

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

548.0:538+546.29

КРИСТАЛЛЫ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ С ПРИМЕСЯМИ**Б. М. Смирнов****СОДЕРЖАНИЕ**

Введение	331
1. Структура кристаллов инертных газов с примесями	332
2. Диффузия внедренных частиц в газовом кристалле	335
3. Экспериментальное исследование примесных частиц в газовом кристалле	341
4. Долгоживущие газовые кристаллы с внедренными частицами	344
Заключение	347
Цитированная литература	347

ВВЕДЕНИЕ

В данной статье мы будем рассматривать кристаллы, основу которых составляют атомы инертного газа или простые молекулы (типа N_2 , H_2). Связь между атомами или молекулами в таком кристалле осуществляется за счет слабых ван-дер-ваальсовых сил притяжения. Поэтому энергия притяжения между соседними частицами кристалла невелика и они существуют только при низких температурах. С другой стороны, расстояния между соседними частицами превышают их размеры. По этой причине рассматриваемый кристалл (который мы будем называть газовым кристаллом) является наиболее рыхлым твердым веществом и оказывается наиболее подходящим «наполнителем» при исследовании различных систем и процессов, которые в газовой среде трудно осуществить.

В последние годы получило широкое распространение исследование свойств радикалов и промежуточных соединений, находящихся в матрице (например, обзоры и монографии¹⁻⁶). Будучи замороженными в матрице, эти радикалы и соединения обладают большими временами жизни. Кроме того, в матрице можно создать относительно высокие плотности радикалов, что также делает этот способ исследования промежуточных соединений очень удобным. При этом матрица не должна сильно изменять свойства внедренных в нее частиц. Такое требование предопределяет выбор в качестве наиболее подходящей матрицы газовый кристалл, который и используется как наполнитель в указанных исследованиях.

Наряду с исследованием параметров радикалов и соединений в матрице, основанном на изучении их спектров поглощения в оптической и инфракрасной области спектра, комбинационного рассеяния и электронного парамагнитного резонанса, широкое распространение получило использование матрицы для осуществления химических реакций. Хотя матрица в виде газового кристалла слабо влияет на параметры образующихся соединений, ее присутствие сильно отражается на кинетике протекающих процессов. Именно, низкие температуры матрицы, а также большое число упругих столкновений внедренных частиц с атомами или молекулами матрицы приводят к стабилизации промежуточных соединений. Тем самым с помощью матрицы могут быть получены слабо связанные соединения, а также метастабильные соединения, образование которых в газовой фазе затруднено. Поэтому матрица в некотором смысле может быть использована как индикатор, позволяющий понять, может ли искомое соединение существовать. По этой причине многие химические соединения были синтезированы только в матрице. Все сказанное относится только к химическим простым соединениям.

Рассматриваемый метастабильный кристалл, состоящий из кристалла инертного (или молекулярного) газа с внедренными в него атомами или радикалами, может иметь и самостоятельное значение. В частности, кристалл инертного газа может быть исполь-

зован для хранения внутри него атомов галогенов или других окислителей. Кроме того, для различных прикладных целей могут оказаться существенными оптические или магнитные свойства замороженных в матрицу атомов или радикалов. Если инородными частицами являются положительные или отрицательные ионы, то мы имеем плазму, замороженную в матрицу, так что физический и практический интерес могут представлять электромагнитные и электрические свойства такой системы. Существенно, что, хотя такие системы являются метастабильными, их время жизни при низких температурах (порядка десятков градусов) может оказаться весьма большим и при этих температурах они могут рассматриваться как устойчивые системы.

Данные системы, состоящие из газового кристалла и находящихся внутри него инородных атомов, радикалов, молекул, могут быть разделены на два класса. В первом случае размер инородной частицы и параметры ее взаимодействия с атомами или молекулами кристалла могут сильно отличаться от соответствующих параметров, отвечающих двум частицам газового кристалла. Тогда структура кристаллической решетки в области нахождения инородной частицы будет сильно искажаться и это искажение будет перемещаться вместе с движением инородной частицы. Другая ситуация возникает, если параметры взаимодействия инородной частицы с атомными частицами кристалла будут близки к параметрам взаимодействия между самими атомами кристалла. Тогда инородная частица займет место в узле кристаллической решетки и ее переходы в соседние узлы будут происходить крайне редко. В таком кристалле можно держать инородные атомы или радикалы весьма долго. Проведенные экспериментальные исследования газовых кристаллов с внедренными частицами относятся в основном к кристаллам первого типа. Метастабильный кристалл второго типа может представить особый интерес, ибо его время жизни может быть очень большим, так что он является при низкой температуре практически устойчивой системой. Это открывает новые возможности использования таких объектов.

В данном обзоре представлены результаты исследований газового кристалла с внедренными частицами, проведен анализ свойств таких систем, что дает возможность оценить наиболее перспективные направления в данной области.

1. СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ С ПРИМЕСЯМИ

Особенность газовых кристаллов состоит в том, что потенциал взаимодействия между соседними атомными частицами мал по сравнению с характерными электронными энергиями и резко падает с увеличением расстояния между ними. По этой причине основные свойства газового кристалла определяются параметрами парного взаимодействия ближайших частиц. Далее мы кратко остановимся на проблеме парного взаимодействия атомных частиц в интересной для газовых кристаллов области параметров взаимодействия.

Имеется достаточно большая информация по потенциалам взаимодействия двух атомных частиц в области расстояний, где эти частицы могут образовывать связь. Наиболее точным современным методом нахождения этой величины является обработка дифференциальных сечений столкновения частиц. Менее точные значения потенциала парного взаимодействия могут быть получены из интегральных характеристик этой величины¹ — измеренных полных сечений соударения частиц, кинетических коэффициентов переноса (коэффициентов диффузии, теплопроводности, вязкости), вириальных коэффициентов и т. д.

При больших расстояниях между атомными частицами, где потенциал взаимодействия между ними мал по сравнению с характерными электронными энергиями, он может быть определен на основании асимптотической теории взаимодействия атомных частиц и составляет в случае взаимодействия атомов²

$$U = -\frac{C}{R^6} + BR^{\alpha}e^{-R/\beta}, \quad (1)$$

здесь R — расстояние между ядрами, первое слагаемое отвечает ван-дер-ваальсову притяжению атомов на далеких расстояниях, второе слагаемое описывает обменное взаимодействие между атомами, связанное с перекрыванием их электронных оболочек. В случае, когда электронная оболочка одного из взаимодействующих атомов замкнута, обменное взаимодействие соответствует отталкиванию атомов. Выражение (1) для потенциала взаимодействия атомов является асимптотически точным в пределе больших расстояний между ядрами.

Далее, при нахождении параметров метастабильных газовых кристаллов мы будем опираться на асимптотическую теорию взаимодействия атомных частиц, ибо она может быть использована для произвольной взаимодействующей пары, где эксперимент отсутствует, и тем самым позволяет получить значительно большую информацию о потенциалах взаимодействия по сравнению с экспериментом. При этом отметим, что точность результатов асимптотической теории ниже, чем данных, получаемых при измерении дифференциальных сечений рассеяния частиц, но не ниже, чем точность

других экспериментальных методов. Важным достоинством асимптотической теории является возможность оценить точность получаемых результатов. В дальнейшем для простоты мы ограничимся метастабильными кристаллами, в состав которых входят только атомы (а основой их являются атомы благородных газов), ибо в этом случае потенциал парного взаимодействия имеет наиболее простой вид (1) и может быть найден более точно.

Таблица I

Параметры потенциалов парного взаимодействия атомов
и параметры газового кристалла

Партнеры	C , а.е.*	B , а.е.	α , а.е.	β , а.е.	D , 10 ⁻³ эв	r_m , Å	$\delta\alpha$, 0,01 Å	$\Delta D/D_1$	$(\hbar^2/MU'')^{1/4}$, 0,01 Å
Ne—H	5,7	2,1	2,15	2,26	0,85	3,6	6	1,4	99
Ne—O	13	1,8	2,15	2,26	5,4	2,9	3	0,01	31
Ne—F	9,1	3,4	1,94	2,39	4,1	2,9	3	0,01	30
Ne—Ne	6,6	5,1	1,78	2,52	3,8	2,8	—	—	30
Ne—Mg	43	0,83	2,76	2,01	7,2	3,4	18	0,23	28
Ne—Al	44	0,28	3,08	1,92	6,8	3,2	8	0,09	31
Ar—H	20	2,5	2,38	2,08	1,7	4,0	3	0,57	71
Ar—O	42	2,1	2,38	2,08	8,8	3,2	6	0,07	28
Ar—F	28	4,1	2,17	2,21	6,7	3,2	6	0,08	28
Ar—Cl	88	4,9	2,42	2,05	12	3,4	1	0,001	21
Ar—Ar	66	7,6	2,25	2,15	12	3,4	—	—	21
Ar—Ca	250	0,54	3,27	1,75	16	3,9	11	0,14	23
Ar—Fe	180	1,2	2,94	1,84	16	3,7	8	0,06	20
Ar—Ni	160	1,2	2,98	1,82	10	4,0	12	0,30	22
Kr—H	29	2,2	2,48	2,01	2,0	4,0	2	0,29	82
Kr—O	56	1,9	2,48	2,01	9,2	3,4	4	0,05	29
Kr—Cu	160	0,9	3,06	1,77	6,6	4,4	9	0,64	24
Kr—Br	160	4,8	2,60	1,95	13	3,9	8	0,10	18
Kr—Kr	130	6,1	2,45	2,03	17	3,6	—	—	16
Kr—Sr	430	0,37	3,46	1,66	14	3,8	5	0,03	19
Xe—Li	410	0,28	3,66	1,57	6,2	5,2	10	1,9	47
Xe—Ag	260	0,58	3,21	1,69	10	4,2	7	0,28	19
Xe—Cd	320	1,1	3,01	1,76	26	3,7	0	0	16
Xe—J	290	1,6	2,85	1,82	39	3,3	13	0,08	14
Xe—Xe	260	3,8	2,71	1,89	24	3,7	—	—	14
Xe—Ba	740	0,22	3,71	1,56	28	4,0	3	0,02	19
Xe—Hg	220	1,4	2,85	1,82	22	3,6	3	0,01	13

*) А.е. — атомные единицы.

В табл. I представлены параметры потенциала взаимодействия атомов (1) для типичных пар, которые могут составить основу рассматриваемых здесь метастабильных кристаллов. Эти параметры выражены в атомных единицах (а.е.) и взяты из ⁹ или рассчитаны на основе методов, представленных в ⁹. В табл. I также приводятся значения минимума потенциала парного взаимодействия атомов $U(r_m) = -D$ и расстояния между ядрами r_m , при котором достигается минимум. Точность определения этих величин ограничивается неопределенностью атомных параметров, входящих в выражение для потенциала обменного взаимодействия, а также точностью используемых приближений, и составляет 20—30% в случае взаимодействия двух атомов инертного газа

и примерно 100% в случае взаимодействия атома инертного газа с атомом другого сорта. Поэтому многие из полученных далее результатов носят оценочный характер. Поскольку, далее, нас будут интересовать качественные результаты, мы не используем экспериментальную информацию по потенциалам парного взаимодействия атомов. Полученные наиболее точным методом — по измерению дифференциального или полного сечения рассеяния атомов при малых энергиях — параметры потенциала взаимодействия двух атомов инертных газов¹⁰⁻²⁷, атома инертного газа и атома водорода²⁸⁻³⁰ и кислорода³¹ согласуются с данными табл. I в пределах указанной точности.

Структура газового кристалла отвечает случаю наиболее плотной упаковки, так что газовый кристалл с парным взаимодействием ближайших атомов является кубическим гранецентрированным*). Расстояние между соседними атомами в рассматриваемом кристалле практически совпадает с расстоянием между двумя атомами r_m , отвечающим минимуму потенциала парного взаимодействия. Если в узел решетки инертного газа ввести примесный атом, то расстояние от него до ближайших соседей будет несколько отличаться от расстояния между соседними атомами инертного газа, ибо равновесное расстояние между примесным атомом и атомом инертного газа r_{1m} отличается от соответствующей величины r_m для двух атомов инертного газа. Определим расстояние a_1 от примесного атома до ближайших атомов инертного газа в кристаллической решетке инертного газа, учитывая только эффекты ближнего порядка и считая, что эта величина мало отличается от расстояния a между двумя соседними атомами инертного газа в этой решетке. Будем для определенности считать, что $r_{1m} > r_m$, т. е. $a_1 > a$ ($a \approx r_m$). Давайте заменим атом инертного газа в узле кристаллической решетки инертного газа примесным атомом. Тогда расстояние до ближайших соседей увеличивается до a_1 , расстояние между двумя соседними атомами инертного газа, являющимися ближайшими соседями друг к другу, также увеличивается до a_1 и будет отличаться от равновесного расстояния в кристалле $a \approx r_m$. Примем во внимание этот эффект и определим оптимальное расстояние от примесного атома до ближайших соседей из условия минимума полного потенциала взаимодействия атомов. Каждый из ближайших соседей примесного атома имеет четырех ближайших соседей из числа ближайших соседей примесного атома. Поэтому, изменив расстояние от примесного атома до 12 ближайших соседей, мы изменили и 24 расстояния между ближайшими соседями. Учитывая, что мы находимся вблизи минимумов обоих потенциалов взаимодействия, определим равновесное расстояние a_1 от примесного атома до атома инертного газа из условия минимума потенциала

$$12 \frac{(r_{1m} - a_1)^2}{2} U_1'' + 24 \frac{(a_1 - a)^2}{2} U'',$$

где U — потенциал взаимодействия двух атомов инертного газа, U_1 — потенциал взаимодействия примесного атома и атома инертного газа. Это дает

$$a_1 - a = \frac{r_{1m} - r_m}{1 + (2U''/U_1'')}. \quad (2)$$

При этом мы не учли искажение решетки вдали от примесного атома, так что формула (2) дает верхнюю границу для изменения расстояния до ближайшего соседа $\delta a = |a_1 - a|$ после замены атома инертного газа примесным атомом. Значения величины δa , обусловленные характером взаимодействия примесного атома с атомами инертного газа, приведены в табл. I.

Согласно приведенным выше соотношениям изменение потенциала взаимодействия примесного атома с ближайшим атомом инертного газа по сравнению с минимумом потенциала парного взаимодействия примесного атома и атома инертного газа составляет

$$\Delta D = \frac{(r_{1m} - a_1)^2}{2} U_1'' = \frac{2(r_{1m} - a)^2 U_1'' (U'')^2}{(U_1'' + 2U'')^2}.$$

Эта формула справедлива в случае $\Delta D \ll D_1$ (D_1 — глубина ямы для потенциала взаимодействия примесного атома и атома инертного газа; значения этой величины приведены в табл. I). В табл. I дается полученное с помощью этой формулы отношение $\Delta D/D_1$. Степень выполнения критерия $\Delta D \ll D_1$, определяющего справедливость этой формулы, свидетельствует о степени влияния примесного атома на окружающую решетку. Объектом настоящего исследования являются случаи, когда такое влияние минимально.

Практически можно считать, что если изменение расстояния до ближайших соседей после замены атома инертного газа примесным атомом в узле кристаллической решетки мало или сравнимо с амплитудой колебания примесного атома, то параметры

*) Мы не делаем различия между кубической гранецентрированной решеткой и гексагональной решеткой плотной упаковки: для обеих структур у каждой частицы имеется 12 ближайших соседей.

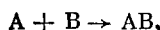
решетки при такой замене не изменяются. В табл. I приведены значения величины $(\hbar^2/MU'')^{1/4}$ (M — масса ядра примесного атома, U' — потенциал взаимодействия), которая порядка амплитуды нулевых колебаний ядра примесного атома. Как видно, для большинства приведенных примеров можно считать, что введение рассматриваемых примесных атомов в узлы кристаллической решетки инертного газа не изменяет геометрических параметров решетки.

Таким образом, асимптотическая теория взаимодействия атомов на далеких расстояниях позволяет нам определить параметры метастабильных газовых кристаллов. Метастабильные газовые кристаллы, наиболее устойчивые относительно перемещений внедренных атомов, содержат их в узлах кристаллической решетки. Тем самым асимптотическая теория взаимодействия атомов позволяет выделить наиболее устойчивые метастабильные газовые кристаллы.

2. ДИФфуЗИЯ ВНЕДРЕННЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗОВОМ КРИСТАЛЛЕ

Важным параметром метастабильного газового кристалла является время жизни в нем внедренных частиц. Двигаясь внутри кристаллической решетки газового кристалла и встречаясь друг с другом, внедренные атомы или радикалы образуют молекулу, а затем, возможно, и отдельную фазу. Такой процесс ведет к распаду рассматриваемого метастабильного состояния.

Свяжем время жизни метастабильного кристалла с параметрами, характеризующими движение внедренных частиц в нем. Пусть его разрушение связано с процессом



где A и B — примесные частицы кристалла. Эти частицы диффундируют внутри кристаллической решетки, и, когда оказываются на расстоянии r_0 друг от друга, вступают в реакцию и образуют новое соединение. Следуя Смолуховскому³², выведем уравнение для плотности частиц сорта A . Уравнение для плотности этих частиц $[A]$ в области, недалекой от выделенной частицы B , имеет вид $D \Delta [A] = 0$ с граничным условием $[A](r_0) = 0$. Здесь $D = D_A + D_B$, а D_A , D_B — коэффициенты диффузии для частиц соответствующего сорта. Решение этого уравнения дает $[A] = N \{1 - (r/r_0)\}$, где r — расстояние от выделенной частицы сорта B , N — плотность частиц сорта A вдали от частицы B . Отсюда находим поток частиц сорта A на пробную частицу B : $j = -D \Delta [A]/dr(r_0) = DN/r_0$. Считая, что средние плотности частиц A и B одинаковы и равны N , получим

$$\frac{dN}{dt} = -4\pi r_0 (D_A + D_B) N^2.$$

Решение этого уравнения дает

$$N = \frac{N_0}{1 + (t/\tau)}, \quad (3a)$$

где

$$\tau = [4\pi r_0 (D_A + D_B) N_0]^{-1} \quad (36)$$

и N_0 — плотность внедренных частиц в начальный момент времени *).

Таким образом, время жизни метастабильного газового кристалла определяется диффузией внедренных атомов или радикалов в нем. Далее мы исследуем характер диффузии примесных частиц в газовом кристалле и оценим величину коэффициента диффузии внедренных частиц для случая, когда они находятся в узлах кристаллической решетки. Коэффициент диффузии может быть оценен по формуле

$$D = D_0 e^{-E_a/T}, \quad (4)$$

где $D_0 \sim a\bar{v}$, a — расстояние между соседними атомами, $\bar{v}$ — характерная скорость атома в кристалле, T — выраженная в энергетических единицах температура, E_a — энергия активации рассматриваемого процесса. Предэкспоненциальный множитель выбран из тех соображений, что если бы взаимное перемещение атомов не было затруднено, то коэффициенты диффузии могли бы оцениваться как в газе, $D \sim \bar{v}\lambda$, где $\bar{v}$ — характерная скорость атома, λ — длина свободного пробега атома, которая в данном случае порядка a . В табл. II приведены значения предэкспоненциального фактора в формуле (4):

$$D_0 \sim a \left(\frac{\hbar^2 U''}{M} \right)^{1/4},$$

где M — масса примесного атома, U'' — потенциал парного взаимодействия для примесного атома с атомом кристалла. Как видно, основной проблемой в данном случае является нахождение энергии активации E_a .

*) Уравнение и его решение отвечают случаю $N_0 r_0^3 \ll 1$.

Таблица II

Диффузия атомов в газовом кристалле

Атом	Кристалл	E_a , 10^{-3} эв, по формуле (7)	D_0 *), 10^{-4} см ² /сек	T_0 , °K
O	Ne	59	3,7	14
F	Ne	51	3,2	14
Mg	Ne ⁺	70	3,1	14
Al	Ne	67	2,4	14
H	Ar	94	28	25
O	Ar	140	4,4	40
F	Ar	120	3,8	34
Cl	Ar	160	2,9	46
Ca	Ar	180	2,7	46
Fe	Ar	180	2,1	46
Ni	Ar	140	2,0	40
H	Kr	130	30	35
O	Kr	170	4,6	48
Cu	Kr	160	1,8	46
Br	Kr	200	1,7	58
Sr	Kr	260	1,5	64
Ag	Xe	230	1,3	68
Cd	Xe	320	1,3	91
J	Xe	400	1,2	91
Ba	Xe	340	0,97	91
Hg	Xe	300	0,83	89

*) Как видно из табл. II, величина предэкспоненциального фактора в формуле (4) по порядку величины составляет $D_0 \sim 10^{-4}$ см²/сек. Более внимательное рассмотрение характера образования вакансий и их движения приводит к зависимости энергии активации от температуры. По этой причине восстановленные из эксперимента значения D_0 находятся в интервале 0,1–10 см²/сек для температур, несколько меньших температуры плавления кристалла 37. Поскольку в рамках нашего рассмотрения такое расхождение величин D_0 отвечает переопределению параметров D_0 , E_a в формуле (4), которое приводит к ошибке, лежащей в пределах рассматриваемой точности, то этим обстоятельством можно пренебречь.

Энергия активации определяется механизмом диффузии (рис. 1). Наиболее эффективный механизм диффузии связан с образованием вакансий внутри кристалла. В этом случае перемещение примесного атома в соседний узел решетки может произойти лишь тогда, когда в этом узле имеется вакансия. Следующее перемещение становится возможным, когда вакансия образуется в одном из соседних узлов решетки. При этом энергия активации равна

$$E_a = E_{\text{вак}} + E_{\text{пер}}, \quad (5)$$

где $E_{\text{вак}}$ — энергия образования вакансии, $E_{\text{пер}}$ — энергия, необходимая для перехода атома в соседний узел решетки, в котором имеется вакансия.

Оценим энергию активации при простейших предположениях. Учитывая взаимодействие только между ближайшими соседями, находим $E_{\text{вак}} = 6D$. Действительно, эта величина представляет собой энергию, которую необходимо затратить, чтобы вакансию с поверхности кристалла загнать внутрь него или атом решетки изнутри кристалла вынуть на поверхность. Этот атом на поверхности кристалла имеет 6 ближайших соседей, внутри — 12, так что энергия образования вакансии внутри кристалла равна шести энергиям связи для двух атомов решетки. Если принять во внимание парное взаимодействие с остальными окружающими атомами, то при форме потенциала

парного взаимодействия

$$U(R) = D \left[-2 \left(\frac{r_m}{R} \right)^6 + \left(\frac{r_m}{R} \right)^{12} \right]$$

(R — расстояние между ядрами) энергия связи атома кристалла с окружающими атомами составит ${}^{36} 16D$. Соответственно энергия, затрачиваемая на образование вакансии внутри кристалла, т. е. на перемещение этой вакансии с поверхности кристалла

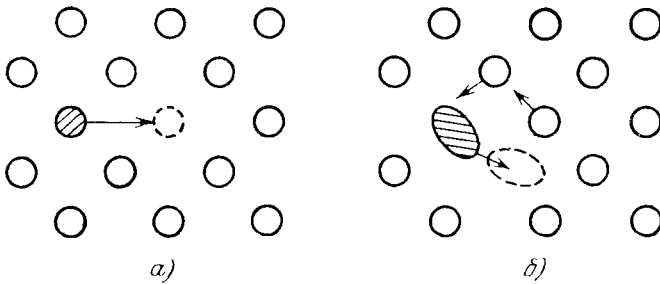


Рис. 1. Два механизма диффузии внедренных частиц в газовом кристалле.

а) Примесная частица по размерам близка к частицам, составляющим кристалл, и занимает узел кристаллической решетки. Ее переход в соседний узел состоит из образования вакансии в этом узле и перескоке частицы в него. б) Размеры примесной частицы не совпадают с размерами частиц кристалла. В окрестности нахождения примесной частицы кристаллическая решетка искажается, и в этой области гораздо легче образуются вакансии. Перемещение вакансий вблизи примесной частицы изменяет форму «полости», занимаемой примесной частицей, и меняет ее местонахождение. Это и характеризует перемещение примесной частицы внутри газового кристалла.

внутри него, равна $8D$. Если же вакансия образуется вблизи примесного атома, находящегося в узле кристаллической решетки, то эта величина составит

$$E_{\text{вак}} = 7D + D_1,$$

где D , D_1 — энергии связи двух атомов решетки и атома решетки с примесным атомом соответственно.

При нахождении $E_{\text{пер}}$ будем сначала считать, что переход атома в соседний свободный узел происходит при неподвижных окружающих атомах кристалла. Энергия, которой должен обладать внедренный атом для перехода в свободный соседний узел, равна разности потенциала взаимодействия рассматриваемого атома с окружающими, когда он находится в узле кристаллической решетки и посередине между ними, и составляет

$$E_{\text{пер}} = 4U_1 \left(a \frac{\sqrt{3}}{2} \right) + 4U_1 \left(a \frac{\sqrt{5}}{2} \right) + 8U_1 \left(a \frac{\sqrt{7}}{2} \right) + 2U_1 \left(\frac{3}{2} a \right) - 11U_1(a) - 2U_1(a\sqrt{2}) - 4U_1(a\sqrt{3}) - U_1(2a); \quad (6)$$

здесь U_1 — потенциал взаимодействия данного атома с окружающими, в аргументе указано расстояние между ядрами, при котором берется потенциал. При получении этого выражения учитывалось только взаимодействие с атомами, являющимися соседними по отношению к одному из узлов перехода пробного атома. Кроме того, здесь, как и далее, ядра рассматриваются как классические частицы, т. е. считалось, что энергия нулевых колебаний мала по сравнению с глубиной потенциала взаимодействия [$\sqrt{\hbar^2 U''/M} \ll D$].

Учитывая оценочный характер используемых расчетов, будем аппроксимировать потенциал парного взаимодействия атомов наиболее употребительной моделью

$$U_1 = -D_1 \left[2 \left(\frac{r_m}{R} \right)^6 - \left(\frac{r_m}{R} \right)^{12} \right],$$

где R — расстояние между ядрами. Используя это выражение в формуле (6), получим $E_{\text{пер}} = 9,2D_1$. Эта величина явно завышена, ибо при перемещении пробного атома соседние атомы несколько сдвинутся со своих мест, что в силу резкой зависимости потенциала взаимодействия от расстояния снизит величину барьера. Чтобы несколько уменьшить ошибку, мы учтем этот эффект только для четырех ближайших соседей перемещаемого атома, которые являются ближайшими соседями и для этого атома, и для

вакансии, а на полпути расстояние от перемещаемого атома до этих неподвижных атомов составляет $\frac{a\sqrt{3}}{2}$. Сдвинем эти атомы решетки, когда перемещаемый атом находится на середине своего пути; при этом мы учтем взаимодействие этих атомов только с ближайшими к ним атомами. Из условия минимума полной энергии взаимодействия найдем оптимальный сдвиг указанных атомов решетки *). Получим окончательно для энергии, необходимой для перемещения внедренного атома в соседний свободный узел решетки, $E_{\text{пер}} = 4,8D_1$. Это дает согласно формуле (5) для энергии активации диффузионного процесса

$$E_a = 7D + 6D_1, \quad (7)$$

где D — энергия диссоциации молекулы, составленной из двух атомов решетки, D_1 представляет собой энергию связи для внедренной частицы и атома решетки. В табл. II приводятся значения энергии активации, отвечающие процессу диффузии ряда атомов в кристаллах инертного газа. Эти величины рассчитаны по формуле (7).

Рассмотренная схема расчета энергии активации для процесса диффузии представлена здесь в силу своей наглядности и простоты. Среди существующих теоретических расчетов энергии активации^{33-35, 37} многие более точно учитывают связь между энергией активации и потенциалом взаимодействия атомов, причем точность определения энергии активации для процесса диффузии обусловлена точностью потенциалов парного взаимодействия атомов в кристалле. При этом во всех расчетах энергия активации для процессов диффузии сравнима с энергией сублимации, составляющей для выбранного вида потенциала взаимодействия атомов³⁶ $8D$. Отметим, что для других механизмов диффузии, не включающих образование вакансий в кристалле, энергия активации для процесса диффузии выше, чем дает формула (7). В частности, в отсутствие вакансий наиболее эффективный механизм диффузии связан с циклической перестановкой трех атомов, являющихся ближайшими соседями друг к другу. Если пренебречь взаимодействием между этими атомами в процессе их перемещения, то энергия активации для этого процесса превысит $2E_{\text{пер}} + E_{\text{пер}}^{(1)} > 10D + 5D_1$, что несколько больше величины, отвечающей формуле (7).

Экспериментальные методы измерения энергии активации для процесса самодиффузии в газовом кристалле основаны на исследовании изотопного обмена его с паром, находящимся над поверхностью кристалла. В табл. III проведено сравнение экспе-

Т а б л и ц а III

Энергия активации для процесса самодиффузии атомов
в кристаллах инертного газа (0,01 эв)

Тип кристалла	Деблевская частота ³⁷ , 10^{12} сек^{-1}	Эксперимент	Формула (7)	Формула (8)
Ne	8,6	$4,1 \pm 0,2$ ⁴¹	4,9	3,5
Ar	11	17 ± 1 ³⁹ ; 16 ± 1 ³⁸	16	17
Kr	8,4	21 ± 1 ⁴⁰ ; 22 ± 1 ⁶³	22	23
Xe	7,2	$32 \pm 0,2$ ⁴²	31	28

риментальных данных с результатами расчета по формуле (7), а также по полуэмпирической формуле Ошерина⁴³. Эта формула может быть получена из следующих соображений. Будем считать, что переход внедренного атома в соседний свободный узел решетки сопровождается малым смещением большого числа окружающих атомов. Тогда энергия активации для процесса диффузии $E_a \sim a^2 U''$, где a — постоянная решетки,

*) Это отвечает минимизации суммы потенциалов взаимодействия

$$U_1 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} (a + \delta) \right) + \frac{1}{2} U_1 (a + \delta) + 2U_1 \left(a + \frac{\delta}{4} \right) + 2U_1 \left(a - \frac{\delta}{4} \right) + \\ + 2U_1 \left(a - \frac{3\delta}{4} \right) + U_1 \left(a - \frac{\delta}{2} \right) + \frac{17}{2} D_1.$$

Величина $\delta \ll a$ характеризует сдвиг рассматриваемого атома, и $\delta = 0$ соответствует условию формулы (6), когда при перемещении внедренной частицы атомы решетки остаются неподвижными.

U — потенциал парного взаимодействия атомов. Поскольку по определению дебаевской частоты ω_D для кристалла с парным взаимодействием $U'' \sim M\omega_D^2$ (M — масса атома кристалла), то отсюда следует ⁴³

$$E_a = 0,029M\omega_D^2 a^2. \quad (8)$$

причем численный коэффициент в этой формуле выбирается из условий лучшего совпадения данной формулы с экспериментом.

Особый вопрос вызывает образование вакансий в кристалле. Эксперимент показывает, что концентрация вакансий мала даже вблизи точки плавления. Так, в работе ⁴⁴ было установлено, что концентрация вакансий в твердом аргоне менее $3,7 \cdot 10^{-3}$, а в

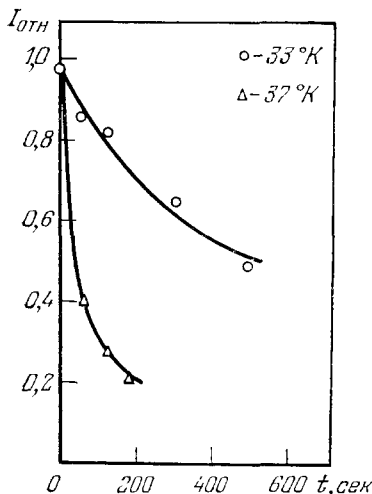


Рис. 2. Зависимость относительного поглощения $\text{Ag}(\text{CO}_3)_2$ в твердом СО от времени в инфракрасных полосах поглощения ⁵⁰.

Температура твердого СО составляет 33° и 37°K.

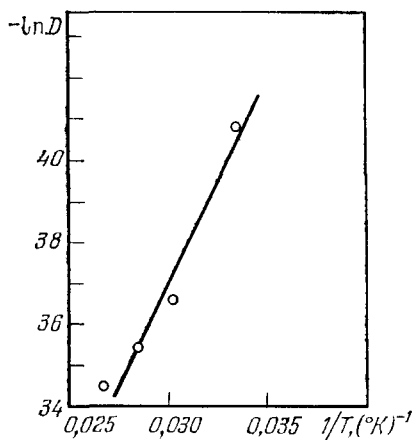


Рис. 3. Зависимость логарифма коэффициента диффузии в твердом СО от обратной температуры ⁵⁰.

Энергия активации для данного процесса диффузии составляет $1,9 \pm 0,3$ ккал/моль.

работе ⁴⁵ показано, что даже вблизи точки плавления эта величина менее $2,5 \cdot 10^{-3}$. При исследовании твердого криптона было найдено ⁴⁶, что концентрация вакансий в нем менее 10^{-3} . Наиболее тщательное исследование твердого криптона ⁴⁵ показало, что при плавлении концентрация вакансий составляет $3 \cdot 10^{-3}$. Кроме того, было найдено, что энергия образования вакансий составляет две трети от энергии сублимации. При получении формулы (7) мы считали, что эти величины равны.

В настоящее время не разработано надежных методов для точного измерения коэффициентов диффузии посторонних атомов и молекул в газовом кристалле. Выполнено ограниченное число таких измерений, и они позволяют восстановить коэффициент диффузии лишь по порядку величины. Эти измерения основаны на анализе зависимости (3) для плотности внедренных частиц от времени. Таким способом был измерен коэффициент диффузии молекул СО в твердом аргоне ⁴⁸ и атомов Sn в твердом азоте ⁴⁹. В обеих работах при 30°K коэффициент диффузии по порядку величины оказался равным $\sim 10^{-16}$ см²/сек. На рис. 2, 3 приводятся результаты измерения коэффициента диффузии $\text{Ag}(\text{CO}_3)_2$ в твердом СО ⁵⁰. Коэффициент диффузии изменялся от 10^{-18} до 10^{-15} см²/сек при изменении температуры от 30 до 37°K. Энергия активации для диффузии этой молекулы равна $1,9 \pm 0,3$ ккал/моль (82 ± 13) $\cdot 10^{-3}$ эв; формула (8) приводит к значению энергии активации для этого процесса, равной 0,72 ккал/моль.

Следует отметить, что диффузия внедренных атомов, молекул или радикалов в газовом кристалле заметно облегчена, если размеры этих внедренных частиц и параметры их взаимодействия с атомами или молекулами кристалла сильно отличаются от соответствующих параметров, относящихся к частицам решетки. В этом случае внедренная частица создает вокруг себя сильные искажения решетки, что облегчает перемещение соседних с ней атомов кристалла, а следовательно, и самой внедренной частицы (см. рис. 1, б). Наименьшие значения коэффициента диффузии отвечают исследованному ранее случаю, когда внедренная частица находится в узле кристаллической решетки и ее диффузия связана с перемещением по узлам кристаллической решетки.

Далее мы проведем оценку для времени жизни целого ряда метастабильных кристаллов исследуемого типа с целью подтвердить их реальность. Примем в формуле (3) $\tau_0 = a$, т. е. будем считать, что, оказавшись в соседних узлах кристаллической решетки, внедренные атомы автоматически рекомбинируют. Поскольку $N_0 = (\sqrt{2}/a^3) c$, где c — концентрация примесных атомов, то формула (36) для времени жизни метастабильного кристалла может быть переписана в виде

$$\tau = \frac{\tau_0}{c}, \quad \tau_0 = \frac{a^2}{4\pi \sqrt{2} (D_A + D_B)}. \quad (9)$$

В табл. II приведены значения температуры кристалла T_0 , при которой величина τ_0 в рамках рассматриваемой модели равна одним суткам. Эти величины определены с точностью порядка 100%. Отметим, что поскольку реально мы можем иметь дело с концентрацией примеси в рассматриваемом кристалле, много меньшей 1%, то $\tau \sim 1$ сутки соответствует времени жизни кристалла порядка или много больше недели. Тем самым проведенный анализ показывает, что рассматриваемые метастабильные кристаллы практически устойчивы при низких температурах.

Результаты, представленные в табл. II, находятся в грубом соответствии с «правилом большого пальца», предложенным Пиментелом⁶. Суть его состоит в том, что изоляция внедренных частиц в газовом кристалле может существовать достаточно продолжительное время только в случае, если температура кристалла меньше половины температуры его плавления *).

Следует отметить еще одну особенность диффузии внедренных частиц в метастабильном газовом кристалле при низкой температуре. В газовом кристалле всегда присутствуют примеси, которые сильно искажают решетку и способствуют возникновению и перемещению вакансий. При очень низкой температуре, когда концентрация вакансий в кристалле становится сравнимой с концентрацией таких примесей, эти примесные центры будут влиять на характер образования вакансий в кристалле, а следовательно, и на перемещение частиц внутри него. Тем самым коэффициент диффузии внедренных частиц в газовом кристалле при низких температурах зависит от чистоты кристалла. При этом введение в газовый кристалл примесей, искажающих его решетку, будет способствовать увеличению коэффициента диффузии внедренных частиц внутри него.

Повышение температуры ведет к разрушению метастабильных газовых кристаллов. С другой стороны, рекомбинация инородных атомов внутри кристалла сопровождается выделением тепла и тем самым может ускорить процесс разрушения кристалла. Поэтому имеет смысл выяснить устойчивость метастабильного газового кристалла относительно теплового взрыва^{7,8} — неустойчивого процесса, при котором масштаб тепловыделения настолько велик, что тепло не успевает выводиться из образца и вызывает его разогревание по взрывному закону. Получим критерий тепловой неустойчивости для простейшей геометрии, когда образец находится в промежутке между двумя бесконечными пластинами, температура которых равна $T_{ст}$. Температура образца в центре T_0 , расстояние от центра до стенок l . Тепло внутри образца выделяется в результате рекомбинации инородных атомов или радикалов и определяется их диффузией в кристалле. Поэтому в соответствии с формулой (4) тепловыделение в единице объема в единицу времени представим в виде $Ae^{-E_a/T}$, где величина A слабо зависит от температуры. Унос тепла из образца осуществляется в результате теплопроводности, так что уравнение для температуры имеет вид

$$\kappa \frac{d^2 T}{dx^2} + Ae^{-E_a/T} = 0,$$

где κ — коэффициент теплопроводности, ось x направлена перпендикулярно пластинам.

Учитывая, что тепловыделение имеет место только вблизи центра, получим $T(x) = T_0 - x\Delta T/l$, где $\Delta T = T_0 - T_{ст}$. Далее, интегрируя это уравнение по dx , получим соотношение между температурой в центре образца и на стенках

$$\Delta T = \frac{T_0 l \sqrt{A}}{\sqrt{E_a \kappa}} e^{-E_a/2T_0}.$$

Проанализируем полученное соотношение. Правая часть соотношения резко зависит от температуры в центре, чем левая. Если и производная от правой части соотношения по T_0 при $\Delta T = 0$ больше единицы, то представленное соотношение не выполняется ни при каких T_0 . Это и означает, что теплопроводность не позволяет обеспечить отвод тепла, выделяемого внутри образца. Поэтому критерием тепловой неустойчивости при

*) Температура плавления для кристаллов инертных газов составляет⁵¹: 24,2 °K для неона, 84 °K для аргона, 116 °K для криптона и 161 °K для ксенона.

рассматриваемой геометрии является

$$\frac{E_a l^2 A}{4T_0^2} e^{-E_a/T_0} < 1.$$

Оценки, проведенные для ряда метастабильных газовых кристаллов, показывают, что тепловая неустойчивость практически мало ограничивает область существования таких систем. В качестве примера в табл. IV приведены значения $T_{кр}$ для аргонового

Таблица IV

Критическая температура, отвечающая тепловой неустойчивости аргонового кристалла с внедренными в него атомами хлора

cl *)	0,001	0,01	0,1	1	10	100
$T_{кр}, град$	80	65	57	50	45	40

*) c — концентрация атомов хлора в процентах, l — размер образца в см.

кристалла, содержащего атомы хлора. Если температура на поверхности кристалла превышает $T_{кр}$, то внутри образца развивается тепловая неустойчивость, приводящая к быстрой рекомбинации атомов хлора. Сравнение с данными табл. II показывает, что при реальных параметрах образца эта величина превышает температуру, обеспечивающую достаточно медленную рекомбинацию атомов.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗОВОМ КРИСТАЛЛЕ

Рассмотрим способы создания газовых кристаллов с внедренными частицами. Имеются разные способы получения таких систем. Наиболее распространенный метод основан на образовании интересующих нас атомов или радикалов непосредственно внутри кристалла. Для этого в процессе образования газового кристалла при осаждении газа на холодную поверхность к этому газу добавляются устойчивые молекулы. Далее эти молекулы разрушаются под действием излучения, что приводит к образованию радикалов или атомов внутри кристалла. Например, для образования радикала XeF в неоновой матрице 52 при 4°K намораживается смесь, состоящая из CF_4 , Xe и Ne в пропорции 1 : 5 : 1000. Далее, с помощью ультрафиолетового излучения происходит частичная фотодиссоциация CF_4 с образованием атома фтора. Этот атом в момент образования обладает относительно высокой энергией и движется внутри кристалла. С некоторой вероятностью он может встретиться с атомом ксенона и образовать радикал XeF , который и подлежит исследованию.

Недостатком описанного метода является образование посторонних радикалов (в рассмотренном примере CF_3), которые при низких температурах будут влиять на образование вакансий в газовом кристалле, а следовательно, на время жизни внедренных частиц в нем. Однако этот метод оказывается весьма удобным, если для образования радикалов используются простые молекулы. Например, для получения твердого аргона с внедренными в него атомами хлора удобно приготовить конденсированную смесь аргона и молекулярного хлора, а затем облучить ее ультрафиолетовым светом. При этом молекула хлора распадается на атомы хлора, а атомы хлора, перемещаясь внутри кристаллической решетки, через некоторое время окажутся запертыми в узлах кристаллической решетки.

При другом способе образования газового кристалла с внедренными частицами эти посторонние частицы заранее подготавливаются в таком виде, в каком они будут находиться в матрице. Это имеет место во всех случаях, когда примесными частицами являются атомы металлов. Наиболее удобный способ образования этих атомов связан с использованием ячейки Кнудсена (см. ^{2, 6}). Эта ячейка представляет собой замкнутый сосуд из тугоплавкого металла с узким отверстием. Внутри этого сосуда закладывается требуемый металл и нагревается. В результате из отверстия идет направленный эффузионный поток атомов металла. Этот поток направляется на мишень, куда он осаждается вместе с газом, частицы которого составляют газовый кристалл. В результате образуется газовый кристалл с регулируемой концентрацией внедренных частиц.

Хотя описанные способы получения газового кристалла с внедренными частицами являются наиболее практичными, могут быть использованы и различные другие подходы. Например, примесные атомы или ионы могут быть внедрены в газовый кристалл

при бомбардировке его атомами или ионами. Поскольку каждая частица несет в себе относительно большую энергию, которая идет на нагревание кристалла, а также создает целый ряд нарушений структуры кристалла, то этот подход годится лишь для очень малых интенсивностей потоков и концентраций инородных частиц в газовом кристалле.

В настоящее время газовые кристаллы с внедренными в них радикалами широко используются для исследования свойств радикалов. Эти исследования основаны на различных методах. При этом изучение спектра комбинационного рассеяния и инфракрасного спектра поглощения радикалов позволяет восстановить колебательные параметры радикала, исследование спектра поглощения замороженного в матрице радикала дает возможность определить параметры его электронно-возбужденных состояний, а метод электронного парамагнитного резонанса дает возможность установить наличие химической связи с участием исследуемого радикала.

Мы не будем подробно останавливаться на результатах этих исследований. Отметим лишь их принципиальные особенности. Основное заключение, которое можно сделать на основе этих исследований, состоит в том, что параметры замороженных радикалов в матрице не сильно отличаются от их параметров в пустоте. Взаимодействие внедренных радикалов с атомами или молекулами газовых кристаллов слабо и мало изменяет индивидуальные свойства радикалов. В качестве демонстрации этого факта в табл. V приводятся параметры основного и электронно-возбужденного состояний

Таблица V

Параметры радикала C_2^- (в $см^{-1}$)

Тип матрицы		Газовая фаза	N ₂ ⁵⁴	Ne ⁵⁵	Ar ⁵⁴	Kr ⁶⁵	Xe ⁶⁵
Основное электронное состояние	Энергия колебательного кванта, ω_e	1781,0	1792,2	1801,2	1803,6	1797,8	1783,8
	Ангармонизм, $\omega_e X_e$	11,6	11,5	16,7	12,1	11,6	11,0
Возбужденное электронное состояние	Энергия возбуждения электронного состояния, T_e	18391	19023	18726	19109	19054	19106
	Энергия колебательного кванта, ω_e	1968,7	—	1937,3	1986,2	1970,4	1967,2
	Ангармонизм, $\omega_e X_e$	14,4	—	22,6	18,2	16,5	14,6

Таблица VI

Параметры электронно-возбужденных состояний радикалов XeF, KrF (в $см^{-1}$)⁵⁶⁻⁵⁹

Радикал			XeF			KrF		
Матрица			Газ	Ne	Ar	Газ	Ne	Ar
Электронное состояние	B	Энергия возбуждения электронного состояния	28800	—	24900	40100	39900	37800
		Энергия колебательного кванта	309	—	280	341	340	315
	D	Энергия возбуждения электронного состояния	38100	37670	35900	47100	—	43000
		Энергия колебательного кванта	350	340	316	356	—	336

радикала C_2^- , находящегося в газовой фазе и в различных газовых кристаллах; в табл. VI даны значения параметров основного и электронно-возбужденного состояний для радикалов XeF и KrF , причем потенциальные кривые для рассматриваемых электронных состояний этих радикалов представлены на рис. 4. В табл. VII приводятся

Таблица VII

Средние частоты колебаний, возбуждаемых при инфракрасном поглощении молекул (в $см^{-1}$) 60,61

Молекула	Матрица				
	Ne	Ar	Kr	Xe	Газ
AgCO	—	1958	1951	1945	1966
Ag(CO) ₃	—	1955	1933	1926	1975
Au(CO) ₂	1929	1923	1917	1910	1913

средние частоты колебаний для ряда карбонил в различных матрицах. Относительно слабая зависимость параметров радикалов от сорта матрицы позволяет сделать вывод, что исследования радикалов в матрицах дают возможность с некоторой точностью восстановить индивидуальные свойства этих радикалов в пустоте.

С учетом этого обстоятельства можно утверждать, что исследования радикалов в матрицах дали богатую информацию, связанную со свойствами радикалов. В частности, исследования в матрицах позволили установить существование таких радикалов, как $XeCl$, $XeBr$ ^{57, 62}. Исследования в матрицах дали возможность определить параметры электронно-возбужденных состояний для радикалов KrF , XeF , OH , NH , C_2^- , CF_2 и др. ^{52, 54-57, 63-70}.

Исследования в матрицах играют важную роль для установления возможности существования различных несложных химических соединений. Условия протекания химических реакций в газовом кристалле отличаются от случая газовой фазы. Взаимодействие с окружающими частицами газового кристалла позволяет осуществлять в нем реакции типа $X + Y \rightarrow XY$, которые в газовой фазе возможны только при тройных соударениях. Это обстоятельство, а также низкие температуры кристалла дали возможность получить в матрицах целые группы химических соединений, которые, будучи малоустойчивыми, никогда не наблюдались в газовой фазе.

К ним относятся, в частности, такие соединения, как MO_2 ($M = Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Ni, Pd, Pt$) ⁷¹⁻⁸⁰, MO_4 ($M = Na, K, Rb, Cs, Cr, Ni, Cu, Pd, Au, Pt$) ^{76, 79, 81-83}, MO_3 ($M = Li, Na, K, Pb, Cs$) ⁸⁴, $M(CO)_n$ ($M = Ni, Cu, Ag, Au, Ta, U$) ^{60, 61, 85-87}, $M(N_2)_n$ ($M = Ni, Pd, U$) ⁸⁸⁻⁹¹ и т. д.

Таким образом, исследование радикалов, введенных в газовые кристаллы, дало богатую информацию о параметрах этих радикалов, а также о малоустойчивых хими-

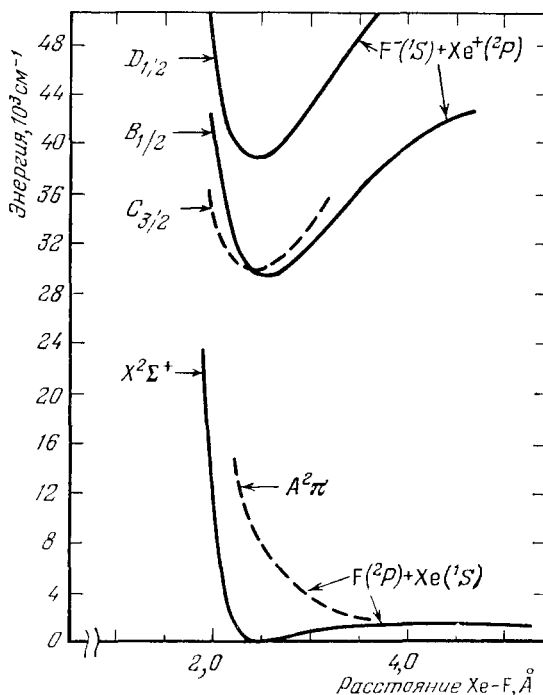


Рис. 4. Ход потенциальных кривых радикала XeF .

Нижние термы X, A соответствуют основному состоянию взаимодействующих атомов, верхние B, C, D образуются с участием ионных состояний.

ческих соединениях, которые могут быть образованы с участием этих радикалов, и о свойствах этих соединений. Все это стимулировало развитие методов исследования атомов, радикалов и молекул в газовых кристаллах и создало надежную экспериментальную базу, позволяющую получать и исследовать такие объекты. Как мне представляется, наиболее интересным развитием этих исследований является создание метастабильных газовых кристаллов, у которых внедренные атомы, радикалы или ионы находятся в узлах кристаллической решетки.

4. ДОЛГОЖИВУЩИЕ ГАЗОВЫЕ КРИСТАЛЛЫ С ВНЕДРЕННЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Рассмотрим газовый кристалл с внедренными атомными частицами, у которого размер примесной частицы близок к размеру атомов или молекул, составляющих кристалл. В этом случае внедренная частица «застревает» в узле кристаллической решетки и такая система при низких температурах может существовать достаточно долго. Это открывает новые возможности для использования метастабильных газовых кристаллов.

Рассмотрим конкретные типы таких объектов и пути их использования. Один из таких метастабильных кристаллов исследуемого типа мы получим введением атомов хлора в твердый аргон либо атомов кислорода или фтора в твердый неон или аргон. При низкой температуре эти атомы могут весьма долго сохраняться в твердой матрице, так что рассматриваемый метастабильный кристалл может далее использоваться как источник примесных атомов, которые выделяются при его нагревании. Тем самым данный тип метастабильного кристалла может быть использован как способ хранения атомов, являющихся сильными окислителями.

Другой пример рассматриваемого метастабильного газового кристалла мы получим, добавляя атомы кальция, железа, никеля к конденсированному аргону — матрице, ртути, таллия к конденсированному ксенону и т. д. Такая система может представлять интерес в двойном отношении. С одной стороны, рассматриваемая система является оптическим фильтром, поглощающим излучение в узких полосах вблизи линий поглощения атомов примеси. В частности, эта система может быть использована и как лазер, работающий между состояниями атомов примеси, причем уровни атомов примеси несколько уширены и сдвинуты из-за взаимодействия с окружающими атомами или молекулами. Если атом примеси является магнитным, т. е. его спин отличен от нуля, то физический интерес представляют магнитные свойства рассматриваемой системы.

Заметим, что в каждом из рассмотренных случаев примесь выступает как газ атомов, растворенных в конденсированном инертном или молекулярном газе. При этом плотность атомов примеси может быть весьма велика. Так, при концентрации примеси 0,1% в твердом аргоне (реально имеет смысл рассматривать концентрации примеси, много меньшие 1%) плотность атомов примеси составляет около $4 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Такая плотность атомов газа при комнатной температуре отвечает давлению, превышающему 1 атм.

Примером наиболее интересного типа рассматриваемого метастабильного кристалла является система, состоящая из твердого ксенона, к которому добавлены положительные ионы цезия и отрицательные ионы йода или твердый аргон, к которому добавлены положительные ионы калия и отрицательные ионы хлора. В этом случае мы имеем дело со своеобразной плазмой, которая эффективно поглощает СВЧ излучение или может быть источником СВЧ излучения на частотах порядка плазменных. И в этом случае плотность плазмы по сравнению с газовой системой может быть достаточно велика. При этом, в отличие от газовой системы, мы можем создавать неоднородные слои внедренных частиц, что повышает практический интерес к такого рода системам. Остановимся на этих системах подробнее.

Наличие ионов в газовых кристаллах было зафиксировано в целом ряде экспериментальных исследований. Например, в аргонной матрице при низких температурах были зафиксированы ионы Li^+ и OF^- , UO_2^+ и NO_2^+ , NH_4^+ и NO_3^+ , H_3O^+ и NO_3^+ и т. д. Наличие положительных и отрицательных молекулярных ионов в матрице фиксируется по их колебательному спектру, ибо колебательные спектры ионов и соответствующих нейтральных частиц заметно различаются. При этом во всех этих случаях размеры ионов достаточно велики и за время наблюдения они могут заметно перемещаться внутри кристалла. Энергетически наиболее выгодное положение этих ионов, когда они находятся по соседству. Поэтому в этих случаях мы имеем дело скорее с молекулой, составленной из положительного и отрицательного ионов и имеющей ионную связь, чем с отдельно существующими ионами. Дальнейшие же наши рассуждения будут относиться к газовому кристаллу с находящимися в нем разделенными положительными и отрицательными ионами. Эти ионы находятся в узлах кристаллической решетки, что затрудняет их перемещение.

Остановимся на существенной особенности рассматриваемых систем. Если мы загоняем в газовый кристалл атомы щелочного металла и галогенов, то во многих слу-

чаях энергетически более выгодно иметь положительные ионы щелочных металлов и отрицательные ионы галогенов, нежели атомы этих частиц. Отметим, что такого никогда не возникнет в газовой системе, ибо энергия сродства любого атома галогена к электрону всегда меньше потенциала ионизации любого атома щелочного металла. В газовом кристалле поляризационное взаимодействие ионов с окружающими атомами во многих случаях изменяет такую ситуацию. Далее мы продемонстрируем это для конкретных систем.

Для этой цели исследуем газовые кристаллы, состоящие из атомов инертного газа и ионов щелочного металла. Определим параметры соответствующей системы. Для этого мы используем информацию по потенциалам парного взаимодействия ионов щелочных металлов и атомов инертных газов. Эти данные были получены на основании теоретических расчетов⁹⁵⁻⁹⁸, а также восстановлены из измерений сечения упругого рассеяния иона на атоме^{99, 100} и из измерений подвижности иона в инертном газе¹⁰¹⁻¹⁰⁴. В дальнейшем за основу мы возьмем вид потенциала взаимодействия иона щелочного металла и атома инертного газа, предложенный Мэзоном и Шампом¹⁰¹,

$$U_1(R) = -\frac{D}{2} \left[1,2 \left(\frac{r_m}{R} \right)^{12} - 0,8 \left(\frac{r_m}{R} \right)^6 - 2,4 \left(\frac{r_m}{R} \right)^4 \right]. \quad (10)$$

В табл. VIII приведены параметры этого потенциала для типичных пар, а также найденные с его помощью на основе ранее приведенных формул величины: δa — разность

Таблица VIII

Взаимодействие ионов щелочных металлов
с атомами инертных газов (парное и в
кристаллической решетке)

Система	K+ — Ar	Rb+ — Kr	Cs+ — Xe
D , эв	0,12	0,12	0,11
r_m , Å	3,00	3,34	3,88
δa , Å	0,35	0,20	0,12
$(\hbar^2/MU_1)^{1/4}$, Å	0,21	0,18	0,18
$\Delta D/D_1$	0,009	0,006	0,006
$\Delta U_{\text{дал}}$, эв	1,2	1,4	2,0
ΔU , эв	2,6	2,9	0,6
$J - \Delta U$	1,7	1,3	0,6

расстояния между двумя ближайшими атомами в кристалле, а также между ионом и ближайшим к нему атомом, $(\hbar^2/MU_1)^{1/4}$ — величина, по порядку величины совпадающая с амплитудой колебания иона, $\Delta D/D_1$ — относительное изменение энергии связи иона с ближайшим атомом инертного газа в кристалле по сравнению с энергией связи этих частиц в отсутствие окружающих атомов.

Из сравнения данных табл. I и VIII следует, что взаимодействие иона с атомом инертного газа сильнее, чем в случае нейтральной частицы. Поэтому введение примесного иона сильнее искажает решетку газового кристалла. Другой особенностью такой системы является существенный вклад в потенциал взаимодействия иона с решеткой за счет атомов, не являющихся ближайшими соседями. Используя параметры границентрированной решетки³⁶, имеем для этой величины

$$\Delta U_{\text{дал}} = \sum_i \frac{\alpha e^2}{2R_i^4} = \frac{13,1\alpha e^2}{2a^4}; \quad (11)$$

здесь α — поляризуемость атомов, суммирование ведется по атомам, не являющимся ближайшими соседями иона, a — расстояние между двумя ближайшими атомами решетки. Как видно, величина $\Delta U_{\text{дал}}$ определяется только параметрами решетки и не зависит от сорта иона. Полная энергия связи иона с кристаллической решеткой составляет

$$\Delta U = \Delta U_{\text{дал}} + 12D_1, \quad (12)$$

где D_1 — энергия связи иона с ближайшим атомом. В табл. VIII приведены значения величин $\Delta U_{\text{дал}}$ и ΔU для рассматриваемых систем. Величина ΔU сравнима с потенциалом ионизации J для соответствующего атома. Введение атома щелочного металла

в кристалл инертного газа, как правило, приводит к положительной энергии взаимодействия атома с решеткой (за нуль энергии принимается энергия атома вне решетки). Потенциалы парного взаимодействия атомов инертных газов и атомов щелочных металлов известны достаточно надежно. Они были восстановлены из оптических измерений в работах ¹⁰⁴⁻¹⁰⁸, из данных по рассеянию в работах ¹¹⁰⁻¹¹⁹ и рассчитывались в работах ^{120, 121}. Масштабы энергии взаимодействия атомов щелочных металлов с атомами инертного газа кристаллической решетки на порядок меньше, чем энергия взаимодействия для их ионов. Поэтому, далее, мы будем считать, что введение иона щелочного металла в узел кристаллической решетки инертного газа приводит к изменению энергии системы по сравнению со случаем введения в нее соответствующего атома щелочного металла на величину ΔU .

Теперь рассмотрим случай, когда в узлы кристаллической решетки инертного газа одновременно вносятся на достаточном расстоянии друг от друга атомы щелочных металлов и атомы галогенов. Тогда из данных табл. VIII следует, что энергетически более выгодно иметь в этой системе положительные ионы щелочных металлов и отрицательные ионы галогенов. Действительно, энергия связи электрона в отрицательном ионе составляет ¹²²⁻¹²⁶ для фтора 3,40 эв, для хлора 3,62 эв, для брома 3,37 эв, для йода 3,08 эв — в каждом случае заметно больше, чем $J = \Delta U$. К тому же потенциал взаимодействия отрицательного иона галогена с кристаллической решеткой того же порядка и знака, что и для положительного иона щелочного металла. Поэтому в данном случае мы получаем замороженный электролит, устойчивый относительно перехода электрона от отрицательного иона к положительному. Более того, допускается возможность, что такая устойчивость будет иметь место и при образовании положительного и отрицательного ионов щелочного металла. Действительно, энергия связи электрона в отрицательном ионе щелочного металла составляет ¹²²⁻¹²⁶ примерно 0,5 эв, и если имеет место притяжение между отрицательным ионом щелочного металла и ближайшими атомами инертного газа, то из табл. VIII следует, что для представленных в ней конкретных случаев наличие положительных и отрицательных ионов щелочных металлов энергетически более выгодно, чем соответствующих атомов. Отметим, что данное рассмотрение справедливо, пока расстояние между соседними примесными частицами велико по сравнению с расстоянием между ближайшими атомами кристалла. Рассматриваемая система неустойчива по отношению к образованию молекул из примесных частиц или отдельной фазы, т. е. в любом случае данный кристалл является метастабильным.

Обратим внимание еще на одну интересную особенность рассматриваемого замороженного электролита. Поскольку мы имеем дело с низкими температурами и относительно высокими плотностями частиц, то в данном случае нетрудно создать неидеальную плазму. Так, в случае кристалла аргона при температуре кипения водорода $T = 20,5^\circ \text{K}$ параметр неидеальности $N_i e^6 / T^3$ (N_i — плотность ионов, e — заряд электрона) равен единице при концентрации ионов 10^{-6} . В данном случае неидеальная плазма более доступна, чем в других физических ситуациях.

Рекомбинация положительного и отрицательного ионов, находящихся в кристаллической решетке инертного газа, отличается от случая, когда примесными частицами являются атомы. В данном случае ионы сближаются под действием создаваемого ими электрического поля и коэффициент рекомбинации положительного и отрицательного ионов определяется формулой Лавжеева ^{127, 122}

$$\alpha = 4\pi e (K_+ + K_-),$$

где K_+ , K_- — подвижности иона соответствующего знака. Используя соотношение Эйнштейна ¹²⁸ $K = eD/T$, где D — коэффициент диффузии, получим

$$\alpha = \frac{4\pi e^2 (D_+ + D_-)}{T}, \quad (13)$$

где D_+ , D_- — коэффициенты диффузии соответствующего иона в решетке. Отсюда получим для характерного времени жизни системы — времени рекомбинации ионов

$$\tau = \frac{1}{\alpha N_i} = \frac{\tau_0}{c_i}, \quad \tau_0 = \frac{T}{4\pi e^2 N_0 (D_+ + D_-)}, \quad (14)$$

где N_i — плотность ионов, $N_0 = \sqrt{2/a^3}$ — плотность атомов в решетке, $c_i = N_i/N_0$ — концентрация ионов в решетке. Как видно, зависимость от концентрации примеси и коэффициентов диффузии для времени жизни метастабильного газового кристалла с примесными ионами такая же, как в случае, когда примесными частицами являются атомы.

В силу большей энергии связи ионов с кристаллической решеткой их диффузия по узлам решетки инертного газа еще более заторможена по сравнению с диффузией примесных атомов. Поэтому можно ожидать, что кристаллы инертного газа с растворенными в них ионами будут обладать, как и кристаллы с примесными атомами, доста-

точно большими временами жизни. Однако в силу поляризационного взаимодействия ионы сильно искажают кристаллическую решетку на расстоянии в несколько атомных слоев. Это может привести к возникновению новых механизмов диффузии ионов, так что для выяснения возможности долгого существования газовых кристаллов с внедренными в них ионами требуется провести дополнительные экспериментальные и теоретические исследования диффузии ионов в газовых кристаллах.

Отметим, что при расчете параметров конкретных газовых кристаллов с внедренными частицами в этих и предыдущих разделах мы обращались только к кристаллам инертного газа. Это было связано с тем, что параметры потенциалов взаимодействия атомов могут быть рассчитаны с достаточной степенью надежности. Ясно, что основой исследуемых метастабильных газовых кристаллов могут служить и молекулярные кристаллы и среди них в первую очередь твердый азот. ■

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования с атомами или радикалами, замороженными в матрицу газового кристалла, продемонстрировали перспективность таких объектов. Эти исследования позволили установить параметры ряда радикалов, выяснить возможность образования связей в экзотических химических соединениях, а также получить соединения, которые не удавалось образовать другим способом. Однако, как показывает проведенный здесь анализ, в выполненных экспериментальных исследованиях, как правило, размеры внедренных частиц отличаются от размеров атомных частиц газового кристалла. Это облегчает перемещение внедренных частиц в кристалле и ограничивает время жизни таких систем, связанное с объединением атомов или радикалов или вступлением их в химическую реакцию. Более устойчивым является метастабильный газовый кристалл, когда размер примесных частиц близок к размеру собственных атомных частиц кристалла, так что эти частицы «застевают» в узлах кристаллической решетки. Такие системы являются практически устойчивыми и открывают новые возможности для использования газовых кристаллов с внедренными в них посторонними атомными частицами.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Andrews, Ann. Rev. Phys. Chem. 22, 109 (1971).
2. B. Meyer, Low Temperature Spectroscopy, N.Y., Elsevier, 1971.
3. J. S. Ogden, J. J. Turner, Chem. Brit. 7, 186 (1971).
4. H. Hallam, Vibrational Spectroscopy of Trapped Species, N.Y., J. Wiley, 1972.
5. A. J. Barnes, Rev. Anal. Chem. 1, 193 (1972).
6. G. C. Pimentel, Angew. Chem. 87, 220 (1975); Angew. Chem. Intern. Edit. 14, 199 (1975).
7. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М., «Наука», 1967.
8. В. Н. Кондратьев, Е. Е. Никитин, Кинетика и механизм газофазных реакций, М., «Наука», 1974, с. 451.
9. Б. М. Смирнов, Асимптотические методы в теории атомных столкновений, М., Атомиздат, 1973.
10. R. J. Munn, J. Chem. Phys. 40, 1439 (1964).
11. R. Düren et al., Phys. Lett. 18, 282 (1965).
12. R. J. Munn, F. J. Smith, J. Chem. Phys. 43, 3998 (1965).
13. L. Monchick et al., Phys. Rev. A139, 1076 (1965).
14. L. W. Bruch, I. J. McGee, J. Chem. Phys. 46, 2959 (1967).
15. D. E. Beck, Mol. Phys. 14, 311 (1968).
16. R. Helbig, W. Gaide, H. Pauly, Zs. Phys. 208, 215 (1968).
17. M. G. Dondi et al., J. Chem. Phys. 51, 392 (1969).
18. L. W. Bruch, I. J. McGee, ibid. 52, 5884 (1970).
19. J. M. Parson et al., ibid. 53, 2123, 3755 (1970).
20. K. G. Anlauf, R. W. Bickes, R. B. Bernstein, ibid. 54, 3647 (1971).
21. P. E. Siska et al., ibid. 55, 5762 (1971).
22. P. Cantini et al., ibid. 56, 1946 (1972).
23. J. M. Farrar, Y. T. Lee, ibid., p. 5801; 57, 5492 (1972).
24. D. P. Morrow, J. P. Aldridge, J. G. Skofronick, ibid. 59, 2145 (1973).
25. J. M. Farrar et al., Chem. Phys. Lett. 19, 359 (1973).
26. C. Y. Ng, Y. T. Lee, J. A. Barker, J. Chem. Phys. 61, 1996 (1974).
27. U. Buck, Adv. Chem. Phys. 30, 313 (1975).
28. R. W. Bickes et al., Farad. Disc. Chem. Soc. 55, 167 (1973).

29. V. Aquilanti et al., Chem. Phys. Lett. **15**, 305 (1972).
30. P. Bassi et al., Phys. Rev. **A13**, 584 (1976).
31. V. Aquilanti et al., J. Chem. Phys. **65**, 4751 (1976).
32. M. V. Smoluchowski, Zs. phys. Chem. **92**, 192 (1917).
33. J. J. Burton, Phys. Rev. **182**, 885 (1969).
34. H. R. Glyde, J. A. Venables, J. Phys. and Chem. Sol. **29**, 1093 (1968).
35. D. R. Squire, W. G. Hoover, J. Chem. Phys. **50**, 701 (1969).
36. Дж. Гиршфельдер, Ч. Кертисс, Р. Берд, Молекулярная теория газов и жидкостей, М., Физматгиз, 1962.
37. A. V. Chadwick, H. R. Glyde, in: Rare Gas Solids, Ed. M. L. Klein and J. A. Venables, v. 2, Ind., Academic Press, 1977, p. 1151.
38. A. Berne, G. Boato, N. de Baz, Nuovo Cimento **B46**, 182 (1966).
39. E. H. C. Parker, H. R. Glyde, B. L. Smith, Phys. Rev. **176**, 1107 (1968).
40. A. V. Chadwick, J. A. Morrison, ibid. **B1**, 2748 (1970).
41. R. Henry, R. E. Norberg, ibid. **B6**, 1642 (1972).
42. W. M. Yen, R. E. Norberg, ibid. **131**, 269 (1963).
43. B. N. Oshcherin, Phys. Stat. Sol. **B43**, K59 (1971).
44. Van Witzenburg, Phys. Lett. **A25**, 293 (1967).
45. L. A. Schwable, Phys. Rev. **B14**, 1722 (1976).
46. B. L. Smith, J. A. Chapman, Phil. Mag. **15**, 739 (1967).
47. D. L. Losee, R. O. Simmons, Phys. Rev. **172**, 934 (1968).
48. E. P. Kündig, M. Moskovitz, G. A. Ozin, Can. J. Chem. **50**, 3587 (1972).
49. A. Bos, A. T. Howe, J. Chem. Soc. Farad. Trans. **70**, 440, 451 (1974).
50. D. McIntosh, M. Moskovitz, G. A. Ozin, Inorg. Chem. **15**, 1969 (1976).
51. У. Чайлдс, Физические постоянные, М., Физматгиз, 1962.
52. J. Goodman, L. E. Brus, J. Chem. Phys. **65**, 3808 (1976).
53. G. Herzberg, A. Lagerqvist, Can. J. Phys. **46**, 2363 (1968).
54. L. J. Allamandola et al., J. Chem. Phys. **67**, 99 (1977).
55. V. E. Bondybey, L. E. Brus, ibid. **63**, 786 (1975).
56. B. S. Ault, L. Andrews, ibid. **64**, 3075 (1976).
57. B. S. Ault, L. Andrews, ibid. **65**, 4192.
58. C. A. Brau, J. J. Ewing, ibid. **63**, 4640 (1975).
59. T. H. Dunning, P. J. Hay, Appl. Phys. Lett. **28**, 649 (1976).
60. D. McIntosh, G. A. Ozin, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 3167 (1976).
61. D. McIntosh, G. A. Ozin, Inorg. Chem. **16**, 51 (1977).
62. F. J. Adrian, V. A. Bowers, J. Chem. Phys. **65**, 4316 (1976).
63. D. G. Cowgill, R. E. Norberg, Phys. Rev. **B13**, 2773 (1976).
64. V. E. Bondybey, L. E. Brus, J. Chem. Phys. **63**, 786, 794, 2223 (1975).
65. L. E. Brus, V. E. Bondybey, ibid., p. 3123.
66. V. E. Bondybey, C. Fletcher, ibid. **64**, 3615 (1976).
67. V. E. Bondybey, L. E. Brus, ibid., p. 3724.
68. L. E. Brus, V. E. Bondybey, ibid. **65**, 71.
69. J. Goodman, L. E. Brus, ibid., p. 1156.
70. V. E. Bondybey, G. C. Pimentel, ibid. **56**, 3832 (1972).
71. L. Andrews, J. Phys. Chem. **73**, 3922 (1969).
72. R. R. Smardzewski, J. Andrews, ibid. **57**, 1327 (1972).
73. R. Spiker, L. Andrews, ibid. **58**, 713 (1973).
74. R. Spiker, L. Andrews, ibid., p. 702.
75. B. S. Ault, J. Andrews, ibid. **62**, 2312, 2320 (1975).
76. H. Huber, G. A. Ozin, A. V. Voet, Can. J. Chem. **51**, 2722 (1973).
77. L. Andrews, R. R. Smardzewski, J. Chem. Phys. **58**, 2258 (1973).
78. H. Huber, G. A. Ozin, J. Mol. Spectr. **41**, 595 (1972).
79. L. Andrews, J. T. Hwang, C. Trindle, J. Phys. Chem. **77**, 1065 (1973).
80. L. Andrews, ibid. **50**, 4288 (1969).
81. L. Andrews, ibid. **54**, 4935 (1971).
82. J. H. Darling, M. B. Garton-Sprenger, J. S. Ogden, J. Chem. Soc. Farad. Trans. **2**, 75 (1973).
83. D. McIntosh, G. A. Ozin, Inorg. Chem. **15**, 2869 (1976).
84. R. C. Spiker, L. Andrews, J. Chem. Phys. **59**, 1851, 1863 (1973).
85. H. Huber et al., J. Am. Chem. Soc. **97**, 2097 (1975).
86. R. K. DeKock, Inorg. Chem. **10**, 1205 (1971).
87. J. L. Slater et al., J. Chem. Phys. **55**, 5129 (1971).
88. H. Huber et al., J. Am. Chem. Soc. **95**, 332 (1973).
89. M. Moskovitz, G. A. Ozin, J. Chem. Phys. **58**, 1251 (1973).
90. G. A. Ozin et al., Can. J. Chem. **50**, 2385 (1972).
91. D. W. Green, G. T. Reedy, J. Chem. Phys. **65**, 2921 (1976).
92. L. Andrews, J. I. Raymond, ibid. **55**, 3078 (1971).
93. D. W. Green, S. D. Gabelnick, G. T. Reedy, ibid. **64**, 1697 (1976).
94. G. Ritzhaupt, J. P. Devlin, J. Phys. Chem. **81**, 521 (1977).

95. M. G. Menendez, M. J. Redmon, J. F. Aebischer, *Phys. Rev.* **180**, 69 (1969).
96. Л. Я. Ефременкова, А. А. Радциг, Б. М. Смирнов, *Опт. и спектр.* **36**, 61 (1974).
97. Y. S. Kim, R. G. Gordon, *J. Chem. Phys.* **61**, 1 (1974).
98. F. A. Gianturco, *ibid.* **64**, 1973 (1976).
99. T. R. Powers, R. J. Cross, *ibid.* **58**, 626 (1973).
100. F. E. Budenholzer, E. A. Gislason, A. D. Jorgensen, *ibid.* **66**, 4832 (1977).
101. A. Mason, H. W. Schamp, *Ann. Phys. (N.Y.)* **4**, 233 (1958).
102. H. R. Skullerud, *J. Phys.* **B6**, 918 (1973).
103. R. P. Creaser, *ibid.* **B7**, 529 (1974).
104. M. Rigglin, *Can. J. Phys.* **52**, 1683 (1974).
105. R. E. M. Hedges, D. L. Drummond, A. Gallagher, *Phys. Rev.* **A6**, 1519 (1972).
106. D. L. Drummond, A. Gallagher, *J. Chem. Phys.* **60**, 3426 (1974).
107. C. G. Carrington, A. Gallagher, *ibid.*, p. 3436.
108. G. York, R. Scherps, A. Gallagher, *ibid.* **63**, 1052 (1975).
109. R. E. Smalley et al., *ibid.* **66**, 3778 (1976).
110. D. E. Beck, H. J. Loesch, *Zs. Phys.* **195**, 444 (1966).
111. U. Buck, H. Pauly, *ibid.* **208**, 390 (1968).
112. R. Düren, G. P. Raabe, C. Schlier, *ibid.* **214**, 410.
113. H. G. Bennewitz, R. Haerten, G. Müller, *ibid.* **226**, 139 (1969).
114. C. J. Malerich, R. J. Cross, *J. Chem. Phys.* **52**, 386 (1970).
115. J. G. R. Okel, Van De Ree, *ibid.* **54**, 4259 (1971).
116. G. B. Ury, L. Wharton, *ibid.* **56**, 5832 (1972).
117. P. Dehmer, L. Wharton, *ibid.* **57**, 4821.
118. C. J. Malerich, K. B. Povodator, R. J. Cross, *Chem. Phys.* **20**, 409 (1977).
119. T. Kneser et al., *J. Phys.* **B10**, 2407 (1977).
120. W. E. Baylis, *J. Chem. Phys.* **51**, 2665 (1969).
121. J. Pascale, J. Vanderlanque, *ibid.* **60**, 2278 (1974).
122. Б. М. Смирнов, Ионы и возбужденные атомы в плазме, М., Атомиздат, 1974.
123. Н. Нотор, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **4**, 539 (1975).
124. H. S. W. Massey, *Negative Ions*, Cambridge Univ. Press, 1976.
125. B. L. Moiseiwitsch, in: *Atomic Processes and Applications*, Ed. P. C. Burke and B. L. Moiseiwitsch, Amsterdam, North-Holland, 1976, p. 291.
126. Б. М. Смирнов, Отрицательные ионы, М., Атомиздат, 1978.
127. P. Langevin, *Ann. Chem. et Phys.* **8**, 245 (1905).
128. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Механика сплошных сред*, М., Гостехиздат, 1954.