

539.196.6

**ТРЕХЧАСТИЧНОЕ ПРИЛИПАНИЕ ЭЛЕКТРОНА К МОЛЕКУЛЕ***Н. Л. Александров***СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение . . . . .	177
2. Механизмы трехчастичного прилипания электрона к молекуле . . . . .	178
3. Методы измерения сечения трехчастичного прилипания и основные результаты . . . . .	182
4. Константа скорости трехчастичного прилипания электрона и ее температурная зависимость . . . . .	187
5. Прилипание при высоких давлениях газа . . . . .	193
6. Прилипание электрона к молекуле в жидкости . . . . .	197
7. Изотопический эффект в трехчастичном прилипании электрона . . . . .	200
8. Трехчастичное прилипание электрона в слабоионизованном газе . . . . .	202
9. Заключение . . . . .	203
Список литературы . . . . .	203

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Прилипание электрона к нейтральной частице с образованием отрицательного иона — процесс, в результате которого отрицательный заряд переходит от легкой частицы к тяжелой. Этот процесс вызывает резкое уменьшение подвижности отрицательных зарядов, а следовательно, и проводимости плазмы. Поэтому он приводит к существенным изменениям явлений, происходящих в ионосфере Земли, газовом разряде, плазме. Прилипание электрона к атому возможно при наличии третьей частицы или в результате излучения фотона, которые уносят избыток энергии. Сечение фотоприлипания мало, и этот процесс важен только в сильно разреженном газе. При замене атома на молекулу становится возможным диссоциативное прилипание и значительно ускоряется трехчастичное. Для большого числа молекул энергия сродства образующихся фрагментов к электрону меньше энергии диссоциации, и процесс диссоциативного прилипания имеет энергетический порог. От такого ограничения свободен процесс трехчастичного прилипания (т. п.), который наиболее эффективен при низких энергиях электрона. Кроме того, с ростом давления газа трехчастичный процесс «забывает» диссоциативное прилипание. Таким образом, т. п. электрона к нейтральной частице является типичным процессом в достаточно плотных средах. Он также оказывается важным и для разреженных газов, если по каким-либо причинам двухчастичный процесс невозможен. Например, именно он отвечает за гибель тепловых электронов, образованных внешним ионизатором в воздухе при нормальных условиях.

Процесс т. п. с третьим телом — электроном — может быть важен лишь для сильноионизованной плазмы, где отрицательные ионы из-за эффективно-го разрушения не играют заметной роли. Аналогичным образом процесс т. п. электрона к атому влияет на свойства плазмы лишь в весьма специфических условиях. Для этого, с одной стороны, должна быть высокой степень диссоциации молекул, а с другой — разрушение отрицательных ионов должно быть слабым. Такие условия на практике реализуются редко, и информация

о т. п. электрона к атому весьма скудная<sup>1</sup>. Наиболее важным и изученным является процесс т. п. электрона, протекающий по схеме



(А — молекула, В — молекула или атом), который и рассматривается в предлагаемом обзоре. Область температур газа, для которых имеет смысл учитывать этот процесс, простирается от криогенных до нескольких тысяч градусов, температуры электронов — до нескольких электрон-вольт.

Вопрос о том, как меняются свойства изолированной молекулы с ростом плотности окружающей среды, лежит на стыке физики, химии и биологии. Предельным случаем плотной среды является жидкость, теория которой еще далека от своего завершения. В последнее время делаются успешные попытки объяснения экспериментальных данных по прилипанию электронов к молекулам в жидкости на основе данных по процессам в плотных газовых средах. Это относится главным образом к неполярным жидкостям, где электрон считается квазисвободным. Кроме общетеоретического, исследования процессов с участием электронов в конденсированных средах имеют и чисто практический интерес. Такие процессы важны в электрическом разряде жидких диэлектриков, в радиационной химии, при работе жидкостных диэлектриков, в радиационной химии, при работе жидкостных ионизационных камер в экспериментальной ядерной физике.

В предлагаемом обзоре излагаются современные представления о процессе т. п. электрона к молекуле. На эту тему имеется ряд обзоров<sup>1-8</sup>, где речь идет главным образом о прилипании к молекуле  $O_2$ . Даже для этой хорошо изученной реакции в последнее десятилетие получены новые важные результаты: обнаружен сильный изотопический эффект; выяснена важная роль ван-дер-ваальсовских молекул в прилипании; проведена серия расчетов константы скорости т. п. в неравновесной слабоионизованной плазме. Накоплен большой фактический материал по т. п. электрона к другим нейтральным частицам. И, наконец, все более проявляется связь между процессами прилипания в газовой и жидкой фазах<sup>4,5,9,10</sup>.

## 2. МЕХАНИЗМЫ ТРЕХЧАСТИЧНОГО ПРИЛИПАНИЯ ЭЛЕКТРОНА К МОЛЕКУЛЕ

Для характеристики процесса т. п. можно по аналогии с парными соударениями ввести его сечение  $\sigma_a$  и константу скорости  $k_a$ , которые связаны между собой соотношением

$$k_a = \langle \sigma_a v \rangle,$$

скобки означают усреднение по скоростям электрона  $v$ . Обычно скорость гибели электронов в результате т. п. к молекуле А с третьим телом В квадратично зависит от давления газа, и константа скорости т. п. определяется из уравнения баланса для плотности отрицательных ионов  $[A^-]$ :

$$\frac{d[A^-]}{dt} = k_a N_e [A] [B], \quad (2)$$

$N_e$ ,  $[A]$  — плотности электронов и молекул сорта А. Она имеет размерность  $см^6/с$ , а сечение  $\sigma_a$  —  $см^5$ . В отличие от парных процессов значения  $k_a$  и  $\sigma_a$  зависят не только от характеристик частицы А, к которой присоединяется электрон, но и от свойств частиц, выступающих в роли третьего тела: вида этих частиц, их поступательной температуры, степени возбуждения.

В случае т. п. к сложным молекулам скорость гибели электронов, несмотря на трехчастичный характер, имеет зависимость от давления, типичную для парного процесса. Тогда удобнее вводить константу прилипания эле-

ктрона на основе уравнения

$$\frac{d[A^-]}{dt} = \tilde{k}_a N_e [A]. \quad (3)$$

В этом случае константа  $\tilde{k}_a$  и сечение  $\tilde{\sigma}_a$  имеют ту же размерность, что и для парного процесса, но их значения по-прежнему зависят от параметров частицы В. Возможен и промежуточный случай, когда зависимость скорости образования отрицательных ионов от давления газа не сводится к простым выражениям (2) или (3). Тогда константа скорости т. п., введенная первым или вторым способом, сама зависит от плотности нейтральных частиц.

Один из главных механизмов процесса т. п. электрона к молекуле предложен впервые Блохом и Брэдбери<sup>11</sup> и уточнен Герценбергом<sup>12</sup>, согласно которому прилипание идет в две стадии:



Сначала электрон прилипает к молекуле А с образованием отрицательного иона в автоионизационном состоянии  $(A^-)^*$ . Далее происходит тушение или развал автоионизационного состояния при столкновении с третьим телом В. Здесь  $k_{\text{пр}}$  — константа скорости образования неустойчивого иона  $A^-$ ;  $\tau$  — его время жизни относительно распада в первоначальное состояние;  $k_t$  и  $k_p$  — константы скорости образования стабильного иона  $A^-$  и развала иона  $(A^-)^*$  при столкновении с частицей В.

Равновесие для плотности ионов  $(A^-)^*$  устанавливается за малые времена  $\sim \tau$ , и константа т. п. равна произведению константы  $k_{\text{пр}}$  на вероятность того, что ион  $(A^-)^*$  превратится в стабильный ион  $A^-$ :

$$k_a = \frac{k_{\text{пр}} k_t}{\tau^{-1} + (k_t + k_p) [B]}. \quad (7)$$

При не слишком больших давлениях газа и достаточно малых временах

$$\tau^{-1} \gg (k_t + k_p) [B], \quad (8)$$

и формула (7) сводится к

$$k_a = k_{\text{пр}} \tau k_t. \quad (9)$$

В другом предельном случае т. п. электрона внешне проявляется как парный процесс с константой

$$\tilde{k}_a = k_{\text{пр}} \frac{k_t}{k_t + k_p}. \quad (10)$$

Чтобы процессы (4) и (5) (или (6)) были отделены друг от друга, характерное время столкновения между тяжелыми частицами  $\tau_{\text{с.т.}} = a/V$  ( $a$  — размер тяжелых частиц,  $V$  — их относительная скорость) должно быть гораздо меньше  $\tau$ . Для температуры газа  $T = 300$  К и небольших молекул  $\tau_{\text{с.т.}} \sim 2 \cdot 10^{-13}$  с. Из условия  $\tau \gg \tau_{\text{с.т.}}$  следует требование малости ширины автоионизационного состояния  $\Gamma = \hbar/\tau \ll 3 \cdot 10^{-3}$  эВ. Такие узкие резонансы при рассеянии электрона на молекуле наблюдаются в области малых энергий порядка величины колебательного кванта отрицательного иона<sup>8,13</sup>. С ростом энергии автоионизационного состояния  $\epsilon_l$  значение  $\Gamma$  быстро увеличивается по закону  $\Gamma \sim \epsilon_l^{l+1/2}$ , где  $l$  — орбитальное квантовое число, описывающее движение освобожденного электрона вдали от молекулы<sup>14</sup>. Рассматриваемые состояния обычно являются колебательными уровнями иона, лежащими вы-

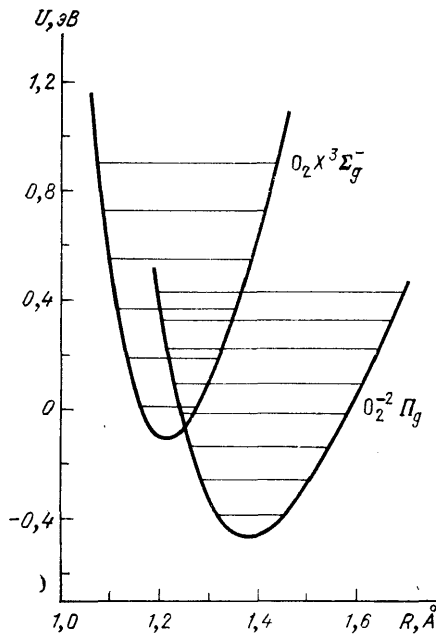
ше основного состояния нейтральной молекулы А. На рис. 1 изображены в качестве примера электронные термы молекулы  $O_2$  и иона  $O_2^{-5}$ , колебательные состояния которого, начиная с четвертого и выше, являются нестабильными.

Оценим времена  $\tau$ , для которых выполняется условие (8). Полагая, что процессы (5) и (6) происходят в результате поляризационного захвата иона  $(A^-)^*$  молекулой В, имеем

$$k_t + k_p \sim 2\pi \left( \frac{\beta e^2}{\mu} \right)^{1/2} \sim 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}, \quad (11)$$

где  $e$  — заряд электрона,  $\beta$  — поляризуемость частицы В,  $\mu$  — приведенная масса  $A^-$  и В. Тогда для давления газа  $p \sim 10 - 100$  торр  $\tau \ll 10^{-9} - 10^{-10}$  с условие (8) сводится к требованию, при выполнении которого скорость гибели электрона в процессе т.п. квадратично зависит от давления газа. Такие короткоживущие автоионизационные состояния есть у молекул  $O_2$ , NO,  $SO_2$  и некоторых других, для которых наблюдается процесс т. п.<sup>2,3,8</sup>. Другой предельный случай долгоживущих нестабильных отрицательных ионов типичен для сложных молекул, в которых энергия захваченного электрона перераспределяется по внутренним степеням свободы молекул, что и приводит к увеличению времени жизни ионов. Процесс т. п., внешне проявляющийся как парный, наблюдается для  $NO_2$ ,  $SF_6$  и других сложных молекул.

Рис. 1. Электронные термы молекулы  $O_2$  и иона  $O_2^{-5}$



Оценим порядок величины константы т. п. в обоих случаях на основе формул (9), (10). В термодинамическом равновесии произведение  $k_{пр}\tau$  определяется из закона действующих масс:

$$k_{пр}\tau = \frac{[(A^-)^*]}{N_e [A]} = \frac{g_1}{g_e g_A} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \exp \left( -\frac{\epsilon_1}{T} \right), \quad (12)$$

где  $g_e$ ,  $g_A$ ,  $g_1$  — статистические веса электрона, нейтральной частицы А и иона,  $m$  — масса электрона,  $T$  — температура. Полагая  $\epsilon_1 \sim T = 300$  К, получаем  $k_{пр}\tau \sim 10^{-20}$  см<sup>3</sup>. Использование для  $k_t$  константы поляризационного захвата приводит к оценке по формуле (9):  $k_a \sim 10^{-29} - 10^{-30}$  см<sup>6</sup>/с, что справедливо при выполнении условия (8). Эта оценка хорошо согласуется с экспериментальными данными по константе скорости т. п. к молекулам  $O_2$  и NO, когда третьим телом является сложная молекула 1-3, 7, 8, 15. При этом высокая эффективность стабилизации отрицательного иона в реакции (5) обеспечивается переходом избыточной энергии иона в колебательные степени свободы третьего тела (V — V-обмен). Если третьим телом является атом или простая молекула, то избыточная энергия может переходить только в его поступательные степени свободы (V — Т-обмен). Скорость такого обмена из-за нерезонансного характера значительно ниже. Исключение составляет процесс т. п. с третьим телом — той же молекулой, к которой происходит прилипание. В этом случае высокая скорость прилипания может быть объяснена появлением нового канала реакции (5) — резонансной перезарядкой.

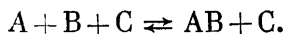
В случае долгоживущих нестабильных ионов, когда условие (8) не выполняется, константа скорости т. п.  $\tilde{k}_a \sim k_{пр}$ . Полагая сечение захвата эле-

ктрона сложной молекулой порядка сечения упругого рассеяния ( $10^{-14}$  см<sup>2</sup>), получаем для  $T = 300$  К верхнюю оценку  $\tilde{k}_a \sim 10^{-7}$  см<sup>3</sup>/с. Именно такой порядок и имеет константа скорости т. п. электрона к молекуле SF<sub>6</sub> и другим сложным молекулам. Для простых молекул следует ожидать уменьшение скорости этого процесса. Например, скорость т. п. электрона к молекуле NO<sub>2</sub> на 3–4 порядка ниже.

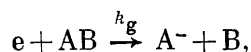
Хотя процесс т. п. не является пороговым, но при рассмотренном выше механизме имеется энергетический барьер, равный энергии автоионизационного состояния отрицательного иона e<sub>1</sub>. Из-за этого с уменьшением температуры скорость процесса т. п. по механизму Блоха — Брэдбери экспоненциально падает (см. формулу (12)). При криогенных температурах может оказаться важным прилипание электрона к слабосвязанным ван-дер-ваальсовским молекулам<sup>16</sup> АВ, концентрация которых определяется из закона действующих масс:

$$[AB] = [A][B] K^{-1}(T),$$

где  $K(T)$  — константа равновесия реакции



Если возможно диссоциативное прилипание электрона к ван-дер-ваальсовской молекуле АВ,



то эффективная скорость гибели электронов и образования отрицательных ионов описывается уравнением (2) с константой

$$k_a = \frac{k_g}{K(T) + N},$$

где  $N$  — суммарная плотность нейтральных частиц. В пределе малых давлений газа ( $N \ll K(T)$ ) концентрация ван-дер-ваальсовских молекул [AB] линейно растет с увеличением давления и в результате диссоциативное прилипание электрона к ван-дер-ваальсовской молекуле АВ внешне проявляется как процесс т. п. с константой скорости  $k_a = k_g/K(T)$ .

При высоких давлениях газа ( $N \gg K(T)$ ) величина [AB] слабо меняется с изменением давления и прилипание приобретает, как и в механизме Блоха — Брэдбери, черты парного процесса с константой  $k_g$ .

В ряде экспериментов было доказано существование ван-дер-ваальсовских молекул в газе. Эти молекулы были обнаружены методами масс-спектрометрии и длинноволновой ИК-спектроскопии в инертных газах (Ar, Xe), простых молекулярных газах (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и т. д.) и некоторых их смесях<sup>17,18</sup>. Энергия связи этих образований  $\sim 0,01$  эВ и размеры 5 — 10 Å. Их равновесная концентрация определяется константой равновесия  $K(T)$ . Для оценки величины  $K(T)$  можно воспользоваться результатами расчета<sup>19</sup>, где она определялась по силовым константам взаимодействия между частицами, из которых образуется сложная молекула. Согласно<sup>19</sup>  $K \sim 10^{22}$  см<sup>-3</sup> при  $T = 100 - 600$  К и слабо зависит от вида ван-дер-ваальсовской молекулы. Полагая  $k_g \sim v r_0^2$ , где  $v$  — характерная скорость электрона при тепловых энергиях, получаем  $k_a \leq 10^{-30}$  см<sup>6</sup>/с. Таким образом, прилипание электронов к ван-дер-ваальсовским молекулам может оказаться весьма эффективным процессом, который заведомо преобладает при низких температурах, когда населенность автоионизационных состояний отрицательных ионов мала. Квадратичная зависимость скорости т. п. от давления газа согласно рассматриваемому механизму заменяется на линейную при  $N > K(T)$ , что соответствует давлению в несколько сот атмосфер.

На рис. 2 приведена зависимость константы скорости т. п. к молекуле  $O_2$  для ряда третьих тел от температуры газа  $T$  в условиях термодинамического равновесия, полученная в эксперименте<sup>20</sup>. Уменьшение скорости т. п. с ростом  $T$  свидетельствует о важной роли ван-дер-ваальсовских молекул, концентрация которых при этом падает. Обратная зависимость в случае третьего тела — молекулы  $O_2$  — при достаточно высоких  $T$  характерна для механизма Блоха — Брэдли, в котором имеется энергетический барьер.

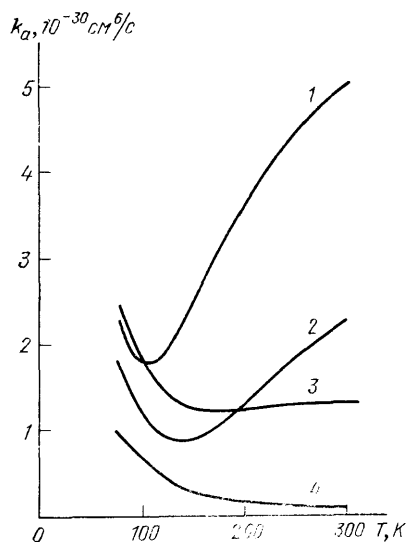


Рис. 2. Зависимость константы скорости т. п. к молекуле  $^{18}O_2$  (1) и  $^{16}O_2$  (2–4) от температуры газа<sup>20</sup>. 1, 2 — третье тело  $O_2$ , 3 — CO, 4 —  $N_2$

Выше обсуждались механизмы т. п., в которых трехчастичный процесс разбивается на две стадии с образованием промежуточных продуктов — либо нестабильных отрицательных ионов  $(A^-)^*$ , либо ван-дер-ваальсовских молекул АВ. Процесс т. п. может также идти прямо без образования промежуточных продуктов. В этом случае прилипание осуществляется следующим образом. Электрон влетает в область сильного взаимодействия с молекулой А и испытывает там столкновение с третьим телом В, которому отдает часть своей энергии. В результате образуется ион  $A^-$ . Константа скорости такого процесса в типичных условиях согласно оценке<sup>7</sup> равна  $k_a \sim 10^{-33} \text{ см}^6/\text{с}$ , что значительно меньше той же величины в рассмотренных выше механизмах. Поэтому прямой механизм т. п. может играть заметную роль лишь в исключительных случаях. Например, он становится важным, если  $I$  — энергия сродства молекулы А к электрону — мала, а следовательно, велика область сильного взаимодействия электрона с частицей А, размер которой по порядку величины равен  $\hbar (mI)^{-1/2}$ . Так, для молекулы NO  $I \sim 0,02 \text{ эВ}^2$ ,<sup>3</sup> и константа скорости т. п. к ней достигает величины  $\sim 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с}$ <sup>7</sup>.

В настоящее время основные механизмы т. п. ясны и главные проблемы теоретического описания этого процесса переместились в область определения свойств и параметров промежуточных частиц — ван-дер-ваальсовских молекул и нестабильных отрицательных ионов. Информация по ним весьма отрывочная. Ее получение из экспериментальных данных по сечениям и константам т. п. осложняется многоканальностью процесса, а также возможностью конкуренции различных механизмов.

### 3. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СЕЧЕНИЯ ТРЕХЧАСТИЧНОГО ПРИЛИПАНИЯ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Теоретическое описание даже парных процессов взаимодействия электрона с молекулой (диссоциативное прилипание электрона, колебательное возбуждение молекулы электронным ударом и т. д.) наталкивается на значительные трудности. Это связано как с необходимостью учитывать взаимодействие налетающего электрона одновременно с внутренними электронами и ядрами атомов, так и с большим числом промежуточных и конечных каналов. Поэтому такая задача является существенно многочастичной и многоуровневой.

Переход от парного к трехчастичному процессу приводит к дальнейшему усложнению ситуации. Учет конкретного механизма т. п. электрона может позволить свести трехчастичный процесс к последовательности парных: резонансному рассеянию электрона на молекуле и колебательной релаксации образующегося отрицательного иона третьей частицей (механизм Блоха —

Брэдбери) или диссоциативному прилипанию электрона к ван-дер-ваальсовской молекуле. Но эти упрощающие предположения даже с учетом последних достижений в численных методах не позволяют исследовать рассматриваемый процесс неэмпирическими методами. Поэтому ведущая роль в изучении т. п. электрона принадлежит эксперименту.

Фундаментальной величиной для описания т. п. электрона является сечение этого процесса, которое зависит от начальных и конечных состояний системы, а также от энергии электрона и тяжелых частиц. В практически интересных случаях распределение атомов и молекул по скоростям является равновесным и поэтому вводится сечение  $\sigma_a(\epsilon, T)$  образования устойчивых отрицательных ионов в зависимости от энергии электрона  $\epsilon$  и температуры газа  $T$ . Оно учитывает усреднение по скоростям и исходным состояниям тяжелых частиц, а также суммирование по конечным состояниям.

В большинстве случаев т. п. электрона является резонансным процессом с шириной резонанса  $< 0,1$  эВ. Поэтому для исследования сечений прилипания требуются высокомонохроматичные пучки электронов, создание которых при энергиях меньше 1 эВ само по себе представля-

ет сложную техническую задачу. Эта трудность возникает при исследовании большинства процессов рассеяния электрона с малой энергией на атоме и молекуле. Другое препятствие, свойственное именно трехчастичным процессам, возникает из необходимости одновременно удовлетворить двум противоречивым требованиям. Если константа т. п. увеличивается с ростом давления газа, то желательно проводить эксперименты при повышенных давлениях, чтобы хватило чувствительности детектора ионов. Однако с увеличением давления нарушается монохроматичность пучка электронов из-за их рассеяния на атомах и молекулах. Поэтому до сих пор имеется только один эксперимент с моноэнергетическим электронным пучком по исследованию прилипания электрона к молекуле, квадратично зависящего от давления газа. Это работа<sup>21</sup>, где изучался процесс т. п. к молекуле  $O_2$  в зависимости от энергии электронов  $\epsilon$  и газовой температуры  $T$ . Используемая установка неоднократно применялась для измерения сечения диссоциативного прилипания электрона к молекуле. Она подробно описана в<sup>2</sup>. Электронный пучок создавался с помощью иридиевой нити накала, монохроматичность которого обеспечивалась системой отражательных электродов. Пучок вводился в камеру столкновений, представляющую собой цилиндрическую печь диаметром 10 мм. Для извлечения образованных в камере отрицательных ионов использовалось электрическое поле, созданное двумя параллельными иридиевыми электродами. Немонохроматичность электронного пучка составляла  $\sim 0,1$  эВ.

На рис. 3 приведены значения константы скорости процесса

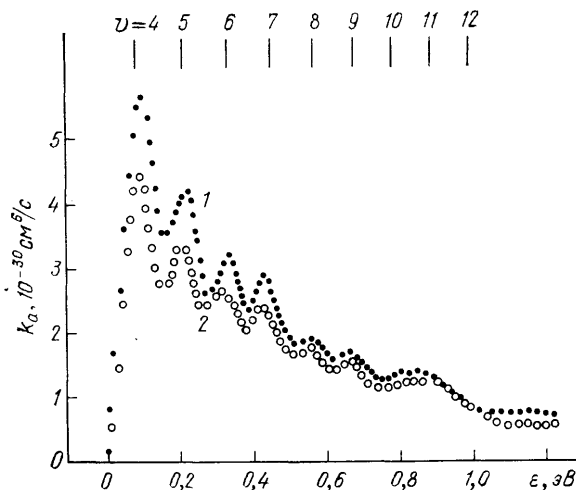
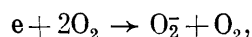


Рис. 3. Зависимость константы скорости т. п. к молекуле  $O_2$  от энергии электрона  $\epsilon$  в эксперименте<sup>21</sup> с моноэнергетичным электронным пучком.

1 —  $T = 300$  К, 2 —  $500$  К. Вверху размечены энергии колебательных уровней иона  $O_2^-$

полученные в <sup>21</sup>. Там же изображены положения колебательных уровней иона  $O_2^-$ , восстановленные из пучковых экспериментов по изучению колебательного возбуждения молекулы  $O_2$  электронным ударом. Зависимость скорости т. п. от энергии электронов имеет вид последовательности узких пиков при энергиях, соответствующих автоионизационным состояниям иона  $O_2^-$ . Такая картина служит непосредственным подтверждением справедливости механизма Блоха — Брэдбери. С ростом газовой температуры  $T$  уменьшается скорость стабилизации автоионизационных состояний иона  $O_2^-$  третьим телом (процесс (5)), что приводит к падению скорости прилипания электрона.

Если прилипание идет через образование долгоживущего нестабильного иона (случай, обратный условию (8)), то сечение т. п. можно измерять и при низких давлениях газа. Но возникает другая трудность. Частота стабилизации автоионизационного состояния отрицательного иона третьим телом одного порядка с частотой столкновений электронов пучка и нейтральных частиц. Чтобы не нарушать монохроматичность пучка, эксперименты проводят при малых давлениях газа, когда неустойчивые отрицательные ионы не успевают стабилизироваться. В результате измеряется парное сечение образования нестабильных отрицательных ионов, а не полное сечение  $\tilde{\sigma}_a$  прилипания электрона с образованием устойчивого иона. Эти величины совпадают, только когда вероятность стабилизации неустойчивых ионов третьим телом близка к единице. В противном случае величина, измеренная в эксперименте с электронным пучком, является оценкой сверху для  $\tilde{\sigma}_a$ .

Наиболее исследованным процессом такого типа является прилипание к молекуле  $SF_6$ . Неоднократно делались попытки измерить методом электронных пучков сечение этого процесса с образованием иона  $SF_6^-$ . Однако в большинстве случаев недостаточная монохроматичность пучка препятствовала определению сечения <sup>22–24</sup>. Исключение составляет эксперимент <sup>25</sup>, где удалось измерить это сечение с помощью электронного пучка с разбросом по энергиям 0,1 эВ. Его величина достигает максимума вблизи нуля и быстро падает с ростом энергии электронов. Экспериментальная установка <sup>25</sup> ранее использовалась для исследования диссоциативного прилипания электрона к молекуле. Она подробно описана в <sup>2</sup>. Ее отличительной особенностью является идентификация образующихся отрицательных ионов методом масс-спектрометрии. Для молекулы  $SF_6$  это необходимо из-за большого числа каналов, по которым идет прилипание электрона к ней.

Принципиально новый способ создания моноэнергетических электронов был использован авторами <sup>26,27</sup> при изучении прилипания электрона к молекуле  $SF_6$ . В этих работах исследовалась смесь  $SF_6 : Xe$ , в которой свободные электроны с малой энергией создавались при фотоионизации атомов Xe вблизи порога. Такая методика позволила уменьшить разброс электронов по энергиям более чем на порядок (до 0,004 эВ) и получить надежные данные по сечению прилипания. Вид образующихся отрицательных ионов определялся с помощью масс-спектрометра.

В связи с трудностью прямого измерения сечения прилипания были развиты способы восстановления его величины из экспериментальных данных по константе скорости этого процесса. Восстановление сечений по его интегральным характеристикам является типичной некорректной задачей и точность такой процедуры невелика. Наибольшей ошибки при этом можно ожидать в относительной зависимости сечения от энергии электронов, особенно если она является резкой.

Авторы <sup>28,29</sup> аппроксимировали сечения прилипания электрона к  $SF_6$  и ряду сложных органических молекул формулой  $\tilde{\sigma}_a = A/\epsilon^\gamma$  и восстанавливали значения постоянных  $A$  и  $\gamma$  из обработки данных по константам скорости прилипания, полученным в экспериментах с электронным пучком.

ком. Теоретическое обоснование для такой зависимости  $\tilde{\sigma}_a(\epsilon)$  в случае сложных молекул обсуждается в <sup>3</sup>.

Более универсальный подход для восстановления сечения прилипания из данных по скорости процесса развит в <sup>30</sup>. Согласно <sup>30</sup> (см. также <sup>4,8</sup>) в эксперименте с электронным пучком измерялась константа скорости прилипания в возможно более широкой области приведенного электрического поля

$E/N$  ( $E$  — напряженность электрического поля,  $N$  — плотность нейтральных частиц), от которого зависит средняя энергия электронов. Для исследования выбиралась смесь буферного газа с малым количеством газа, к молекулам которого происходит прилипание электрона. В качестве буферного газа использовались газы (чаще всего  $N_2$  и  $Ar$ ), для которых энергетическое распределение электронов в зависимости от параметра  $E/N$  хорошо известно из численного решения уравнения Больцмана. Поэтому таким методом можно исследовать только трехчастичные процессы, где в качестве третьего тела выступают атомы или молекулы буферного га-

за. Малая доля молекул в смеси, к которым происходит прилипание, позволяла пренебречь их влиянием на энергетическое распределение электронов. Обработка экспериментальных данных проводилась следующим образом. Задавалось начальное приближение для сечения прилипания, по которому при интегрировании с известной функцией распределения электронов по энергиям находилась константа скорости прилипания в широкой области параметра  $E/N$ . После сравнения результатов расчета константы с экспериментальными данными вносились поправки в сечение прилипания, и процедура повторялась. Итерации продолжались до получения согласия между результатами расчета и эксперимента. Работоспособность такого подхода была проверена на процессе диссоциативного прилипания электрона к молекуле, сечение которого измерялось во многих экспериментах с электронными пучками.

Результаты <sup>31,32</sup> восстановления таким методом сечения  $\tilde{\sigma}_a(\epsilon)$  для молекулы  $SF_6$  приведены на рис. 4. Авторы <sup>31</sup> и <sup>32</sup> пользовались различными данными по энергетическому распределению электронов в  $N_2$ . По расхождению между их результатами можно судить о точности используемого метода. Это различие заметно увеличивается при энергии электронов  $> 0,1$  эВ. На рис. 4 также приведены результаты прямых экспериментов <sup>25,26</sup> по измерению сечения прилипания. В пределе малых энергий все подходы дают близкие результаты. Наиболее точным является эксперимент <sup>26</sup>, совершенствование методики которого позволило авторам <sup>33</sup> получить данные, свидетельствующие о доминирующей роли  $s$ -волны в прилипании при малых энергиях электрона.

На рис. 5 и 6 приведены сечения прилипания электрона к молекулам  $O_2$  <sup>34</sup> и  $SO_2$  <sup>35</sup>, полученные методом <sup>30</sup> для различных давлений молекулярного азота, используемого в качестве буферного газа. При  $p < 1000$  торр сечение прилипания к молекуле  $O_2$  имеет резонансный характер, что подтверждает справедливость механизма Блоха — Брэдбери для данного процесса. Разность между положениями пиков сечения на энергетической оси, равная

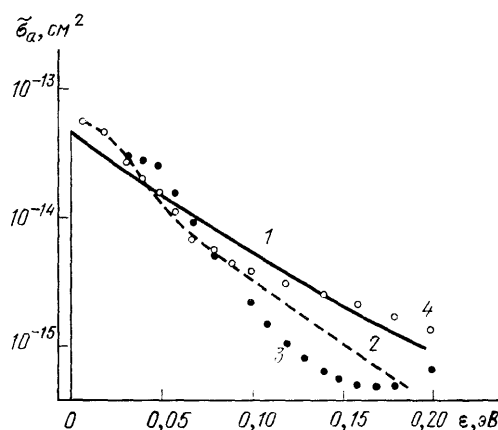


Рис. 4. Сечение прилипания электрона к молекуле  $SF_6$ .

1 — по <sup>28</sup>, 2 — <sup>25</sup>, 3 — <sup>31</sup>, 4 — <sup>32</sup>

0,2 эВ, близка к величине колебательного кванта иона  $O_2^{-2,3}$ , через автоионизационные состояния которого идет прилипание. Согласно рис. 5 основной вклад в процесс т. п. электрона к молекуле  $O_2$  с третьим телом — молекулой

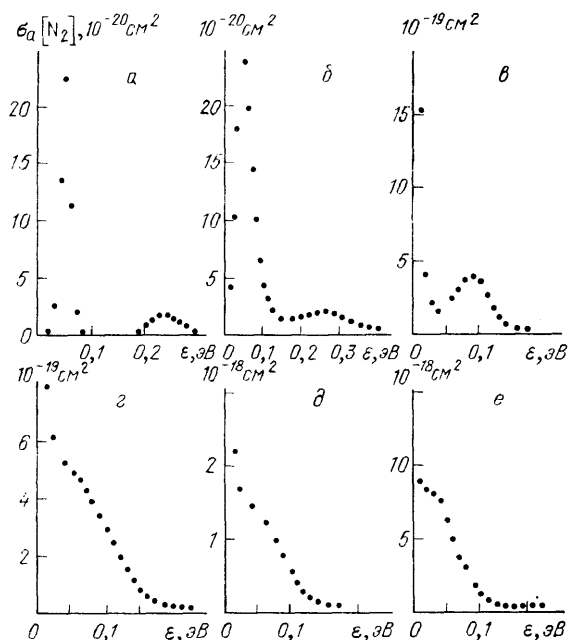


Рис. 5. Сечение т. п. электрона к молекуле  $O_2$  с третьим телом  $N_2^{34}$  в зависимости от давления газа.

$p$  (торр) = 300 (а), 500 (б), 1000 (в), 1500 (г), 3000 (д) и 7000 (е)

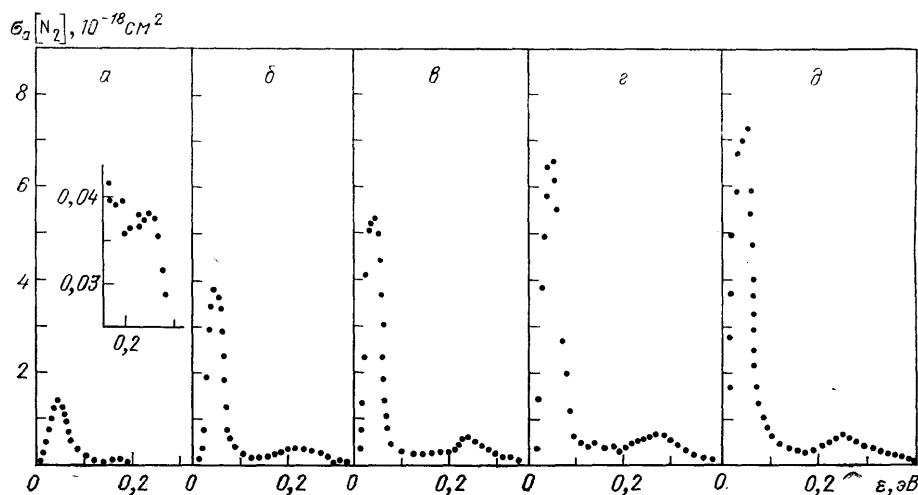


Рис. 6. Сечение т. п. электрона к молекуле  $SO_2$  с третьим телом  $N_2^{35}$  в зависимости от давления газа.

$p$  (торр) = 1000 (а), 3500 (б), 6000 (в), 9000 (г) и 12 500 (д)

$N_2$  — дает первое автоионизационное состояние иона. С увеличением давления газа происходит сдвиг резонансной структуры к низким энергиям и постепенно она пропадает. Такое поведение сечения интерпретируется в<sup>4,5,34</sup> как нарушение кривой потенциальной энергии иона  $O_2^-$  в окружении молекул  $N_2$ .

Сечение прилипания электрона к молекуле  $SO_2$ , приведенное на рис. 6, также имеет резонансную структуру. Но, в отличие от случая молекулы  $O_2$ ,

здесь наблюдаемые пики при энергиях 0,06 эВ и 0,26 эВ трудно в настоящее время приписать каким-либо определенным автоионизационным состояниям  $\text{SO}_2^-$ . Аналогичным способом получены сечения прилипания электрона к большому числу сложных, в основном органических, молекул. Эти результаты приводятся и обсуждаются в <sup>8</sup>.

В заключение следует подчеркнуть, что традиционные для двухчастичных процессов прямые методы измерения сечений чаще всего оказываются неприменимыми в случае т. п. и других трехчастичных реакций. Почти вся имеющаяся здесь информация получена косвенными методами.

#### 4. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ТРЕХЧАСТИЧНОГО ПРИЛИПАНИЯ ЭЛЕКТРОНА И ЕЕ ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ

В низкотемпературной плазме обычно средняя энергия электронов велика по сравнению с энергией, на которой происходит изменение сечения т. п.. Здесь характеристикой этого процесса является константа скорости т. п., усредненная по энергетическому распределению электронов.

Для механизма Блоха — Брэдбери ее можно получить с учетом многих автоионизационных состояний, пользуясь теорией резонансного рассеяния Брейта — Вигнера <sup>7,12</sup>. Сечение захвата электрона, имеющего энергию  $\epsilon$ , молекулой А с образованием отрицательного иона  $A^-$  в  $j$ -м автоионизационном состоянии, равно <sup>36</sup>:

$$\sigma^j(\epsilon) = \pi \lambda^2 \frac{g_i^j}{g_e g_A} \frac{\Gamma_0^j \Gamma^j}{(\epsilon - \epsilon_i^j)^2 + (\Gamma_j/2)^2}, \quad (13)$$

где  $g_i^j$ ,  $g_A$ ,  $g_e$  — статистические веса иона  $A^-$ , молекулы А и электрона соответственно;  $\lambda$  — длина волны де Бройля налетающего электрона;  $\Gamma^j$ ,  $\Gamma_0^j$  — полная и парциальная (относительно развала в первоначальное состояние) ширина  $j$ -го состояния иона  $A^-$  с энергией  $\epsilon_i^j$ . Формула (13) справедлива при

$$\Gamma^j \ll \epsilon_i^j, \quad \Gamma^j \ll \Delta\epsilon;$$

$\Delta\epsilon$  — разность энергий между соседними автоионизационными состояниями.

При не слишком высоких давлениях газа (когда выполняется условие (8)) выражение для константы скорости т. п. согласно формуле (9) имеет вид

$$k_a = \left(\frac{2}{m}\right)^{1/2} \sum_j \tau_j k_T^j \int_0^\infty \sigma^j(\epsilon) \epsilon f(\epsilon) d\epsilon = \frac{\sqrt{2} \pi^2 \hbar^3}{m^{3/2}} \sum_j f(\epsilon_j) \frac{g_i^j}{g_e g_A} k_T^j \frac{\Gamma_0^j}{\Gamma^j}, \quad (14)$$

где  $\tau_j$  и  $k_T^j$  — время жизни и константа тушения  $j$ -го состояния иона третьим телом,  $m$  — масса электрона,  $f(\epsilon)$  — функция распределения электронов по энергиям. Если она является максвелловской с температурой  $T_e$ , а прилипание идет через одно автоионизационное состояние, формула (14) упрощается;

$$k_a = \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT_e}\right)^{3/2} \frac{g_j}{g_e g_A} k_T \exp\left(-\frac{\epsilon_j}{T_e}\right). \quad (15)$$

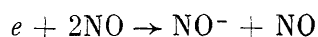
Выражения (14), (15) можно получить и другим методом из рассмотрения статистического равновесия между плотностью нестабильных отрицательных ионов, молекул и электронов <sup>3,37</sup>. Таким образом, при  $T_e \ll \epsilon_j$  с ростом  $T_e$  значение  $k_a$  экспоненциально увеличивается, проходит через максимум и при  $T_e \gg \epsilon_j$  убывает степенным образом. Величина  $k_T$  зависит от температуры тяжелых частиц также близко к степенному закону.

Теоретическое изучение механизмов т. п. электрона к молекуле, отличных от рассмотренного выше, только начинается. В<sup>38,39</sup> исследовано прилипание к ван-дер-ваальсовской молекуле  $O_2 \cdot N_2$  и показано, что высокая эффективность этого процесса объясняется снижением симметрии системы при присоединении к  $O_2$  молекулы  $N_2$ . Авторами<sup>40</sup> проведен расчет константы скорости т. п. электрона к молекуле NO по прямому механизму без промежуточных стадий в рамках импульсного приближения<sup>41</sup>.

Методы экспериментального исследования константы скорости т. п. подробно описаны в<sup>2,8,42</sup>. Их можно разделить на две большие группы в зависимости от того, устанавливается или нет равновесие между температурами электронов и нейтральных частиц. Эксперименты первой группы обычно основываются на измерении (например, СВЧ методами) временной зависимости концентрации электронов в распадающейся плазме, создаваемой пучком релятивистских электронов, рентгеновскими лучами или фотоионизацией с добавкой малой примеси легкоионизируемого вещества. В ранних работах, относящихся к 50-м годам, для создания плазмы использовался импульсный газовый разряд. Но при этом для константы скорости т. п. получались заниженные результаты из-за разрушения отрицательных ионов на возбужденных частицах, которые образуются в разряде. К экспериментам второй группы относятся работы по исследованию ослабления электронных сгустков при прохождении через дрейфовые трубки. Здесь электроны греются внешним электрическим полем, их энергетическое распределение становится неравновесным, а средняя энергия электронов меняется от тепловой до нескольких электронвольт при комнатной температуре нейтральных частиц. К этой группе близки эксперименты в несамостоятельном газовом разряде, которые выполнены в последние годы.

В табл. I приведены результаты этих экспериментов при  $T_e = T = 300$  К, указаны используемые методы, а также области давления, к которым относятся измерения.

Для процесса



при  $T_e = T = 300$  К наблюдается значительный разброс между данными различных работ. Согласно<sup>1</sup> в большинстве экспериментов константа скорости получена некорректно, так как при анализе не учтен процесс столкновительного разрушения иона  $NO^-$ . Его высокая эффективность объясняется малой энергией сродства молекулы NO к электрону, сравнимой с  $T^{2,3}$ . Правильное значение константы получается из обработки экспериментальных данных с учетом разрушения и конверсии иона  $NO^-$ <sup>1,7,64</sup>.

В<sup>59,70-74</sup> получены экспериментальные данные по константе скорости т. п. к молекулам  $NO_2$  и  $SO_2$  в случае, когда условие (8) не выполняется и прилипание проявляется как парный процесс. Наблюдается значительный разброс в результатах экспериментов для молекулы  $NO_2$ . Вопрос об его происхождении в настоящее время открыт. Данные о т. п. электрона к сложным молекулам собраны в<sup>2,3,8</sup>.

На рис. 7-11 представлены зависимости константы скорости т. п. к молекулам  $O_2$ , NO,  $SO_2$ ,  $C_6H_6$ ,  $CS_2$  от характеристической энергии электронов  $D/\mu$ , где  $D$  — коэффициент поперечной диффузии электронов,  $\mu$  — их подвижность. Эти данные получены в экспериментах, где электроны нагревались внешним электрическим полем, а нейтральные частицы оставались холодными. Если энергетическое распределение электронов является равновесным, то  $D/\mu = T_e$  (соотношение Эйнштейна). В условиях рассматриваемых экспериментов из-за малой степени ионизации и отсутствия кулоновских столкновений это не так. Поэтому энергетическое распределение электронов, а следовательно и скорость т. п. при фиксированном значении  $D/\mu$  зависит от вида газа, где проводятся измерения. Предположение об однозначности функции  $k_a(D/\mu)$  является приближением, которое хорошо работает,

Таблица I. Константа скорости  $k_a$  процесса  $e + A + B \rightarrow A^- + B$ , измеренная различными авторами при  $T = T_e = 300\text{ K}$ 

B	$k_a, 10^{-30} \text{ см}^6/\text{с}$	$p, \text{ торр}$	Метод измерения	Литература
$A = O_2$				
$O_2$	$2,4 \pm 0,1$	30—300	а	43
	$2,2 \pm 0,2$	100—400	а	44
	$2,6 \pm 0,1$	250—600	в	45
	2,8	7—55	в	46
	$2,0 \pm 0,2$	10—500	в	47
	3	3—30	б	48
	$2,12 \pm 0,14$	1—10	а	49
	$2,2 \pm 0,1$	2—100	а, г	50
	1,7	10—100	г	51
	$2,1 \pm 0,2$	1—150	а	52
	2,2	5—25	д	53
	$0,033 \pm 0,003$	160—425	а	15
	0,028	7—55	в	46
	0,076	1—150	а	52
He	$0,023 \pm 0,003$	90—300	а	15
Ne	$0,05 \pm 0,01$	100—300	а	15
Ar	$0,05 \pm 0,01$	60—200	а	15
Kr	$0,085 \pm 0,005$	35—170	а	15
Xe	$0,085 \pm 0,003$	30—300	а	43
$N_2$	0,5	15—150	б	48
	0,26	10—100	г	51
	0,11	1—150	а	52
	0,11	5—20	д	53
$H_2$	$0,48 \pm 0,03$	100—300	а	44
$D_2$	$0,140 \pm 0,005$	140—400	а	44
$H_2O$	$14 \pm 5$	250—600	в	54
	$14 \pm 2$	10—760	в	55
	13,8	5—20	в	56
$CO_2$	$3,18 \pm 0,15$	400—1900	е	57
	3,1	10—760	в	55
	$3,0 \pm 0,2$	10—200	а, г	50
	3,2	5—20	в	56
	3,5	5—20	д	53
$H_2S$	$3,2 \pm 0,3$	100—760	а	58
	9	5—20	в	56
	6,8	5—20	в	56
$NH_3$	$0,34 \pm 0,01$	65—280	а	15
$CH_4$	3	~ 100	а	15
$C_2H_4$	$3,4 \pm 0,4$	200—800	в	54
	$2,3 \pm 1,0$	250—600	в	45
	2,5	5—20	в	56
	$2,0 \pm 0,3$	20—850	а	58
$C_2H_6$	$1,7 \pm 0,1$	50—200	а	15
$C_3H_8$	$3,3 \pm 0,2$	50—240	а	15
$C_6H_6$	8,5	5—20	в	56
n- $C_4H_{10}$	~ 5	~ 100	а	15
n- $C_5H_{12}$	$7,9 \pm 0,4$	30—180	а	15
neo- $C_5H_{12}$	$8,0 \pm 0,7$	25—130	а	15
n- $C_6H_{14}$	7±1	100—600	а	58
	$8,1 \pm 0,4$	30—240	а	15
$CH_3OH$	$11 \pm 2$	20—70	а	15
$C_2H_5OH$	8,8	5—20	в	56
	18	10—50	а	15
$CH_3COCH_3$	27	5—20	в	56
$A = NO$				
NO	$0,068 \pm 0,034$	0,05—0,7	ж	59
	$0,13 \pm 0,01$	0,1—5	а	60
	$0,22 \pm 0,02$	0,01—16	а	61
	0,22	0,4—4	а	62
	0,4	4—16	а	63

Таблица I (продолжение)

В	$k_a$ , $10^{-30}$ см <sup>6</sup> /с	$p$ , торр	Метод измерения	Литература
H <sub>2</sub> O	$0,8 \pm 0,2$	60—150	в	64
CO <sub>2</sub>	6	5—20	в	56
NH <sub>3</sub>	1,7	5—20	в	56
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	2,5	5—20	в	56
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,7	5—20	в	56
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	4,6	5—20	в	56
CH <sub>3</sub> OH	6,5	5—20	в	56
A = N <sub>2</sub> O				
N <sub>2</sub> O	$0,006 \pm 0,001$	30—200	в	65
	$0,0056 \pm 0,0002$	10—200	а	66
	0,0046	10—300	а	67
	$0,0047 \pm 0,0001$	5—120	а	68
N <sub>2</sub>	$0,003 \pm 0,0005$	400—900	в	69
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0006	30—400	а	67
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0,001	30—250	а	67
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,0029	5—160	а	67
iso-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,0048	15—120	а	67
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$0,019 \pm 0,002$	20—140	а	67
cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$0,023 \pm 0,003$	30—160	а	67
trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$0,014 \pm 0,001$	40—170	а	67
iso-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	$0,14 \pm 0,02$	15—120	а	67
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$0,013 \pm 0,001$	10—100	а	67
neo-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$0,155 \pm 0,005$	10—100	а	67
He	$1500 \pm 200$	1—60	а	70
Ne	$1000 \pm 500$	1—60	а	70
Ar	$1700 \pm 500$	1—60	а	70
Kr	$1100 \pm 200$	1—60	а	70
Xe	$1100 \pm 100$	1—60	а	70
H <sub>2</sub>	$1200 \pm 200$	1—60	а	70
D <sub>2</sub>	$1200 \pm 200$	1—60	а	70
N <sub>2</sub>	$1700 \pm 200$	1—60	а	70
CO <sub>2</sub>	$1900 \pm 200$	1—60	а	70
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$1900 \pm 200$	1—60	а	70
A = SO <sub>2</sub>				
CO <sub>2</sub>	~ 6	3—160	в	71
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	$55 \pm 4$	8—30	в	71
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$12 \pm 1$	4—180	в	71
CH <sub>3</sub> OH	$70 \pm 5$	8—16	в	71
A = C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>				
N <sub>2</sub>	0,001	2000—6000	в	72
Методы измерений: а — распад плазмы в микроволновом резонаторе; б — распад плазмы в микроволновом волноводе; в — импульсный эксперимент с электронным ступком; г — квазистационарный эксперимент с микроволновым резонатором; д — оптические измерения при распаде плазмы; е — пропорциональный счетчик; ж — масс-спектрометрические измерения при распаде плазмы				

например, для газовых смесей, используемых в активных средах CO<sub>2</sub>-лазеров<sup>80</sup>, но плохо — для смеси N<sub>2</sub>: Ar<sup>81</sup>.

Из рис. 7—11 следует, что энергия автоионизационных состояний  $\varepsilon_1 \sim 10^{-1} - 10^{-2}$  эВ и тем меньше, чем сложнее молекула, к которой прилипает электрон. Последнее объясняется уменьшением колебательного кванта отрицательного иона, где автоионизационными состояниями являются его колебательные уровни. В эксперименте<sup>69</sup> получена резко растущая зависимость  $k_a$  ( $D/\mu$ ) для т. п. к молекуле N<sub>2</sub>O, которая дает оценку  $\varepsilon_1 \gtrsim 1$  эВ. Но результаты<sup>69</sup> можно объяснить диссоциативным прилипанием к молекуле

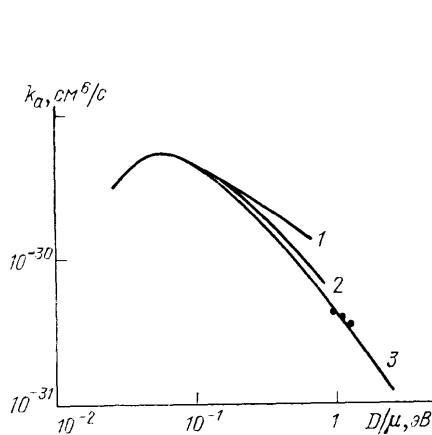


Рис. 7. Константа скорости т. п. к молекуле  $O_2$  с третьим телом  $O_2$ .  
Эксперименты: 1 — <sup>46</sup>, 2 — <sup>75</sup>, точки — <sup>76</sup>; 3 — расчет <sup>83</sup>

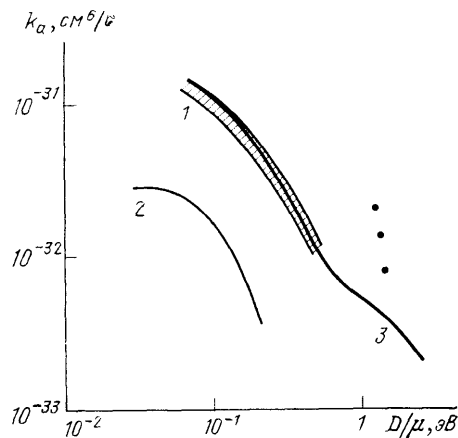


Рис. 8. Константа скорости т. п. к молекуле  $O_2$ .

Третье тело  $N_2$ : 1 — эксперименты <sup>34</sup>, <sup>45</sup>, <sup>46</sup>, точки — <sup>76</sup>; 3 — расчет <sup>84</sup>; третье тело  $He$ : 2 — эксперимент <sup>46</sup>

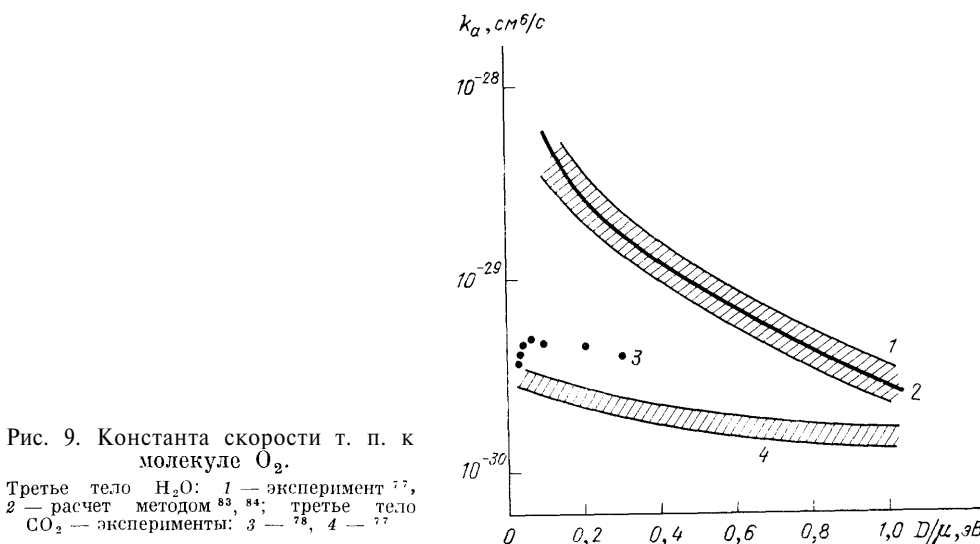


Рис. 9. Константа скорости т. п. к молекуле  $O_2$ .

Третье тело  $H_2O$ : 1 — эксперимент <sup>77</sup>, 2 — расчет методом <sup>83</sup>, <sup>84</sup>; третье тело  $CO_2$  — эксперименты: 3 — <sup>78</sup>, 4 — <sup>77</sup>

$N_2O$  с последующими ионно-молекулярными реакциями <sup>82</sup>, включая отрыв электрона от отрицательного иона и конверсию иона.

Обычно в процессе т. п. участвует много автоионизационных состояний отрицательного иона, параметры которых плохо известны. Исключение составляет ион  $O_2^-$ , для которого они определены с достаточной точностью <sup>2,3,7</sup> отчасти из-за его простоты и практической значимости, отчасти из-за того, что через эти автоионизационные состояния происходит и колебательное возбуждение молекулы  $O_2$  электронным ударом. Детальная информация об ионе  $O_2^-$  позволила развить на основе формулы (14) полуэмпирический подход для расчета константы т. п. к молекуле  $O_2$  в широкой области параметров плазмы <sup>8</sup>. Результаты расчета в рамках этого подхода с учетом неравновесности энергетического распределения электронов приведены на рис. 7—9. При этом предполагалось, что молекулы  $N_2$  и  $H_2O$  в отличие от  $O_2$  эффективно тушат только первое автоионизационное состояние иона  $O_2^-$ . (Аналогичные расчеты для третьего тела  $O_2$  в сходных предположениях выполнены в <sup>85,86</sup>.) Наблюдается хорошее согласие расчетных кривых с экспериментальными данными за исключением работы <sup>76</sup>, точки из которой для третьего тела — молекулы  $N_2$  — лежат заметно выше расчетной кривой.

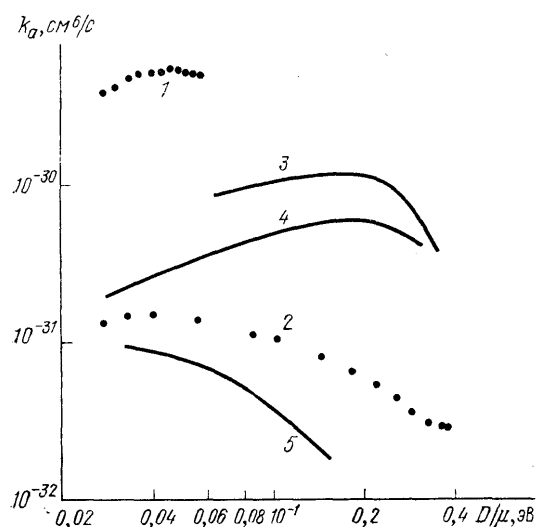


Рис. 10. Экспериментальные данные по константе скорости т. п. к молекулам  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

1 —  $e + \text{SO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{SO}_2^- + \text{C}_2\text{H}_4^{35}$ ; 2 —  $e + \text{SO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{SO}_2^- + \text{N}_2^{35}$ ;  $e + 2\text{NO} \rightarrow \text{NO}^- + \text{NO}$ ; 3 —  $^{64}$ ; 4 —  $^{66}$ ; 5 —  $e + \text{C}_6\text{H}_6 + \text{N}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6^- + \text{N}_2^{72}$

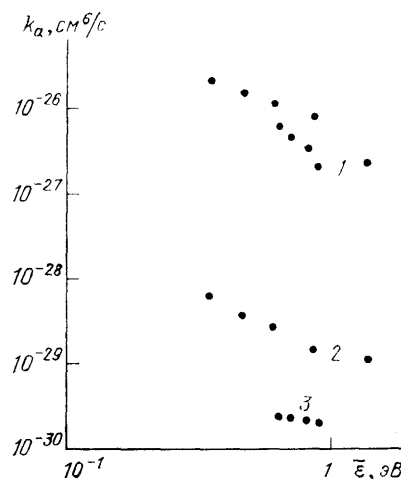


Рис. 11. Константа скорости т. п. к молекуле  $\text{CS}_2$  в зависимости от средней энергии электронов, измеренная в эксперименте <sup>79</sup>.

1 — третье тело  $\text{CS}_2$ , 2 —  $\text{CH}_4$ , 3 —  $\text{N}_2$

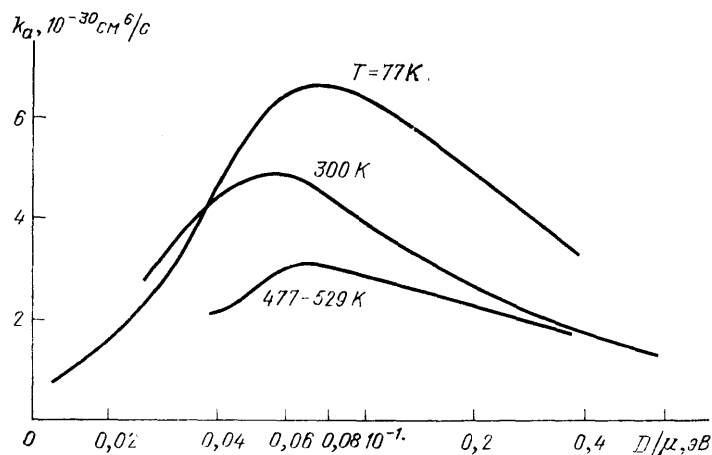


Рис. 12. Зависимость константы скорости т. п. к молекуле  $\text{O}_2$  в чистом кислороде от температуры газа <sup>46,47</sup>

Однако последующий эксперимент <sup>87</sup>, выполненный аналогичным методом, подтвердил правильность расчета.

На рис. 12 приведена зависимость константы т. п. к молекуле  $\text{O}_2$  от температуры газа  $T$  для неравновесных условий, полученная в экспериментах <sup>46,47</sup>. Изменение  $T$  лишь меняет величину константы, сохраняя характер кривых тем же. Здесь от  $T$  зависит только скорость тушения автоионизационных состояний  $k_T^j$  (формула (14)). Согласие результатов расчета на основе полуэмпирического подхода <sup>7,83</sup> для высоких  $T$  с экспериментальными данными <sup>47</sup> подтверждают это. При более высоких значениях  $T$ , а также в сильно неравновесных системах (например, в газовом разряде) становится существенным колебательное возбуждение молекул, что должно сказаться на процессе т. п. Этот эффект изучен теоретически в <sup>89</sup> на примере т. п. к молекуле  $\text{O}_2$ . Формула (14) для константы скорости т. п. к молекуле

в  $v$ -м колебательном состоянии заменяется на

$$k_a(v) = -\frac{\sqrt{2}\pi^2\hbar^3}{m^{3/2}} \sum_j f(\epsilon^j - v\hbar\omega) \frac{g_1^j}{g_e g_A} k_T^j \frac{\Gamma_v^j}{\Gamma^j},$$

где  $\hbar\omega$  — колебательный квант молекулы,  $\Gamma_v^j$  — парциальная ширина  $j$ -го автоионизационного состояния отрицательного иона относительно развала на электрон и возбужденную молекулу. Суммирование проводится по всем автоионизационным уровням иона, лежащим выше  $v$ -го колебательного состояния исходной молекулы. Здесь используется то, что судьба нестабильного отрицательного иона не зависит от состояния молекулы, из которой он образовался. На рис. 13 приведены результаты расчета<sup>89</sup>. Эффективность прилипания падает с ростом номера колебательного уровня  $v$  молекулы  $O_2$ , к которой происходит т. п. С больших  $v$  могут заселяться только высокие автоионизационные состояния иона  $O_2^-$ , скорость стабилизации которых третьим телом, а значит и константа т. п. малы.

Приведенные выше зависимости скорости т. п. от вида третьего тела и газовой температуры присущи именно трехчастичным процессам и, естественно, отсутствуют в случае двухчастичных. Поэтому исследование реакций с участием трех частиц дает качественно новую информацию в физике атомных столкновений. Еще одной особенностью именно трехчастичных процессов является их необычное поведение при высоких давлениях газа. Этот вопрос обсуждается ниже.

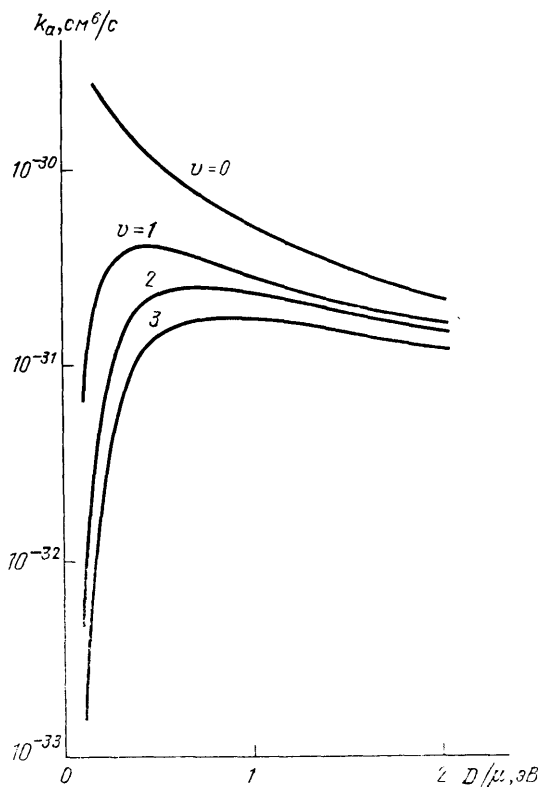


Рис. 13. Константа скорости т. п. к молекуле  $O_2$  в  $v$ -м колебательном состоянии с третьим телом  $O_2$ <sup>89</sup>

## 5. ПРИЛИПАНИЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ГАЗА

Интерпретация данных по прилипанию электрона к молекуле при достаточно высоких давлениях газа ( $\geq 100$  торр) является одним из самых сложных вопросов, несмотря на обилие экспериментальной информации в этой области.

Согласно механизму Блоха — Брэдли повышение давления газа приводит к «насыщению» т. п., которое следует из (7). Оно заключается в том, что при  $[B] \gg (k_T + k_p)^{-1}\tau^{-1}$  константа  $k_a$  уменьшается с ростом давления газа и в пределе больших давлений  $k_a \sim [B]^{-1}$ . (Аналогичный эффект может наблюдаться и для прилипания с участием ван-дер-ваальсовских молекул, но при давлениях газа, на несколько порядков больших рассматриваемых здесь.) При исследовании «насыщения» прилипания удобно переписать формулу (7) в виде

$$\frac{1}{k_a [B]} = \frac{k_T + k_p}{k_T} \frac{1}{k_{np}} + \frac{1}{k_{np}\tau k_T} \frac{1}{[B]}. \quad (16)$$

В отсутствие этого эффекта величина  $(k_a [B])^{-1}$  пропорциональна  $[B]^{-1}$ . «Насыщение» приводит к тому, что прямая, описывающая зависимость  $(k_a [B])^{-1}$  от  $[B]^{-1}$ , проходит выше начала координат. Изучение этого эффекта позволяет вычислять константы, характеризующие кинетику нестабильных отрицательных ионов. Так, если  $k_p \ll k_t$ , то пересечение рассматриваемой прямой с осью ординат определяет значение  $k_{np}$ . Оценка  $k_t$ , для которой

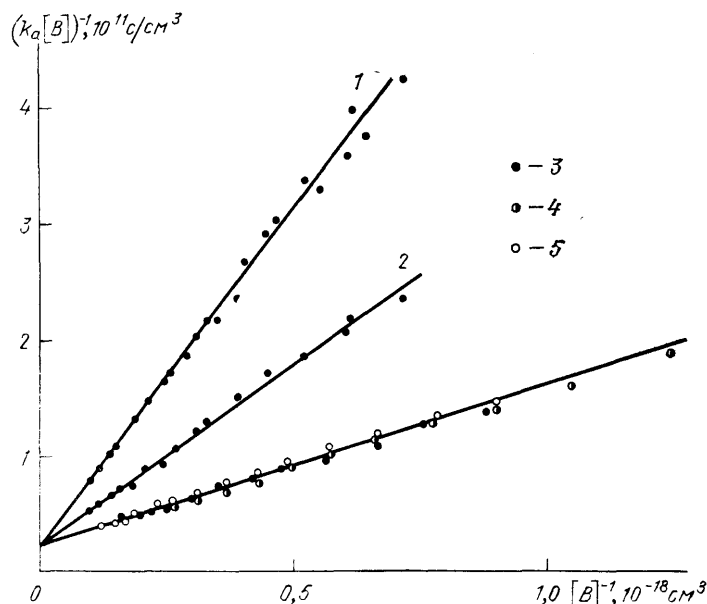


Рис. 14. Зависимость  $(k_a [B])^{-1}$  от  $[B]^{-1}$  для т. п. к молекуле  $O_2^{15}$ .  
1 — третье тело  $C_2H_6$ , 2 —  $C_3H_8$ , 3 —  $n-C_6H_{12}$ , 4 —  $n-C_8H_{14}$ , 5 — нео- $C_8H_{14}$ .

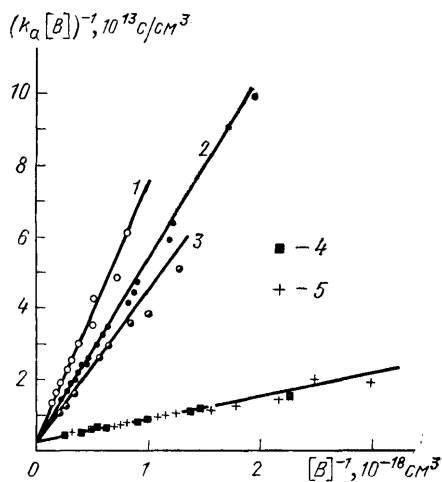


Рис. 15. Зависимость  $(k_a [B])^{-1}$  от  $[B]^{-1}$  для т. п. к молекуле  $N_2O^{67}$ .  
1 — третье тело trans- $C_4H_8$ , 2 — 1- $C_4H_8$ , 3 — cis-2- $C_4H_8$ , 4 — iso- $C_4H_8$ , 5 — нео- $C_6H_{12}$ .

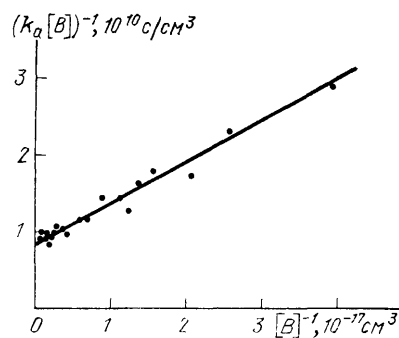


Рис. 16. Зависимость  $(k_a [B])^{-1}$  от  $[B]^{-1}$  для т. п. к молекуле  $NO_2$  с третьим телом  $n-C_4H_{10}^{70}$ .

обычно выбирается константа поляризационного захвата, из наклона этой прямой позволяет вычислять время жизни нестабильного иона  $\tau$ .

На рис. 14—16 приведены экспериментальные зависимости  $(k_a [B])^{-1}$  от  $[B]^{-1}$  для т. п. тепловых электронов к молекулам  $O_2^{15}$ ,  $N_2O^{67}$  и  $NO_2^{70}$  с различными молекулами в качестве третьего тела. Эти зависимости, снятые

при давлениях газа до нескольких сот торр, хорошо описываются формулой (16). Прямые на рис. 14 и 15, соответствующие разным третьим телам, пересекают ось ординат в одной и той же точке. Поскольку величина  $k_{\text{пр}}$ , в отличие от  $k_t$  и  $k_p$ , не зависит от вида третьего тела, то последнее свидетельствует о том, что  $k_t \gg k_p$ . Значения  $k_{\text{пр}}$ , определенные из рис. 14–16 для молекул  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$ , равны соответственно  $(4,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}^{15}$ ,  $(5,8 \pm 0,6) \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}^{67}$  и  $1,1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}^{70}$ . Оценки времени жизни  $\tau$ , полученные из рассмотрения эффекта «насыщения» прилипания, дают для  $\text{O}_2$   $(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-10} \text{ с}^{15}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  —  $1,8 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{67}$ ,  $\text{NO}_2$  —  $10^{-8} \text{ с}^{70}$ . Прилипание тепловых электронов к молекуле  $\text{O}_2$  идет только через первое автоионизационное состояние иона  $\text{O}_2^+$ , которому и соответствует величина  $\tau$ , восстановленная в <sup>15</sup>. Она хорошо согласуется со значением  $\tau = 0,88 \cdot 10^{-10} \text{ с}$ , полученным в <sup>90</sup> из обработки данных экспериментов с электронным пучком, где измерялось сечение колебательного возбуждения молекулы  $\text{O}_2$  электронным ударом. Этот процесс идет через те же автоионизационные состояния иона  $\text{O}_2^+$ , что и т. п. Сходные значения для  $\tau$  следуют и из теоретических оценок:  $3 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{12}$  и  $0,74 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{91}$ . Исключение составляют результаты экспериментов <sup>34, 92, 93</sup> с электронным сгустком, где также наблюдалось явление «насыщения» прилипания, анализ которого приводил к значению  $\tau \sim 10^{-12} \text{ с}$  для иона  $\text{O}_2^+$ . Но опыты <sup>34, 92, 93</sup> выполнялись при давлениях на несколько порядков больших, чем в <sup>15</sup>. Возможно, в этом случае происходит смена механизма т. п. или существенно меняются параметры иона  $\text{O}_2^+$  под действием окружающей среды.

Выше при обсуждении эффекта «насыщения» предполагалось, что основной вклад в прилипание дает только одно автоионизационное состояние иона  $\text{A}^-$ . Именно такой случай реализуется для прилипания тепловых электронов к молекуле  $\text{O}_2$ . Для более сложных молекул или при более высоких энергиях электронов прилипание может идти через многие автоионизационные состояния иона  $\text{A}^-$  с различными значениями  $k_{\text{пр}}$ ,  $\tau$ ,  $k_t$ . Тогда формула (16) уже не применима и рассуждения, изложенные выше, пригодны лишь для качественных оценок. В этом случае количественное изучение эффекта «насыщения» прилипания возможно только при наличии детальной информации об автоионизационных состояниях иона  $\text{A}^-$ . Она имеется для иона  $\text{O}_2^+$ , что позволило провести расчет <sup>94</sup> эффекта «насыщения» для процесса  $e + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}_2$  во внешнем электрическом поле. Рассматривались условия, типичные для экспериментов с электронным сгустком, в которых электроны нагреваются электрическим полем и имеют неравновесное распределение по энергиям. Результаты расчета <sup>94</sup> хорошо согласуются с экспериментальными данными <sup>75</sup>.

С ростом давления газа все более важными становятся процессы прилипания с участием четырех частиц:



Появляется дополнительный канал прилипания, вклад которого растет с увеличением давления газа. Этот эффект наблюдался во многих экспериментах, а в ряде случаев удалось получить количественные данные по скорости процесса (17). Для  $T_e = T = 300 \text{ К}$  они приведены в <sup>7, 67, 95</sup>. Возможные механизмы процесса (17) на примере прилипания к молекуле  $\text{O}_2$  обсуждаются в <sup>96</sup>. Это могут быть процессы с участием ван-дер-ваальсовских молекул, нестабильных комплексов типа  $(\text{A}^-) \cdots \text{B}$  или  $(\text{A}^- \cdots \text{B})$  и т. д. Наличие неустойчивых комплексов приводит к эффектам, аналогичным «насыщению» в случае т. п., что дает в результате сложную зависимость скорости прилипания от давления газа. Изучение процессов такого типа только начинается и надежность знания их характеристик пока невелика.

При дальнейшем повышении давления газа наряду с реакциями (17) становятся важными и процессы более высокого порядка. Для описания прилипания электронов к молекулам в этом случае автор <sup>97</sup> предложил статисти-

ческий подход, в рамках которого была дана интерпретация ряда экспериментальных данных по прилипанию к молекуле  $O_2$ .

Выше рассматривалась зависимость скорости прилипания от давления газа, связанная с особенностями его механизма. Константа скорости прилипания зависит и от функции распределения электронов по энергиям  $f(\epsilon)$ , которая также может меняться с ростом давления. Так, функция  $f(\epsilon)$  для слабоионизованной плазмы во внешнем электрическом поле является неравновесной<sup>42</sup>. Электроны набирают энергию от внешнего поля и отдают ее при столкновениях с нейтральными частицами. Для характеристики скорости релаксации энергии электронов вводится частота  $\nu_n$ . Обычно она линейно зависит от давления газа, и функция  $f(\epsilon)$  определяется приведенным электрическим полем  $E/N$ . При наличии т. п. ситуация меняется. С ростом давления увеличивается отношение частоты прилипания  $\nu_a$  к  $\nu_n$  и при  $\nu_a \sim \nu_n$  сама функция  $f(\epsilon)$  оказывается зависящей от скорости прилипания. Тогда константа  $k_a$  определяется не только параметром  $E/N$ , но и  $N$ . Рассматриваемый эффект теоретически исследовался в случае прилипания к молекуле  $O_2$  для чистого кислорода<sup>85,86</sup> и воздуха<sup>86</sup>. Результаты расчета<sup>85,86</sup> показывают, что он приводит качественно к тем же зависимостям, что и эффект «насыщения» прилипания, но в количественном отношении он заметно меньше.

Другой эффект, связанный с неравновесностью функции  $f(\epsilon)$  из-за прилипания электронов, обнаружен авторами<sup>98,53</sup>. В условиях этих экспериментов при сравнительно малых давлениях (10 торр) наблюдалось уменьшение константы скорости т. п. тепловых электронов с ростом давления газа для чистого кислорода. Этот эффект, получивший название «прилипательного охлаждения», объясняется в<sup>98,53</sup> следующим образом. Согласно механизму Блоха — Брэдли в прилипании участвуют свободные электроны только из узкой энергетической области вблизи резонанса, связанного с первым автоионизационным состоянием  $O_2^-$ , при энергиях  $\epsilon_1 \sim 0,09$  эВ. Если частота прилипания  $\nu_a$  не мала по сравнению с частотой релаксации энергии электронов  $\nu_n$  в этой области, то уход электронов в результате прилипания приводит к уменьшению их числа с энергией  $\epsilon_1$ , а следовательно, и к падению скорости прилипания. Функция  $f(\epsilon)$  для энергий  $\epsilon \sim \epsilon_1$  отклоняется от максвелловской. Поскольку температура газа  $T < \epsilon_1$ , то обедняется высокоэнергетическая часть  $f(\epsilon)$ , что соответствует «охлаждению» электронного газа. Частоты  $\nu_a$  и  $\nu_n$  имеют различную зависимость от плотности газа  $N$ :  $\nu_a \sim N^2$ , а  $\nu_n \sim N$ , и с ростом давления газа эффект «прилипательного охлаждения» должен увеличиваться.

Частота  $\nu_n$  для молекулярного кислорода при  $\epsilon \sim \epsilon_1$  определяется вращательным возбуждением молекул  $O_2$  при столкновении с электроном, вероятность которого мала. Небольшие добавки других молекулярных газов ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ) приводят к увеличению  $\nu_n$ , а следовательно, и к уменьшению рассматриваемого эффекта. Последнее подтверждается результатами экспериментов<sup>98,53</sup>. Теоретическое рассмотрение эффекта «прилипательного охлаждения» для молекулярного кислорода выполнено в<sup>99,100</sup>. Автор<sup>99</sup> с помощью численного решения уравнения Больцмана получил хорошее согласие с экспериментальными данными<sup>98,53</sup>. При этом была извлечена новая информация — абсолютные значения сечений вращательного возбуждения молекулы  $O_2$  электронным ударом, которое происходит через образование нестабильного иона  $O_2^-$ . Результаты работы<sup>100</sup>, выполненной методом Монте-Карло, дают меньший эффект по сравнению с наблюдаемым в экспериментах<sup>98,53</sup>. Такой вывод получен в<sup>100</sup> из-за предположения о бесконечности величины  $\nu_n$  вне области резонанса.

Следует заметить, что эффект «прилипательного охлаждения» пропадает с ростом степени ионизации из-за электрон-электронных столкновений, которые приводят к установлению равновесного распределения по энергиям. Для молекулярного кислорода это происходит, согласно оценкам, при степенях ионизации, больших  $10^{-8} - 10^{-7}$ .

Перечисленные выше возможные причины изменения скорости прилипания с ростом давления газа в конкретных ситуациях могут действовать одновременно, что затрудняет анализ экспериментальных данных. Если же такого наложения не происходит, то исследование прилипания в плотных газах позволяет получать новую ценную информацию о механизме т. п. и его промежуточных продуктах.

## 6. ПРИЛИПАНИЕ ЭЛЕКТРОНА К МОЛЕКУЛЕ В ЖИДКОСТИ

Предельным случаем прилипания электрона к молекуле при высоких давлениях газа является процесс, происходящий в жидкости. Он в некоторой степени аналогичен процессу т. п. в газе, где роль третьего тела играет окружающая плотная среда.

К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по прилипанию электрона к молекуле в жидкости и сделаны первые шаги теоретического рассмотрения этого вопроса<sup>9,10,101</sup>, которое основано на аналогии между процессами в жидкости и в газе. Но в газовой фазе электрон является свободным, а в жидкости — нет. Понятие квазисвободного электрона используется для неполярных жидкостей, где, согласно экспериментальным данным, электронная подвижность велика ( $> 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/В с). Причем считается, что если в сжиженных благородных газах электрон всегда находится в квазисвободном состоянии, то в большинстве других исследованных неполярных жидкостей часть времени электрон проводит в квазисвободном, а часть — в связанном состоянии<sup>9,10</sup>. Для полярных жидкостей, типичным представителем которых является вода, равновесное состояние электрона является связанным. Здесь электрон находится в потенциальной яме, происхождение которой вызвано поляризационным взаимодействием электрона и дипольными молекулами среды<sup>101</sup>. Ниже рассматриваются неполярные жидкости, в которых свойства электрона наиболее близки к газовым. На их примере демонстрируются особенности прилипания в плотных средах и эффективность подхода, основанного на представлениях из теории газозфазных процессов, для описания прилипания электрона в жидкости.

В конденсированной фазе малая подвижность электрона приводит к снижению скорости прилипания по сравнению с газом. Поэтому эффективная константа скорости прилипания в жидкости, как и любой химической реакции, равна<sup>10</sup>

$$k^{-1} = k_d^{-1} + \tilde{k}_a^{-1}, \quad (18)$$

где  $k_d$  — величина, характеризующая скорость, с которой участвующие в процессе электрон и молекула диффундируют навстречу друг другу,  $\tilde{k}_a$  — константа скорости для сблизившихся частиц. Обычно предполагается, что  $k_d = 4\pi RD$ , где  $R$  — «радиус столкновения», который равен сумме эффективных радиусов электрона и молекулы, участвующей в процессе. Аналогично коэффициент  $D$  есть сумма коэффициентов диффузии электрона в жидкости  $D_e$  и молекулы  $D_m$ . Из-за  $D_e \gg D_m$   $k_d = 4\pi RD_e$ . Подвижность электронов  $\mu$  связана с  $D_e$  соотношением Эйнштейна:  $D_e/\mu = T$ . Для жидкости, где электронная подвижность, а следовательно, и коэффициент  $D_e$  малы ( $D_e < 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с), выражение (18) сводится к

$$k = k_d = 4\pi RD_e.$$

В этом случае скорость прилипания электронов к молекуле в различных жидкостях должна быть пропорциональна значениям  $D_e$  или  $\mu$  в этих средах. Такие зависимости наблюдались в экспериментах, где исследовалось прилипание электрона к молекулам SF<sub>6</sub> и пирена в ряде неполярных жидкостей<sup>9,10</sup>. Область изменения значений  $k$  и  $D_e$  составляла несколько порядков.

Когда значения  $D_e$  и  $\mu$  велики, диффузию можно не учитывать и  $k = \tilde{k}_a$ .

При теоретическом рассмотрении механизма прилипания электрона в жидкости предполагается, что, как и в газовой фазе, он идет через промежуточную стадию — нестабильный отрицательный ион<sup>9,10</sup>. Скорость процесса зависит от взаимного расположения электронных термов молекулы и ее отрицательного иона. Из-за взаимодействия с окружающей средой энергия квазисвободного электрона в жидкости изменяется на величину  $V_0$ , которая определяется балансом короткодействующих сил отталкивания и дальнедействующих поляризационных сил притяжения. Она может быть как положительной, так и отрицательной. В последнее время развит ряд методов и проведено измерение этой величины во многих жидких средах<sup>10</sup>.

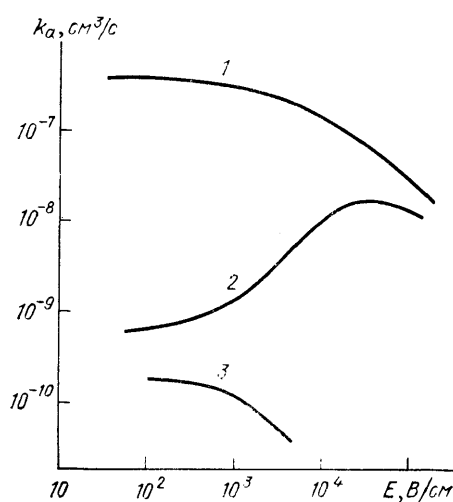


Рис. 17. Зависимость от электрического поля константы скорости прилипания электрона к молекулам  $\text{SF}_6$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  в жидком аргоне при  $T=87\text{ K}$ <sup>102</sup>.  
1 —  $\text{SF}_6$ , 2 —  $\text{N}_2\text{O}$ , 3 —  $\text{O}_2$ .

сильно различаются между собой, то прилипание электрона к молекуле в жидкости в значительной степени аналогично соответствующему процессу в газе. В случае прилипания электрона к сложной молекуле, когда скорость этого процесса в газе линейно зависит от давления, следует ожидать близких констант скорости в жидкости и газе.

На рис. 17 приведены результаты измерения<sup>102</sup> зависимости константы прилипания электрона к молекулам  $\text{SF}_6$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{O}_2$  в сжиженном аргоне при  $T = 87\text{ K}$  от напряженности внешнего электрического поля, которое, как и в газе, приводит к нагреву электронов. Авторами<sup>102</sup> также выполнен расчет этой константы для  $\text{SF}_6$  с учетом неравновесности энергетического распределения электронов в жидкости и использованием сечения прилипания, полученного из экспериментов в газе. Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными для жидкости как по абсолютной величине, так и по зависимости от электрического поля. Кроме того, измеренные скорости прилипания тепловых электронов ( $E \rightarrow 0$ ) к молекуле  $\text{SF}_6$  в газе и жидком аргоне близки друг к другу.

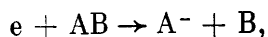
В случае, когда скорость прилипания электрона к молекуле в газе квадратично зависит от давления и применим механизм Блоха — Брэдбери, процесс в жидкости идет, как и в пределе высоких давлений газа. Тогда константа скорости прилипания в жидкости равна величине  $k_{\text{np}}$  — константе захвата электрона молекулой в газе с образованием нестабильного отрицательного иона. При этом предполагается, что автоионизационные состояния иона всегда стабилизируются при столкновениях с атомами и молекулами жидкости. Зависимость скорости прилипания электрона к молекуле от нап-

Для неполярных жидкостей значения  $V_0$  меняются от  $-0,6$  до  $0,2$  эВ. Аналогичным образом из-за поляризации молекул окружающей среды изменяется энергия отрицательного иона на величину  $P_0$ , которая для неполярных жидкостей лежит в области  $-1,5 \pm 0,8$  эВ. В результате относительное расположение термов молекулы и отрицательного иона, помещенных в жидкость, сдвигается на величину  $V_0 - P_0$ , равную  $0,3 - 2,5$  эВ для исследуемых жидкостей.

В случае недиссоциативного захвата электрона влияние жидкости приводит к тому, что процесс идет через более высокие колебательные состояния отрицательного иона, которые становятся его нижними нестабильными уровнями. Кроме того, окружающая плотная среда, играющая роль третьего тела, приводит к стабилизации отрицательного иона. Если характеристики колебательных уровней отрицательного иона не

ряженности внешнего электрического поля в газе определяется функцией  $k_{пр}(E)$ . Поэтому аналогичная зависимость должна наблюдаться и в жидкости. Экспериментальные данные <sup>102</sup> по константе прилипания к молекуле  $O_2$  в жидком аргоне, приведенные на рис. 17, хорошо подтверждают этот факт. Абсолютное значение этой константы для слабых электрических полей также согласуется с результатом эксперимента <sup>93</sup>, выполненном в этилене при больших давлениях газа, который при пересчете к условиям эксперимента <sup>102</sup> дает значение  $k_{пр} \sim 1,2 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с<sup>10</sup>. Следует заметить, что для величины  $k_{пр}$  при исследовании прилипания в области более низких давлений газа авторами <sup>15</sup> получены значения, в 50 раз меньшие, чем в <sup>93</sup>. Для объяснения этого противоречия необходимы дальнейшие эксперименты при высоких давлениях газа.

Диссоциативное прилипание электрона к молекуле



зависящее в газе только от молекулы АВ и энергии электрона, в жидкости приобретает черты трехчастичного процесса, так как определяется и окружающей средой. В газе диссоциативное прилипание осуществляется следующим образом <sup>2,3,8,103</sup>. При столкновении электрона с молекулой система переходит на отталкивательный терм нестабильного отрицательного иона. Если при разлете нестабильное состояние не успевает распасться на электрон и молекулу, то в результате образуется устойчивый отрицательный ион  $A^-$ . Сечение диссоциативного прилипания  $\sigma_{дп}$  имеет резонансную зависимость от энергии электронов и равно произведению сечения захвата электрона молекулой  $\sigma_{захв}$  на вероятность  $P$  того, что отрицательный ион не успеет развалиться в процессе разлета ядер:

$$\sigma_{дп} = \sigma_{захв} P.$$

Величина  $P$  определяется выражением

$$P = \exp \left( - \int_R^{R_c} \frac{\Gamma dR}{v_R} \right), \quad (19)$$

где  $R$  — межъядерное расстояние, соответствующее захвату электрона молекулой АВ,  $R_c$  — точка пересечения термов молекулы и иона,  $v_R$  — радиальная компонента относительной скорости ядер,  $\Gamma$  — полная ширина автоионизационного состояния отрицательного иона.

Зависимости сечения диссоциативного прилипания от энергии электронов и константы скорости от средней энергии или внешнего электрического поля в жидкости согласно приведенным выше положениям остаются качественно теми же, что и в газе. Но максимум сечения при этом сдвигается на величину  $(V_0 - P_0)$ . Действительно, экспериментальные данные <sup>102</sup> по прилипанию электрона к молекуле  $N_2O$  в жидком Аг, приведенные на рис. 17, похожи на аналогичные кривые в газовой фазе <sup>2,3</sup>. Авторами <sup>102</sup> также на основе численного определения энергетического распределения электронов в жидкости восстановлено сечение прилипания к  $N_2O$  в жидком Аг и Хе. Оно приведено на рис. 18, где для сравнения также изображено сечение того же процесса в газовой фазе <sup>2</sup>. Здесь особенно наглядно виден сдвиг максимума

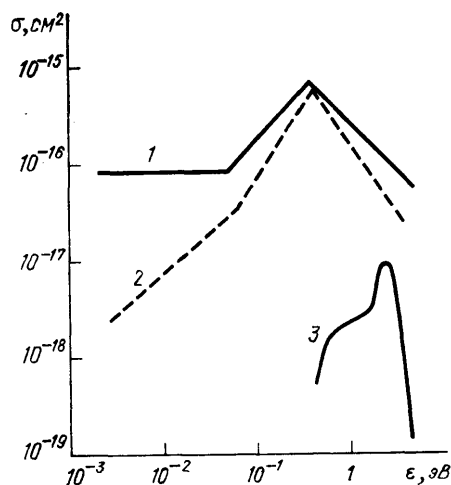


Рис. 18. Сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле  $N_2O$  в жидком Аг (1) <sup>102</sup>, жидком Хе (2) <sup>102</sup> и газовой фазе (3) <sup>2</sup>

по энергии на  $\sim 2$  эВ в жидкости, который равен  $(V_0 - P_0)$ . В отличие от величины  $V_0$  значение  $P_0$  прямо в экспериментах не измеряется. Для ее оценки используют приближенные формулы<sup>10</sup>. Величину  $P_0$  можно определить из сдвига максимума сечения или константы по энергии электронов. Такой подход использован в<sup>104</sup> при рассмотрении прилипания к молекуле  $N_2O$ , где для иона  $O^-$  в жидком Ag получено  $P_0 = 1,8$  эВ.

При переходе от газа к жидкости не только происходит сдвиг максимума сечения прилипания к молекуле  $N_2O$  по энергии, но и величина этого максимума увеличивается на 2 порядка. Причину такого увеличения можно понять из следующих рассуждений. Уменьшение энергии автоионизационного состояния  $\epsilon_i$  приводит к увеличению его времени жизни и падению ширины резонанса  $\Gamma$  по закону  $\Gamma \sim \epsilon_i^{l+1/2}$ <sup>2,14</sup>, где  $l$  — орбитальное квантовое число электрона, участвующего в захвате с образованием автоионизационного состояния отрицательного иона, вдали от молекулы. Физическая причина такой зависимости состоит в том, что при распаде нестабильного иона электрону с меньшей энергией труднее преодолеть потенциальный барьер, который определяется главным образом центробежными силами, а следовательно, увеличивается с ростом  $l$ . В случае прилипания к молекуле  $N_2O$   $l = 1$ <sup>105</sup>. Тогда уменьшение  $\epsilon_i$  от 2,2 эВ в газе до 0,3 эВ в жидком Ag должно приводить к уменьшению  $\Gamma$  в 20 раз. Сечение захвата электрона молекулой  $N_2O \sigma_{захв}$  при этом меняется слабо. Более чувствительной к изменению  $\Gamma$  оказывается величина  $P$ . При прилипании к молекуле  $N_2O$  в газе  $P \sim 10^{-2105}$ . Уменьшение  $\Gamma$ , а следовательно, и показателя экспоненты в (19) в 20 раз приводит к  $P \approx 1$ . В результате максимум сечения прилипания в жидком Ag должен быть на два порядка больше, чем в газе, что и подтверждается рис. 18.

Выше обсуждение относилось в основном к жидкому Ag. Аналогичные данные получены и для жидкого Xe<sup>102</sup>. В неполярных молекулярных жидкостях описание усложняется из-за возможности локализованных состояний электронов. Однако и здесь подход, основанный на представлениях из теории реакций в газовой фазе, позволяет объяснить многие закономерности: зависимость скорости прилипания к молекуле от ее вида, величины  $V_0$ , температуры жидкости и т. д.<sup>9,10</sup>.

## 7. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ТРЕХЧАСТИЧНОМ ПРИЛИПАНИИ ЭЛЕКТРОНА

Изучение изотопического эффекта в процессах электрон-молекулярных столкновений открывает новые возможности для понимания их механизма, поскольку при замене одного изотопа на другой изменяется колебательный квант и ряд других характеристик молекул при неизменном электронном взаимодействии. Так, авторы эксперимента<sup>44</sup> использовали этот эффект для исследования стабилизации автоионизационных состояний иона  $O_2^-$  при столкновении с молекулами  $H_2$  и  $D_2$ . Согласно<sup>44</sup> процесс стабилизации происходит в результате колебательно-поступательной релаксации<sup>106</sup>.

Изотопическое замещение в молекуле  $O_2$ , несмотря на малое относительное изменение массы частиц, также существенно влияет на скорость процесса т. п. тепловых электронов<sup>20,107,108</sup>, идущего через нестабильный ион  $O_2^-$ . При включении в молекулу тяжелых изотопов уменьшается колебательный квант иона  $O_2^-$ , что вызывает сдвиг энергии его автоионизационных состояний. В результате уменьшается энергетический порог процесса т. п. и растет его скорость. Для тепловых энергий электронов важно только первое автоионизационное состояние иона  $O_2^-$ , которое является его четвертым колебательным уровнем. Энергия этого состояния при замене иона  $^{16}O_2^-$  на  $^{18}O_2^-$  согласно оценкам уменьшается на величину  $\Delta\epsilon = 0,025 - 0,03$  эВ. Скорость т. п. к молекуле с тяжелыми изотопами растет в  $\exp(\Delta\epsilon/T)$  раз и для  $T =$

$= 300$  К она должна увеличиться в 2,5—3 раза. С ростом температуры изотопический эффект уменьшается.

В табл. II приведены экспериментальные данные по изотопическому эффекту в т. п. тепловых электронов ( $T_e = T = 300$  К) к молекуле  $O_2$  с

Таблица II. Константа скорости тройного прилипания электрона к молекулам  $^{18}O_2$  и  $^{16}O_2$  с третьим телом  $M$  при  $T = 300$  К

$M$	$k_a^{18}$ , $10^{-30}$ см <sup>6</sup> /с	$k_a^{16}$ , $10^{-30}$ см <sup>6</sup> /с	$k_a^{18}/k_a^{16}$	Литература
He	$0,028 \pm 0,004$	$0,033 \pm 0,003$	$0,85 \pm 0,2$	108
Ne	$0,024 \pm 0,005$	$0,023 \pm 0,003$	$1,0 \pm 0,4$	108
Ar	$0,01 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$\sim 1$	108
Kr	$0,03 \pm 0,02$	$0,05$	$0,6 \pm 0,4$	108
Xe	$0,01 \pm 0,01$	$0,085 \pm 0,005$	$\sim 0,1$	108
H <sub>2</sub>	$0,94 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,03$	$2,0 \pm 0,2$	107
D <sub>2</sub>	$0,35 \pm 0,02$	$0,140 \pm 0,005$	$2,5 \pm 0,2$	107
N <sub>2</sub>	$0,11 \pm 0,01$	$0,085 \pm 0,005$	$1,3 \pm 0,2$	107
O <sub>2</sub>	$5,1 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$2,3 \pm 0,3$	20, 107
CO <sub>2</sub>	$6,4 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,2$	107
CH <sub>4</sub>	$0,43 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,01$	$1,3 \pm 0,2$	108
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2,8 \pm 0,3$	$1,3 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,6$	108
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	$5,8 \pm 0,4$	$3,0 \pm 0,5$	$1,9 \pm 0,6$	108
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$9,1 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,1$	20
neo-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$12 \pm 2$	$7 \pm 1$	$1,7 \pm 0,6$	108

различными атомами и молекулами в качестве третьего тела. Для процессов с большой константой скорости ( $10^{-29} - 10^{-30}$  см<sup>6</sup>/с) результаты экспериментов хорошо согласуются с теоретической оценкой, что подтверждает механизм Блоха — Брэдбери. Если скорость процесса мала, то и незначителен изотопический эффект. Последнее интерпретируется авторами<sup>20, 107, 108</sup> как преобладание механизма, связанного с прилипанием к ван-дер-ваальсовским молекулам, для которого этот эффект невелик. Данный механизм выступает на первый план, если прилипание через нестабильный отрицательный ион неэффективно.

На рис. 2 приведены результаты эксперимента<sup>20</sup> по исследованию изотопического эффекта в т. п. к молекуле  $O_2$  в чистом кислороде при уменьшении температуры. Опыты проводились в условиях  $T_e = T$ . Уменьшение изотопического эффекта при низких температурах также свидетельствует о смене механизма т. п.: переходе от механизма Блоха — Брэдбери к механизму с участием ван-дер-ваальсовых молекул. Такой же вывод следует и из анализа формы кривых на рис. 2.

В<sup>109</sup> на основе полуэмпирического подхода исследован изотопический эффект для т. п. электрона к молекуле  $O_2$  в зависимости от температуры электронов  $T_e$  и давления газа  $p$  при неизменной газовой температуре  $T = 300$  К. С ростом  $T_e$  изотопический эффект падает и при  $T_e \gg \Delta \epsilon$  исчезает. При высоких давлениях дополнительный эффект возникает из-за «насыщения» прилипания, которое проявляется, если перестает выполняться условие (8). Уменьшение энергии автоионизационного состояния в ионе  $O_2^-$  с тяжелыми изотопами приводит к росту времени его жизни  $\tau$ , а следовательно к более быстрому появлению «насыщения» прилипания с ростом давления газа и уменьшению величины  $k_a$ . Из-за этого при высоких давлениях газа суммарный изотопический эффект уменьшается и даже меняет знак.

Таким образом, значительный изотопический эффект в процессе т. п., идущем по схеме Блоха—Брэдбери, и его отсутствие в других случаях позволяют достаточно просто отвечать на вопрос о механизме прилипания.

### 8. ТРЕХЧАСТИЧНОЕ ПРИЛИПАНИЕ ЭЛЕКТРОНА В СЛАБОИОНИЗОВАННОМ ГАЗЕ

Процесс т. п. как наиболее быстрый канал гибели электронов играет существенную роль в слабоионизованной плазме. Сюда относится прежде всего ее естественное образование — ионосфера Земли. Отрицательные ионы оказываются важными в нижней части ионосферы — так называемой области  $D$ , которая расположена на высотах 60–90 км. На больших высотах, с одной стороны, уменьшается скорость образования отрицательных ионов из-за падения концентрации нейтральных частиц, а с другой — появляется эффективный канал разрушения отрицательных ионов в экзотермических реакциях с атомами  $O$ , доля которых растет с высотой.

Главным каналом образования отрицательных ионов и гибели электронов в области  $D$  является реакция <sup>110–112</sup>



Дальше ионы  $O_2^-$  вступают в сложную цепь процессов, которые приводят либо к освобождению электронов, либо к образованию более устойчивых отрицательных ионов —  $NO_3^-$  и  $HSO_3^-$ . Важность процесса т. п. для аэронавтики и послужила толчком к его исследованию в лабораторной плазме. Аналогичным образом процесс т. п. влияет и на искусственные плазменные образования в атмосфере Земли <sup>113,114</sup>, приводя к уменьшению плотности свободных электронов, а значит и меняя свойства такой плазмы.

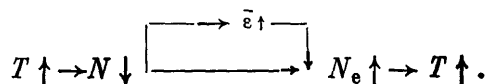
Другим примером ситуации, где т. п. существенно сказывается на характеристиках плазмы, является газовый разряд. Гибель электронов в результате т. п. приводит к уменьшению тока разряда, а следовательно, и энерговыклада. Наряду с количественными рассматриваемый процесс иногда вызывает и качественные изменения явлений в газовом разряде. Так, т. п. может быть причиной «синергетического» эффекта при электрическом пробое газовых диэлектриков, который заключается в том, что порог пробоя бинарной газовой смеси оказывается выше соответствующих порогов для чистых газов <sup>115</sup>. Прилипание электронов к молекулам способствует уменьшению проводимости газа и препятствует развитию пробоя. Если гибель электронов в газе молекул  $A$  определяется процессом т. п.



эффективность которого значительно возрастает при замене третьего тела  $A$  на молекулу  $B$ , то в смеси молекул  $A$  и  $B$  суммарная скорость прилипания возрастает, что приводит к увеличению порога пробоя. При переходе к чистому газу из молекул  $B$  пропадает основной канал гибели электронов — т. п. к молекулам  $A$ , и развитие пробоя снова облегчается. Такой эффект наблюдается, например, в смесях  $C_3F_8$  —  $SF_6$ ,  $OCS$  —  $SF_6$ ,  $1-C_3F_6$  —  $C_4F_8$  <sup>115</sup>. Рассматриваемые вопросы оказываются важными при оптимизации электроизоляционных свойств газовых диэлектриков для силовой электроаппаратуры.

Процесс т. п. электронов влияет не только на стационарные характеристики газового разряда, но и на его устойчивость. Он приводит к ускорению развития перегретой неустойчивости несамостоятельного газового разряда, используемого для накачки электроионизационных лазеров. Эта неустойчивость нарушает однородность горения разряда и вызывает его контракцию <sup>116–119</sup>. Механизм перегретой неустойчивости несамостоятельного газового разряда, где электроны образуются под действием внешнего ионизатора и гибнут в результате т. п., можно понять из следующих рассуждений. Пусть в однородной разрядной плазме из-за малой флуктуации произошло локальное возрастание температуры газа  $T$  в направлении, перпендикулярном электрическому току. Поскольку давление в среде выравнивается быстро, со скоростью звука, то повышение температуры вызывает тепловое

расширение и уменьшение плотности молекул  $N$ . В результате падает скорость передачи энергии от электронов к молекулам, что приводит к росту приведенного электрического поля  $E/N$  и средней энергии электронов  $\bar{\epsilon}$ . И уменьшение  $N$ , и рост  $\bar{\epsilon}$  вызывают уменьшение скорости т. п., а следовательно, увеличивают плотность электронов  $N_e$ . Последнее приводит к дальнейшему росту джоулева нагрева и  $T$ . Процесс увеличения температуры газа, начавшийся случайным образом, будет продолжаться дальше. В результате происходит контракция разряда — ток течет по узкому каналу. Описанную цепочку можно изобразить следующим образом:



В<sup>118</sup> выполнен расчет инкремента развития перегревной неустойчивости в смеси  $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He}$  с параметрами плазмы, характерными для электроионизационного  $\text{CO}_2$ -лазера — типичного представителя источников когерентного инфракрасного излучения с высокими энергетическими показателями. При этом наряду с т. п. рассмотрены другие каналы гибели электронов: диссоциативное прилипание и рекомбинация. Согласно<sup>118</sup> быстрее всего перегревная неустойчивость развивается в случае т. п., причем скорость роста возмущений пропорциональна вкладываемой в разряд мощности. Молекулы, к которым происходит т. п. электронов, могут сразу присутствовать в активной среде лазера в виде примеси или образовываться в результате плазмохимических реакций. Развитие перегревной неустойчивости приводит к ограничению ряда характеристик электроионизационных лазеров.

## 9. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Т. п. электрона к молекуле является одним из основных процессов в кинетике заряженных частиц для достаточно плотной низкотемпературной плазмы с электроотрицательными компонентами. Первоначальный интерес к этому процессу был вызван исследованиями ионосферы Земли. Впоследствии была понята важная роль т. п. при создании искусственных плазменных образований в атмосфере, при зажигании и поддержании различных форм газового разряда, а следовательно, и в прикладных направлениях физики газоразрядной плазмы. За последнее десятилетие достигнут существенный прогресс в понимании механизма т. п. и накоплен большой фактический материал по его характеристикам. В частности, выяснена важная роль ван-дер-ваальсовских молекул и обнаружен значительный изотопический эффект, позволяющий надежно определять механизм т. п.

Исследование процессов с участием трех и более частиц позволяет проследить за тем, как меняются свойства изолированной молекулы с ростом плотности окружающей среды. Здесь сделаны первые успешные шаги по объяснению характеристик прилипания электрона к молекуле в жидкой фазе на основе т. п. в газе. В этой интересной и сложной области еще предстоит многое сделать из-за неразвитости теоретических подходов и многообразия конкурирующих эффектов в плотных средах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Caledonia G. E. // Chem. Rev. 1975. V. 75. P. 333.
2. Мессе Г. Отрицательные ионы. — М.: Мир, 1979.
3. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы. — М.: Атомиздат, 1978.
4. Christophorou L. G. // Chem. Rev. 1976. V. 76. P. 409.
5. Christophorou L. G. // Rad. Phys. and Chem. 1978. V. 12. P. 19.
6. Hatanō Y., Shimamori H. // Electron and Ion Swarms/Ed. L. G. Christophorou. — New York: Pergamon Press, 1981. — P. 103.
7. Александров Н. Л. // Химия плазмы/Под ред. Б. М. Смирнова. — М.: Энергоатомиздат, 1981. — Вып. 8. С. 90.

8. Christophorou L. G., McCorkle D. L., Christodoulides A. A.// *Electron-Molecule Interactions and Their Applications*/Ed. L. G. Christophorou.— New York: Academic Press, 1984.— V. 1. P. 477.
9. Яковлев Б. С.//*Усп. химии*. 1979. Т. 48, С.1153.
10. Christophorou L. G., Siomos K.//<sup>8</sup>—V. 2. P. 211.
11. Bloch F., Bradbury N. E.//*Phys. Rev.* 1935. V. 48. P. 689.
12. Herzenberg A.//*J. Chem. Phys.* 1969. V. 51. P. 4942.
13. Schulz G. J.//*Rev. Mod. Phys.* 1973. V. 45. P. 423.
14. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме.— М.: Атомиздат, 1968.
15. Shimamori H., Hatanano Y.//*Chem. Phys.* 1977. V. 21. P. 187.
16. Смирнов Б. М. Комплексные ионы.— М.: Наука, 1983.—Гл. 2.
17. Ewing G. E.//*Angew. Chem. Intern. Ed. Engl.* 1972. V. 11. P. 486.
18. Blaney B. L., Ewing G. W.//*Ann. Rev. Phys. Chem.* 1976. V. 27. P. 553.
19. Stogryn D. E., Hirschfelder J. O.//*J. Chem. Phys.* 1959. V. 31. P. 1531.
20. Shimamori H., Fessenden R. W.//*Ibidem.* 1981. V. 74. P. 453.
21. Spence D., Schulz G. J.//*Phys. Rev. Ser. A.* 1972. V. 5. P. 724.
22. Hickam W. M., Fox R. E.//*J. Chem. Phys.* 1956. V. 25. P. 642.
23. Бучельникова Н.С.//*ЖЭТФ*. 1958. Т. 35. С. 1119.
24. Rapp D., Briglia D. D.//*J. Chem. Phys.* 1965. V. 43. P. 1480.
25. Kline L. E., Davies D. K., Chen C. L., Chantry P. J.//*J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. P. 6789.
26. Chutjian A.//*Phys. Rev. Lett.* 1981. V. 46. P. 1511.
27. Ajello J. M., Chutjian A.//*J. Chem. Phys.* 1979. V. 21. P. 1079.
28. Christophorou L. G., McCorkle D. L., Carter J. G.//*Ibidem.* 1971. V. 54. P. 253.
29. Christodoulides A. A., Christophorou L. G.//*Ibidem.* P. 4691.
30. Christophorou L. G., McCorkle D. L., Anderson V. E.//*J. Phys. Ser. B.* 1971. V. 4. P. 1163.
31. Christodoulides A. A., Christophorou L. G., Pai R. Y., Tung C. M.//*J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. P. 1156.
32. McCorkle D. L., Christodoulides A. A., Christophorou L. G., Szamrej I.//*Ibidem.* 1980. V. 72. P. 4049.
33. Chutjian A., Alajajian S. H.//*Phys. Rev. Ser. A.* 1985. V. 31. P. 2885.
34. McCorkle D. L., Christophorou L. G., Anderson V. E.//*J. Phys. Ser. B.* 1972. V. 5. P. 1211.
35. Rademacher J., Christophorou L. G., Blaunstein R. P.//*J. Chem. Soc. Farad. Trans. (2).* 1975. V. 71. P. 1212.
36. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Физматгиз, 1963.
37. Палкина Л. А., Смирнов Б. М., Фирсов О. Б.//*ЖЭТФ*. 1971. Т. 61. С. 2319.
38. Huo W. M., Fessenden R. W., Bauschlicher C. W.//*J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. P. 5811.
39. Toriumi M., Hatanano Y.//*Ibidem.* 1985. V. 82. P. 254.
40. Александров Н. Л., Бычков В. Л.//*ТВТ*. 1986. Т. 24. С. 631.
41. Мотт Н., Месси Г. Теория атомных столкновений.— М.: Мир, 1969.
42. Хаксли Л., Кромптон Р.//*Диффузия и дрейф электронов в газах*.— М.: Мир, 1977.
43. Shimamori H., Hatanano Y.//*Chem. Phys.* 1976. V. 11. P. 439.
44. Shimamori H., Hatanano Y.//*Chem. Phys. Lett.* 1976. V. 38. P. 242.
45. Hurst G. S., Bortner T. E.//*Phys. Rev.* 1959. V. 114. P. 116.
46. Chanin L. M., Phelps A. V., Biondi M. A.//*Ibidem.* 1962. V. 128. P. 219.
47. Pack J. L., Phelps A. V.//*J. Chem. Phys.* 1966. V. 44. P. 1870.
48. Бродский В. Б., Зарик С. Е.//*ЖТФ*. 1966. Т. 36. С. 672.
49. Hirsh M. N., Eisner P. N., Slevin J. A.//*Phys. Rev.* 1969. V. 178. P. 175.
50. Warman J. M., Bansal K. M., Fessenden R. W.//*Chem. Phys. Lett.* 1971. V. 12. P. 211.
51. Young B. G., Johnson A. W., Carruthers J. A.//*Can. J. Phys.* 1963. V. 41. P. 625.
52. Van Lint V. A. J., Wikner E. G., Trueblood D. L.//*Bull. Am. Phys. Soc.* 1960. V. 5. P. 122.
53. Hegerberg R., Crompton R. W.//*Austr. J. Phys.* 1983. V. 36. P. 831.
54. Stockdale J. A., Christophorou L. G., Hurst G. S.//*J. Chem. Phys.* 1967. V. 47. P. 3267.
55. Pack J. L., Phelps A. V.//*Ibidem.* 1966. V. 45. P. 4316.
56. Bouby L., Fiquet-Fayard F., LeCoat Y.//*Int. J. Mass Spectrom. and Ion Phys.* 1970. V. 3. P. 439.

57. Zastawny A.//Acta Phys. Polon. Ser. A. 1974. V. 46. P. 39.
58. Kokaku Y., Hatano Y., Shimamori H., Fessenden R. W.//J. Chem. Phys. 1979. V. 71. P. 4883.
59. Puckett J. L., Kregel M. D., Teague M. W.//Phys. Rev. Ser. A. 1971. V. 4. P. 1659.
60. Weller C. S., Biondi M. A.//Phys. Rev. 1968. V. 172. P. 198.
61. Gunton R. C., Shaw T. M.//Ibidem. Ser. A. 1965. V. 140. P. 748.
62. Mentzoni M. H., Donohoe J.//Can. J. Phys. 1967. V. 45. P. 1565.
63. Gunton R. C., Inn E. C. Y.//J. Chem. Phys. 1961. V. 35. P. 1896.
64. Parkes D. A., Sugden T. M.//J. Chem. Soc. Farad. Trans. (2). 1972. V. 68. P. 600.
65. Phelps A. V., Voshall R. E.//J. Chem. Phys. 1968. V. 49. P. 3246.
66. Warman J. M., Fessenden R. W.//Ibidem. 1968. V. 49. P. 4718.
67. Shimamori H., Fessenden R. W.//Ibidem. 1978. V. 68. P. 2757.
68. Shimamori H., Fessenden R. W.//Ibidem. V. 69. P. 4732.
69. Chaney E. L., Christophorou L. G.//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 883.
70. Shimamori H., Hotta H.//Ibidem. 1986. V. 84. P. 3195.
71. Bouby L., Fiquet-Fayard F., Bodere C.//Intern. J. Mass Spectrom. and Ion Phys. 1971. V. 7. P. 415.
72. Christophorou L. G., Goans R. E.//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 4244.
73. Mahan B. H., Walker I. C.//Ibidem. 1967. V. 47. P. 3780.
74. Hasted J. B., Beg S.//Brit. J. Appl. Phys. 1965. V. 16. P. 74.
75. Grünberg R.//Zs. Naturforsch. 1969. Bd 24a. S. 1039.
76. Васильева А. Н., Гришина И. А., Ктиторов В. И. и др.//Физ. плазмы. 1979. Т. 5. С. 1135.
77. Гочетов И. В., Шацкий Л. В., Шашков В. М.//ЖТФ. 1984. Т. 54. С. 1270.
78. Grünberg R.//Zs. Naturforsch. 1978. Bd 33a. S. 1346.
79. Wang W. C., Lee L. C.//J. Chem. Phys. 1986. V. 84. P. 2675.
80. Александров Н. Л.//ЖТФ. 1979. Т. 49. С. 1649.
81. Sugiyama T.//Japan. J. Appl. Phys. 1981. V. 20. P. 1361.
82. Parkes D. A.//J. Chem. Soc. Farad. Trans. (1). 1972. V. 11. P. 2103.
83. Александров Н. Л.//ТБТ. 1978. Т. 16. С. 719.
84. Александров Н. Л.//Ibidem. С.231.
85. Taniguchi T., Tagashira H., Okada I., Sakai Y.//J. Phys. Ser. D. 1978. V. 11. P. 2281.
86. Taniguchi T., Kawamura K., Sakamoto S., Tagashira H.//Ibidem. 1982. V. 15. P. 1187.
87. Красюков А. Г., Наумов В. Г., Шацкий Л. В., Шашков В. М.//Физ. плазмы. 1981. Т. 7. С. 587.
88. Александров Н. Л.//ЖТФ. 1986. Т. 56. С. 1411.
89. Александров Н. Л., Кончаков А. М.//ТБТ. 1984. Т. 22. С. 254.
90. Parilant G., Fiquet-Fayard F.//J. Phys. Ser. B. 1976. V. 9. P. 1617.
91. Koike F.//J. Phys. Soc. Japan. 1975. V. 39. P. 1590.
92. Christophorou L. G.//J. Phys. Chem. 1972. V. 76. P. 3730.
93. Goans R. E., Christophorou L. G.//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 1036.
94. Александров Н. Л.//Хим. выс. энергий. 1981. Т. 15. С. 272.
95. Shimamori H., Fessenden R. W.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 1137.
96. McMahon D. R. A.//Chem. Phys. 1982. V. 66. P. 67.
97. McMahon D. R. A.//Ibidem. 1981. V. 63. P. 95.
98. Crompton R. W., Hegerberg R., Skullerud H. R.//J. Phys. Ser. B. 1980. V. 13. P. L455.
99. Skullerud H. R.//Austr. J. Phys. 1983. V. 36. P. 845.
100. Koura K.//J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P. 390.
101. Харт Э., Анбар М. Гидратированный электрон. - М.: Атомиздат, 1973.
102. Bakale G., Sowada U., Schmidt W. F.//J. Phys. Chem. 1976. V. 80. P. 2556.
103. Елецкий А. В., Смирнов Б. М.//УФН. 1985. Т. 147. С. 459.
104. Christophorou L. G.//Chem. Phys. Lett. 1985. V. 121. P. 418.
105. Dubé L., Herzenberg A.//Phys. Rev. Ser. A. 1975. V. 11. P. 1314.
106. Herzfeld K. F., Litovitz T. A.//Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves. — New York: Academic Press, 1959.
107. Shimamori H., Hotta H.//J. Chem. Phys. 1983. V. 78. P. 1318.

- 108. Shimamori H., Hotta H.//Ibidem. 1984. V. 81. P. 1271.
- 109. Александров Н. Л., Кучеренко В. И.//ТВТ. 1986. Т. 24. С. 417.
- 110. Данилов А. Д. Химия ионосферы.— Л.: Гидрометеиздат, 1967.
- 111. Мак-Ивен М., Филлипс Л. Химия атмосферы.— М.: Мир, 1978.
- 112. Thomas L., Bowman M. R.//J. Atm. and Terr. Phys. 1985. V. 47. P. 547.
- 113. Гуревич А. В.//УФН. 1980. Т. 132. С. 685.
- 114. Cousins J. M., Jensen D. E.//Combust. and Flame. 1983. V. 52. P. 111.
- 115. Hunter S. R., Christophorou L. G.//J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 4377.
- 116. Елецкий А. В., Рахимов А. Т.//Химия плазмы/Под ред. Б. М. Смирнова.— М.: Атомиздат, 1977.— Вып. 4. С. 123.
- 117. Велихов Е. П., Письменный В. Д., Рахимов А. Т.//УФН. 1977. Т. 122. С. 419.
- 118. Nighan W. L.//Phys. Rev. Ser. A. 1977. V. 15. P. 1701.
- 119. Напартович А. П., Старостин А. Н.//Химия плазмы/Под ред. Б. М. Смирнова.— М.: Атомиздат, 1978.— Вып. 5. С. 153.