания счеси. Если вон не образуст ни с одной из компонент смеси комплексных ионов, подвижность иона в смеси выражается через подвижность в каждом из газов  $K_1, K_2$ и концентрацию газов  $C_1, 1 - C_1$ согласно вакону Бланка <sup>194</sup>

$$K = \frac{K_1 K_2}{K_1 C_1 + K_2 (1 - C_1)} \,. \tag{35}$$

Отклонение от закона Бланка связано с нарушением предположения, использованного при получении (35), что подвижность иона в одной из компонент смеси не забисит от концентрации другой компоненты. Поэто-



Рис. 7. Подвижность попов лития в смесп инертного газа и наров воды. Пунктирная линих, отвезает закону Бланка.

му нарушение закона Бланка связано с образованием комплексных ионов. Па рис. 7 представлена зависимость 1/К для иона лития, движущегося в смеси инертного гяза и воды. Величина 1/К, которая удовлетворяет закону Бланка и линейна относительно концентрации компонент, представлена на этом рисунке пунктирной линией.

7 УФН, т. 92, вын. 1

Для образования комплексных ионов не обязательно необходимо присутствие примеси полярных молекул. Так, Давид и Мансон <sup>105</sup> обнаружили образование комплексных ионов при движении ионов лития в ксеноне при комнатной температуре. При этом максимальное отклонение от закона Бланка составило  $\sim 4^{\circ}_{\circ}$ .

### ОБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ

Представляет практический интерес изучение сорта ионов, образующихся в молекулярных газах при данных условиях эксперимента (температуре, давлении газа и напряженности электрического поля). При этом наибольшую информацию при исследовании этого вопроса дает использование прибора для измерения подвижности ионов, который



соединен с масс-спектрометром <sup>29, 30</sup>. Такой прибор позволяет определить, какие сорта ионов существуют в газе при данных условиях. Измерение относительного содержания иона каждого сорта позволяет получить информацию о химических реакциях иона с молекулами газа, в результате которых образуются ионы другого сорта.

Если ионы движутся в газе, редко вступая в химическую реакцию с молекулами газа, подвижность иона каждого сорта может быть измерена независимо. Обычно выполняется обратное соотношение

$$T_{\pi p} > \tau$$
 (36)

Рис. 8. Подвижность иопов, образующихся в водороде <sup>29</sup>.

 $(\tau - xарактерное время$ вступления в химическую $реакцию, <math>T_{\pi p}$  — время

дрейфа), так что если при данных условиях эксперимента в газе существует несколько сортов ионов, то за время дрейфа в результате химической реакции ион успевает много раз изменить свой сорт. При этом скорость дрейфа иона не должна зависеть от того, какого сорта ион выходит из камеры дрейфа. На рис. 8 приводится зависимость от напряженности поля для скорости дрейфа ионов, образующихся в водороде, а на рис. 9 эта зависимость дана для ионов  $N^+$ ,  $N_3^+$  и  $N_2^+$ ,  $N_4^+$  в азоте <sup>106</sup>. При этом указано, какого сорта ионы образуются на выходе дрейфовой области. Как видно из этих рисунков, условие (36) оказывается вполне приемлемым.

Вопрос о составе ионов, образующихся в газах, и о переходах между различными сортами ионов наиболее полно выяснен в случае азота <sup>1, 30, 52, 106-118, 149, 150</sup>, водорода <sup>1, 29, 68, 114, 119-130</sup> и кислорода <sup>103, 131-161</sup>. В молекулярном азоте при обычных условиях образуются ионы <sup>107</sup> N<sup>+</sup>, N<sup>+</sup><sub>2</sub>, N<sup>+</sup><sub>3</sub> и N<sup>+</sup><sub>4</sub>. Наиболее важными реакциями, соответствующими переходу от

одного сорта ионов к другому, считаются 108

N

$$V_2^+ - N_2 \longrightarrow N_4^+, N_4^+ + N_2 \longrightarrow 2N_2 \longrightarrow N_2^+,$$

$$(37a)$$

и 109

$$N^{+} - N_{2} - N_{3}^{+}, \quad N_{3}^{+} - N_{2} - 2N_{2} + N_{2}^{+}.$$
(376)

Реакции (31) соответствуют предположению, что в азоте имеются две независимые пары ионов  $N^+$ ,  $N_3^+$  и  $N_2^+$ ,  $N_1^+$ , так что химическая реакция иона



Рис. 9. Скорость дрейфа нонов азота в азоте 106.

с молекулой азота с персходом от одной пары ионов к другой маловероятна, так как требует разрыва связи у молекулы N2 и энергетически невыгодна. Действительно, связь между ионами внутри каждой пары весьма суще-

ственна, однако пренебрежение переходами между парами не оправдано. Анализ экспериментальных результатов показывает. что общепринятая точка зрения о механизме реакций между парами (37) оказывается несостоятельной. На рис. 10 дается относительная плотность потока ионов азота, выходящего из камеры дрейфа, в зависимости от плотности азота. Если бы сложные ионы (N<sub>3</sub><sup>+</sup>, N<sub>4</sub><sup>+</sup>) образовывались при двухчастичном столкновении простого



Рис. 10. Относительная интенсивность потока нонов в азоте <sup>30</sup>.

иона  $(N^+, N_2^+)$  с молекулой азота, как это предполагается в (31), относительный выход ионов не зависел бы от плотности газа при постоянных температуре газа и напряженности электрического поля. Кроме того, если бы переход между ионами разных пар был маловероятен, суммарный поток ионов  $N_2^+, N_4^+$  (пунктирная линия на рис. 10), а также  $N^+, N_3^-$  не изменялся бы с изменением плотности газа. Анализ рис. 10 показывает, что сложные ионы  $(N_3^+, N_4^+)$  образуются в результате тройных столкновений простых ионов  $(N^+, N_2^+)$  и молекул азота, причем между парами ионов N<sup>+</sup>, N<sub>3</sub><sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>, N<sub>4</sub><sup>+</sup> имеются переходы. Переход между ионами N<sub>2</sub><sup>+</sup> и N<sub>3</sub><sup>-</sup> наблюдался в работе <sup>110</sup>, а между ионами N<sup>+</sup> и N<sub>2</sub><sup>+</sup>, которые определяют состав ионов в азоте при высоких температурах, — в работе <sup>150</sup>.

Из анализа рис. 9 можно получить, что связь ионов  $N_2^+$  и  $N_3^+$ в наибольшей степени ответственна за переходы между данными парами ионов.

В молекулярном водороде могут существовать медленные ионы  $H^+$ ,  $H_3^+$ ,  $H_5^+$ <sup>29</sup>. Молекулярный ион  $H_2^+$  легко вступает в реакцию  $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H + 1,17$  эв, и поэтому не наблюдается в молекулярном водороде.



Рис. 11. Скорость дрейфа ионов азота в азоте ири разных температурах.

Ион  $H_3^+$  образуется из иона  $H^+$ , а ион  $II_5^+$  — из иона  $H_3^+$ , видимо, в результате тройных столкновений с молекулами водорода. При этом при комнатной температуре частота обмена между ионами  $H_3^+$  и  $H_5^+$ выше, чем между ионами  $H^+$  и  $H_3^+$ .

В молекулярном кислороде устойчивыми положительными ионами являются  $O^+$ ,  $O_2^+$ ,  $O_3^+$  <sup>108</sup>, <sup>151-154</sup>, а также ион  $O_4^+$ , энергия диссоциации которого составляет 0,2 зе <sup>155</sup>. В отличие от случаев водорода и азота, в кислороде образуется устойчивый отрицательный ион  $O_2^-$  <sup>156-161</sup>. При низких температурах газа в молекулярном кислороде наблюдается также отрица-

тельный ион  $O_4^-$ , энергия диссоциации которого составляет  $0.06 \pm 0.02$  эв <sup>161</sup>.

При выполнении условия (36) измерение подвижности, отнесенной к данному сорту ионов на выходе, не имеет смысла. Подвижность ионов в этом случае зависит от соотношения между числом ионов каждого сорта, образующихся в газе, а следовательно, зависит от плотности газа. При нарушении условия (36) измеренная подвижность связана также со способом создания первичных ионов. Неучет перечисленных фактов приводит к противоречивым сведениям о подвижности ионов в газе, ибо при нахождении подвижности в этом случае пренебрегается ее связью с плотностью газа. Так, Синнот <sup>128</sup> для подвижности ионов гелия в гелии получает результат, близкий к результату Бионди и Чанина, в то время как подвижности ионов водорода в водороде, полученные на тех же приборах 1<sup>26, 128</sup>, заметно расходятся.

Состав ионов, образующихся в газах, отвечает тем закономерностям. которые были разобраны в предыдущей главе. Именно, сложные ионы имеют большую энергию связи по сравнению с простыми ионами и преобладают при малых температурах, малых напряженностях электрического поля и больших плотностях гэза. Наглядное подтверждение этой закономерности можно видеть из рис. 11, на котором приводится зависимость подвижности ионов азота в азоте от напряженности поля при разных температурах <sup>111, 112</sup>. Видно, что при малых напряженностях поля нодвижность отвечает одному сорту ионов, при больших — другому, причем переход от сложных нонов к простым происходит при тем меньших напряженностях поля, чем выше температура газа.

Если в газе существует примесь частиц с малой энергией связи электрона, так что реакция понов газа с молекулами примеси энергетически выгодна, состав находящихся в газе ионов может существенно измениться. Это требует высокой чистоты газа в случае измерения подвижности собственных ионов в газе с большим потенциалом ионизации. Вместе с тем описанное свойство может быть ислользовано как способ создания ионов примеси для нахождения подвижности этих ионов в газе, состоящем из молекул с высоким потенциалом ионизации <sup>1</sup>.

### ЦПТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- A. Tyndall, The mobility of positive ions in gases, London-N.Y., 1938.
   F. Месси, Е. Вархон, Электронине и ионшые столкновения, М., 111, 1958.
   A. Dalgarno, M. R. C. МсБоweil, A. Williams, Phil. Trans. A250, 411 (1958).
- 4. Л. Dalgarno, Phil. Trans. **A250**, 428 (1958). 5. Л. Dalgarno, Всб. «Атомные и молекулярные процессы», М., «Мир», 1964, стр. 557.
- 6. L. B. L o e b, Basic processes in gaseons electronics, Berkeley, 1955.
- 7. Л. Л. и с. и, раз рессись и дазеона систонка, пексеру, 1899. 7. Л. Л. и д. и у. Е. М. Л. и ф. ш. и., Механика сплонных сред, М., Гостех-издат, 1953, стр. 281. 8. J. A. II ornbeck, G. H. Wannier, Phys. Rev. 82, 458 (1951).
- 9. Л. А. С е н а, Столкновения электронов и ионов с атомами газа, Л. М., Гостехиздат, 1948. 10. E. W. M c D a n i e l, Collision phenomena in ionized gases, N.Y., 1964.
- 11. M. A. B i o n d i, Adv. in electr. and electr. phys. 18, 67 (1963).

- 12. Т. Кіһага, Rev. Mod. Phys. 25, 944 (1953). 13. С. Н. Wannier, Bell. Syst. Tech. Journ. 32, 170 (1953). 14. С. Чепмен, Т. Каулинг, Математическая теория неоднородных газов. M., 11JI, 1960.

- М., П.1, 1960. 15. Б. М. Смярнов, ЖТФ **36**, 1864 (1966). 16. М. J. Druyvesteyn, Physica **10**, 61 (1930). 17. Р. М. Morse, W. P. Allis, E. P. Lamar, Phys. Rev. **48**, 412 (1935). 18. Б. П. Давыдов, ЖЭТФ **7**, 1069 (1937). 19. W. P. Allis, J. Allen, Phys. Rev. **52**, 703 (1937). 20. W. P. Allis, Hand. d. Phys. **21**, 383 (1956). 21. E. A. Mason, H. W. Schamp, Ann. of Phys. **4**, 233 (1958). 22. C. H. Wannier Phys. Rev. **82**, 567 (1951).

- E. A. Mason, H. W. Schamp, Ann. of Phys. 4, 233 (1958).
   G. H. Wannier, Phys. Rev. 82, 567 (1951).
   G. H. Wannier, Phys. Rev. 87, 795 (1952).
   B. M. Chaphob, JAH CCCP 168, 322 (1966).
   A. M. Tyudall, C. F. Powell, Proc. Roy. Soc. A136, 145 (1932).
   J. A. Hornbeck, Phys. Rev. 83, 374 (1951).
   R. N. Varney, Phys. Rev. 88, 362 (1952).
   M. A. Biondi, L. M. Chauin, Phys. Rev. 94, 910 (1954).
   Sanora, Shonk, C. Dhys. Rev. 200, 240 (1965).

- 29. M. Saporoschenko, Phys. Rev. 139A, 349 (1965).

- 30. М. S а рогозсће в ко, Рруз. Rev. 139А, 352 (1965).
   31. М. А. Віоп di, S. С. Вгоми, Рруз. Rev. 75, 1700 (1949).
   32. С. Браун, Этементарные процессы в илазме газового разряда, М., ИЛ, 1961. 32 C. E p a y R, Этементарные процессы в илазме газового разряда, иг., на стр. 90
  33. A. V. P h e l p s, S. C. B r o w n, Phys. Rev. 86, 102 (1952).
  34. P. L ange v t n, Ann. Chem. Phys. 8, 245 (1905).
  35. H. R. H asse, Phil. Mag. 1, 139 (1926).
  36. E. W. R o t h e, R. B. B e r n s t e i n, J. Chem. Phys. 31, 1619 (1959).
  37. A. D a l g a r n o, Adv. Phys. 11, 281 (1962).
  38. A. D a l g a r n o, A. E. K i n g s t o n, Proc. Phys. Soc. 73, 455 (1959).
  39. A. D a l g a r n o, D. P a r k i n s o n, Proc. Roy. Soc. A250, 422 (1959).
  40. G. F. C h a m h o r l a i n I. C. Z o r n. Bull Am. Phys. Soc. 7, 70 (1965).

- 39. A. Dalgarno, D. Parkinson, Proc. Roy. Soc. A250, 422 (1939).
  40. G. F. Chamberlain, J. C. Zorn, Bull. Am. Phys. Soc. 7, 70 (1962), Phys. Rev. 129, 677 (1964).
  41. A. Salop, E. Polach, B. Bederson, Phys. Rev. 124, 1431 (1964).
  42. H. Scheffers, J. Stark, Zs. f. Rhys. 35, 625 (1934).
  43. E. Fues, Zs. f. Phys. 82, 536 (1933).
  44. R. A. Alpher, D. White, Phys. Fluids 2, 1953 (1959).
  45. P. L. Altick, J. Chem. Phys. 40, 238 (1964).

- 46. H. Scheffers, Zs. Phys. 132, 195 (1952)
- 47. H. D. Cohen, Bul. Amer. Phys. Soc. 9, 624 (1964).

- 47. II. D. Cohen, Bull. Amer. Phys. Soc. 9, 624 (1964).
  48. M. Yoshimine, Phys. Rev. 135A, 612 (1964).
  49. H. P. Kelly, H. S. Taylor, J. Chem. Phys. 40, 1478 (1964).
  50. A. Dalgarno, J. M. McNamee, J. Chem. Phys. 35, 1517 (1961).
  51. Landölt-Bernstein Physikalische-Chemische Tabllen. Springer Verlag, Berlin, 1970.
- 1951, T. 1, H. 1. 52. J. H. Mitchell, K. E. W. Ridler, Proc. Roy. Soc. A146, 911 (1934). 53. R. W. Crompton, M. T. Elford, Proc. Phys. Soc. 74, 497 (1964). 54. R. A. Young, C. R. Gatz, R. L. Scharpless, C. M. Ablow, Phys. Rev. 138A, 352 (1965).
- 55. E. W. M c D a n i e l, M. R. C. M c D o w e l l, Phys. Rev. 114, 1028 (1959). 56. H. M a r g e n a u, Phil. of Science 8, 603 (1941). 57. R. J. M u n s o n, A. M. T y n d a l l, Proc. Roy. Soc. A177, 187 (1941).

- 58. J. A. Hornbeck, Phys. Rev. 84, 615 (1951).
  59. L. M. Chanin, M. A. Biondi, Phys. Rev. 106, 473 (1957).
  60. M. J. Mulcahy, J. J. Lennon, Proc. Phys. Soc. 80, 626 (1962).
  61. D. E. Kerr, C. S. Level, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 131 (1962).
- 61. D. E. Kerr, C. Š. Level, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 131 (1962).
  62. P. L. Patterson, E. C. Beaty, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 635 (1962).
  63. H. J. Oskam, J. M. Madson, Bull. Amer. Phys. Soc. 7, 636 (1962).
  64. H. J. Oskam, V. R. Mittelstadt, Phys. Rev. 132, 1435 (1963).
  65. F. E. Niles, W. W. Robertson, J. Chem. Phys. 40, 2909 (1964).
  66. E. C. Beaty, P. L. Patterson, Phys. Rev. 137A, 346 (1965).
  67. G. E. Courville, M. A. Biondi, J. Chem. Phys. 37, 616 (1962).
  68. G. Jaeger, W. Otto, Zs. f. Phys. 169, 517 (1962).
  69. R. Meyerott, Phys. Rev. 70, 671 (1946).
  70. A. M. Tyndall, A. F. Pearce, Proc. Roy. Soc. A149, 426 (1935).
  71. A. F. Pearce, Proc. Roy. Soc. A175, 490 (1936).
  72. K. Hoselitz, Proc. Roy. Soc. A177, 200 (1941).
  73. О. Е. Фирсов, ЖЭТФ 21, 1001 (1951).
  74. Ю. Н. Демков, Записки ЛГУ, сер. физич., 146, 74 (1952).

- 74. Ю. Н. Демков, Записки ЛГУ, сер. физич., 146, 74 (1952). 75. Т. Holstein, J. Phys. Chem. 56, 832 (1952). 76. Б. М. Смирнов, Теплофизика высоких температур 4. 429 (1966).
- 77. Б. М. Смирнов, ДАН СССР 157, 325 (1964).
- 78. Ю. П. Мордвинов, Б. М. Смирнов, ЖЭТФ 48, 133 (1965). 79. Е. С. Beaty, Phys. Rev. 104, 17 (1956).

- B. C. Beatty, Flys. Rev. 104, 17 (1990).
   E. C. Beatty, Proc. 5 Conf. on Ioniz. Phen. in Gases, Amsterdam, 1962, т. 1, стр. 183.
   C. L. Chen, Phys. Rev. 131, 2550 (1963).
   E. C. Beaty, P. L. Patterson, Proc. 6 Conf. of Ioniz. Phen. in Gases, Paris, 1963, т. 1, стр. 289.
- 83. F. R. Kovar, R. N. Varney, Proc. 6 Conf. of Ioniz. Phen. in Gases, Paris, 1963, r. 1, crp. 311.
  84. F. R. Kovar, Phys. Rev. 133A, 681 (1964).
  85. G. Mierdel, Zs. Phys. 121, 574 (1943).
  86. M. A. Biondi, Phys. Rev. 90, 730 (1953).
  87. C. L. Chen, M. Bacther, Phys. Rev. 19, 730 (1953).

- oo, m. A. BIOHULI, Phys. Rev. 90, (300 (1955).
  87. C. L. Chen, M. Raether, Phys. Rev. 128, 2679 (1962).
  88. Y. Lee, B. H. Mahan, J. Chem. Phys. 42, 2893 (1965).
  89. D. F. Mayer, Proc. Roy. Soc. A241, 93 (1953).
  90. H. S. W. Massey, C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. A144, 188 (1934).
  91. N. Lynn, B. L. Moiseiwitsch, Proc. Phys. Soc. A70, 574 (1957).
  92. A. F. Ferguson, B. L. Moiseiwitsch, Proc. Phys. Soc. 74, 457 (1959).
  93. T. Holstein, Phys. Rev. 82, 567 (1951).

- 92. А. F. Ferguson, B. L. Molselwitsch, Proc. Phys. Soc. 74, 457 (1959).
  93. T. Holstein, Phys. Rev. 82, 567 (1951).
  94. A. Dalgarno, M. R. C. Mc Dowell, Proc. Phys. Soc. A69, 615 (1956).
  95. C. Hering, Revs. Mod. Phys. 34, 631 (1962).
  96. Б. М. Смирнов, ЖЭТФ 46, 1017 (1964).
  97. Ю. П. Мордвинов, Б. М. Смирнов, Теплофизика высоких температур. 5, вып. 2 (1967).
  98. L. A. Норгь 6. с. К. Р. Модраг, Phys. Rev. 84, 621 (1951).

- 98. J. A. Hornbeck, J. P. Molnar, Phys. Rev. 84, 621 (1951). 99. L. M. Chanin, M. Steen, Phys. Rev. 132, 2554 (1963). 100. R. J. Munson, A. M. Tyndall, K. Hoselitz, Proc. Roy. Soc. A172, 28 (1939). 101. R. J. Munson, K. Hoselitz, Proc. Roy. Soc. A172, 43 (1939).
- 102. R. J. Munson, Proc. Roy. Soc. A172. 51 (1939).

- 102. R. J. Marson, 196, 199, 500, A12, 1153, 1153, 1153, 103, S. Bloom, H. Margenau, Phys. Rev. 85, 670 (1952).
  104. A. Blank, Journ. Phys. 7, 825 (1908).
  105. H. G. David, R. J. Munson, Proc. Roy. Soc. A177, 192 (1941).
  106. D. W. Martin, W. S. Barnes, G. E. Keller, D. S. Harmer, E. W. McDaniel, Proc. 6 Conf. on Ioniz. Phen. in Gases, Paris, 1963, т. 1, 2007. стр. 295.

- 107. M. Saporoschenko, Phys. Rev. 111, 1550 (1958). 108. R. N. Varney, Phys. Rev. 89, 708 (1953).

- 108. R. N. Varney, Phys. Rev. 89, 708 (1953).
  109. K. B. McAfee, B. Edelson, Proc. 6 Conf. on Ioniz. Phen. in Gases, Paris, 1963, r. 1, crp. 299.
  110. Woo-Shien-Bian, J. Chem. Phys. 42, 1261 (1965).
  111. R. N. Varney, Phys. Rev. 89, 708 (1953).
  112. F. R. Kovar, E. C. Beaty, R. N. Varney, Phys. Rev. 107, 1490 (1957).
  113. J. K. Vogel, Zs. Phys. 148, 355 (1957).
  114. L. Frommhold, Zs. Phys. 160, 554 (1960).
  115. R. N. Varney, J. Chem. Phys. 31, 1314 (1959).
  116. P. G. Davies, J. Dutton, F. Llewellyn-Jones, Proc. 5 Conf. on Ioniz. Phen. in Gases, Amsterdam, 1962, r. H, crp. 1326.
  117. J. A. Dahlquist, J. Chem. Phys. 39, 1203 (1963).
  118. R. N. Varney, J. A. Dahlquist, Proc. 6 Conf. on Ioniz. Phen. in Gases, Paris, 1963, r. 1, crp. 309.
  119. W. H. Bennet, Phys. Rev. 58, 992 (1940).
  120. E. J. Lauer, J. Appl. Phys. 23, 300 (1952).
  121. K. B. Person, S. C. Brown, Phys. Rev. 100, 729 (1955).

- 121. K. B. Person, S. C. Brown, Phys. Rev. 100, 729 (1955).

- 121. D. J. Rose, J. Appl. Phys. 31, 643 (1960).
  123. R. N. Varney, Phys. Rev. Letts 5, 559 (1960).
  124. E. A. Mason, J. T. Vanderslice, Phys. Rev. 114, 497 (1959).
  125. W. S. Barnes, D. W. Martin, E. W. McDaniel, Phys. Rev. Letts 6. 110 (1961).
- 126. L. M. Chanin, Phys. Rev. 123, 526 (1961). 127. P. H. Dawson, A. W. Tickner, J. Chem. Phys. 37, 672 (1962).
- 128. G. Sinnot, Phys. Rev. **136**, A370 (1964). 129. F. Kurschner, Zs. Naturforsch. **18a**, 879 (1963).
- 130. M. Saporoschenko, J. Chem. Phys. 42, 2760 (1965). 131. R. Hackam, Brit. J. Appl. Phys. 17, 197 (1966).

- 132. P. Dandurand, R. B. Holt, Phys. Rev. 82, 278 (1951).
  133. Y. Lee, B. H. Mahan, J. Chem. Phys. 43, 2016 (1965).
  134. J. M. Madson, H. J. Oskam, L. M. Chanin, Phys. Rev. Letts 15, 1018 (1965)
- 135. Е.С. Beaty, J.C. Brown, A. Dalgarno, Phys. Rev. Letts 16, 723 (1966). 136. J. J. Thomson, Phil. Mag. 47, 337 (1924). 137. Б. М. Смирнов, ЖЭТФ 51, 1747 (1966).

- 138. A. V. Phelps, S. C. Brown, Phys. Rev. 86, 102 (1952). 139. C. B. Kretschmer, H. L. Petersen, J. Appl. Phys. 34, 3209 (1963).
- 140. E. C. B e a t y, P. L. P a t t e r s o n, Proc. 6 Conf. on Ioniz. Phen. in Gases, Paris, 1963, T. 1, crp. 289.
- 141. H. J. Oskam, V. R. Mittelstadt, Phys. Rev. 132, 1435 (1963).
  142. R. Hackam, J. J. Lennon, Proc. Phys. Soc. 84, 133 (1963).
  143. F. E. Niles, W. W. Robertson, J. Chem. Phys. 40, 3568 (1964).
  144. E. C. Beaty, P. L. Patterson, Phys. Rev. 137A, 346 (1965).
  145. D. R. Bates, Phys. Rev. 77, 718 (1950).

- 146. M. A. Biondi, Phys. Rev. 90, 730 (1953).
  147. F. E. Niles, W. W. Robertson, J. Chem. Phys. 43, 1076 (1965).
  148. H. J. Oskam, Philips Res. Rep. 13, 401 (1958).
  149. G. E. Keller, D. W. Martin, E. W. McDaniel, Phys. Rev. 140A, 1535 (1965). (1965).
  150. M. M. Shanin, J. Chem. Phys. 43, 1798 (1965).
  151. E. Schulz - Du Bois, Zs. Phys. 145, 269 (1956).
  152. D. S. Burch, R. Geballe, Phys. Rev. 106, 183 (1957).
  153. H. Eiber, Zs. Angew. Phys. 15, 403 (1963).
  154. M. H. Mentzoni, Phys. Rev. 134A, 80 (1964).
  155. J. Yang, D. C. Conway, J. Chem. Phys. 40, 1729 (1964).
  156. A. V. Phelps, J. L. Pack, Phys. Rev. Letts 6, 111 (1961).
  157. J. L. Pack, A. V. Phelps, Bul. Am. Phys. Soc. 7, 131 (1962).
  158. L. M. Chanin, A. V. Phelps, M. A. Biondi, Phys. Rev. 128, 219 (1962).
  159. J. A. Rees, Austral. J. Phys. 18, 41 (1965).
  160. E. C. Beaty, L. M. Branscomb, P. L. Patterson, Bul Am. Phys.

- 160. E. C. Beaty, L. M. Branscomb, P. L. Patterson, Bul. Am. Phys. Soc. 7, 131 (1962).
  161. R. E. Voshall, J. L. Pack, A. V. Phelps, J. Chem. Phys. 43, 1990 (1965).