

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Прилипание электрона к свободным и связанным молекулам

Е. Илленбергер, Б.М. Смирнов

Рассмотрены процессы прилипания электронов к двухатомным и сложным молекулам, к комплексам, кластерам, макроскопическим частицам и поверхностям. Представлены теоретические концепции этих процессов, основу которых составляет образование автораспадных состояний отрицательных ионов. Результаты измерения параметров процессов электронного прилипания проанализированы в рамках общих теоретических концепций.

PACS numbers: 34.80.Lx, **34.90.+q**

Содержание

1. Введение (731).
2. Свойства автораспадных состояний (732).
 - 2.1. Времена процессов прилипания. 2.2. Разрушение автораспадных состояний. 2.3. Время жизни автораспадного состояния. 2.4. Константа скорости захвата электрона в автораспадное состояние. 2.5. Автораспадные состояния в процессах хемионизации с участием ридберговских атомов. 2.6. Возбуждение колебательных уровней молекул через автораспадное состояние.
3. Прилипание электронов к двухатомным молекулам (739).
 - 3.1. Особенности прилипания электронов к молекулам. 3.2. Изотопный эффект при диссоциативном прилипании электрона к молекуле. 3.3. Распределение отрицательных ионов по энергиям и углам. 3.4. Диссоциативное прилипание с участием горячих и возбужденных молекул. 3.5. Прилипание электрона к галогенсодержащим молекулам. 3.6. Прилипание ультрамедленных электронов к молекулам. 3.7. Прилипание электронов при трехчастичных столкновениях с молекулами.
4. Прилипание электрона к сложным молекулам (749).
 - 4.1. Автораспадные состояния отрицательных ионов сложных молекул. 4.2. Сечение прилипания электрона к сложной молекуле и спектр прилипающих электронов. 4.3. Константа скорости прилипания электрона к сложным молекулам. 4.4. Температурная зависимость константы скорости для сложных молекул. 4.5. Продукты процесса прилипания электрона.
5. Прилипание электрона к макроскопическим системам (757).
 - 5.1. Прилипание электрона при образовании отрицательно заряженных частиц в плазме тлеющего разряда. 5.2. Прилипание электрона к комплексам и кластерам. 5.3. Особенности прилипания электрона к поверхностям. 5.4. Прилипание электронов в поверхностных процессах газового разряда.

6. Заключение (764).

Список литературы (764).

1. Введение

Процессы прилипания электрона к атомным системам — молекулам, кластерам, поверхностям — носят резонансный характер и протекают через образование автораспадных состояний полной системы. В связи с резонансной природой такие процессы характеризуются большими сечениями или константами скоростей и поэтому представляют интерес для различных плазменных систем. Они используются в системах электрической защиты, где небольшие примеси электроотрицательных молекул предотвращают электрический пробой. Процесс прилипания электрона используется в эксимерных лазерах для быстрой генерации атомов фтора и хлора из различных галогенсодержащих молекул. Процесс прилипания электронов приводит к специфическим формам газового разряда. Прилипание электронов может быть ответственным за десорбцию молекул с поверхности на границе плазма — стенка.

Общая концепция процесса прилипания электрона связывает его с образованием автораспадного состояния отрицательного иона в результате захвата электрона молекулой. Последующая эволюция этого автораспадного состояния может привести к разным процессам, включающим как диссоциацию данной системы с образованием отрицательного иона, так и распад этого состояния, сопровождающийся освобождением электрона и возбуждением атомной системы. Тем самым прилипание электрона связано с другими резонансными процессами упругого и неупругого рассеяния электрона молекулой, причем эти процессы протекают через образование автораспадного состояния — связанного состояния электрона и молекулы, уровень которого расположен в непрерывном спектре.

Хотя классическая концепция захвата электрона на автораспадное состояние молекулы была разработана для свободных молекул, в принципе, она годится для связанных молекул, входящих в состав комплексов, кластеров, пленок. Следовательно, теоретическая кон-

Е. Илленбергер. Институт физической и теоретической химии, Свободный Берлинский университет
Д-14195 Берлин, Тауштрассе 3, Германия
E-mail: iln@chemie.fu-berlin.de

Б.М. Смирнов. Институт высоких температур,
127412 Москва, ул. Ижорская 13/19, Россия
E-mail: smirnov@termo.msk.su

Статья поступила 28 января 1998 г.

цепция процессов прилипания электронов сохранила форму, в какой она была предложена в 50-х годах. Однако данные эксперимента по этим процессам сильно изменились в последнее время благодаря использованию новых методик и технике. Поэтому на основе экспериментов мы получаем более детальное представление о разных аспектах процессов прилипания электрона. Целью данного обзора является анализ процессов прилипания электрона к различным атомным системам на основе экспериментальных данных и рассмотрение свойств автораспадных состояний соответствующих атомных систем, которые следуют из экспериментальных исследований соответствующих процессов.

Процессы прилипания электронов к атомным системам были рассмотрены в книгах [1–3] и обзорах [4–10]. В последних обзорах дан анализ экспериментальных методов исследования прилипания электронов к газовым молекулам [9, 10], а также к кластерам и пленкам [9]. Кроме того, представлены результаты этих измерений [9]. Основу данного обзора составляют теоретические концепции процесса, в рамках которых анализируются результаты экспериментов.

2. Свойства автораспадных состояний

2.1. Времена процессов прилипания

Процесс прилипания электрона к молекуле протекает через захват электрона на автораспадный терм отрицательного иона. В этом случае электронные термы молекулы и отрицательного иона пересекаются вблизи равновесной конфигурации ядер в молекуле. Возможные варианты такого пересечения представлены на рис. 1, где R — координата ядер, ответственная за процесс. Ниже мы рассмотрим процессы, протекающие через образование автораспадных состояний, с общих позиций квантовой механики [1, 2, 11]. Основу анализа составляет приближение Борна–Оппенгеймера, согласно которому система делится на быструю электронную и медленную ядерную подсистемы. Тогда волновая функция этой атомной системы может быть представлена в виде

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})\Phi(\mathbf{R}), \quad (2.1)$$

где \mathbf{r} — совокупность электронных координат, \mathbf{R} — совокупность ядерных координат, $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ — электронная волновая функция, в которую координаты ядер \mathbf{R} включены как параметры, $\Phi(\mathbf{R})$ — ядерная волновая функция. Рассмотрев уравнение Шрёдингера только для электронной подсистемы, получим энергию $\varepsilon(\mathbf{R})$ электронной подсистемы в виде

$$\varepsilon(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) + i\Gamma(\mathbf{R}), \quad (2.2)$$

где действительная часть электронной энергии $E(\mathbf{R})$ и ее ширина $\Gamma(\mathbf{R})$ зависят от ядерных координат как от параметров.

Таким образом, в рамках приближения Борна–Оппенгеймера мы используем язык электронных термов для описания рассматриваемых процессов с участием атомных систем. В этом приближении процесс захвата электрона в автораспадное состояние

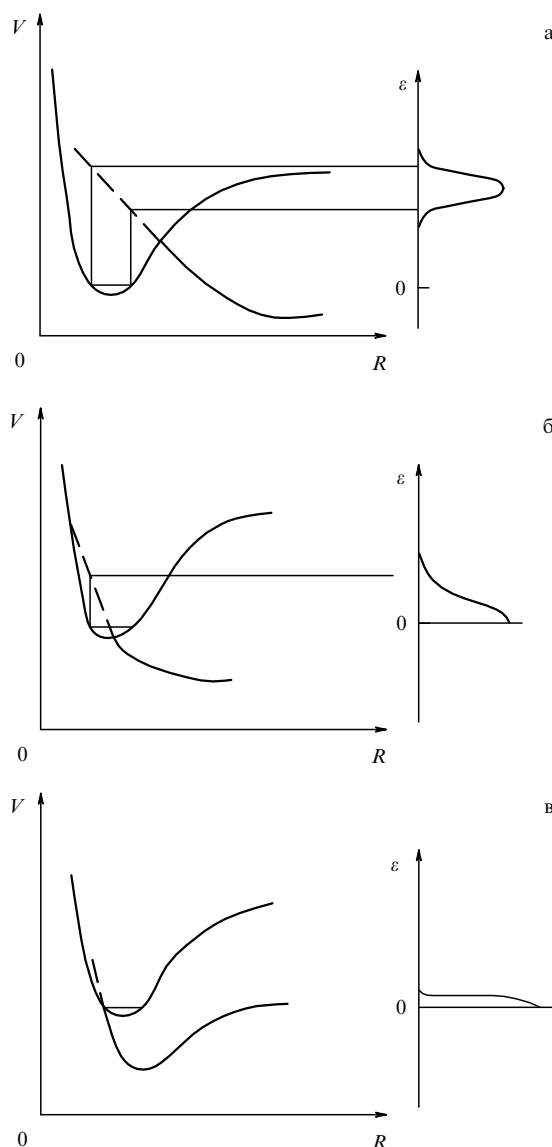


Рис. 1. Возможные положения электронных термов автораспадного состояния отрицательного иона и молекулы в основном состоянии, которые ответственны за захват электрона в процессе прилипания электрона к молекуле. Справа даны сечения процесса прилипания электрона как функции энергии электрона при данном положении электронных термов.

происходит мгновенно. Здесь e — электрон, A — атомная система, $(A^-)^{**}$ — автораспадное состояние. Следовательно, мы имеем следующую иерархию времен для процессов, протекающих через образование автораспадного состояния $(A^-)^{**}$, в рамках приближения Борна–Оппенгеймера:

$$\tau_e \ll \frac{\hbar}{\Gamma}, \quad \tau_e \ll \frac{1}{\omega}. \quad (2.4)$$

Здесь τ_e — время захвата электрона, $\hbar\omega$ — разность энергий для соседних уровней системы, образующейся после распада автораспадного состояния $(A^-)^{**}$. Например, если конечным состоянием является колебательно возбужденное состояние молекулы, $\hbar\omega$ есть разность энергий для соседних колебательно возбужденных состояний. Отметим, что характерные времена $\hbar\Gamma$ и $1/\omega$ могут быть в любом соотношении. Если $\Gamma \sim \hbar\omega$, интер-

ференция ядерных состояний существенна в образовании конечного состояния. Это требует тщательного анализа процесса перехода в данном случае.

2.2. Разрушение автораспадных состояний

Автораспадное состояние, образованное в результате захвата электрона, нестабильно, и характер его разрушения определяет каналы полного процесса. В таблице 1 приведены процессы, протекающие через образование автораспадного состояния. Первый канал соответствует возвращению в начальное состояние электронной и атомной системы:

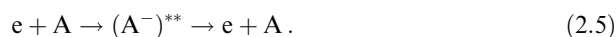
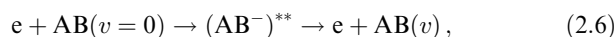


Таблица 1. Процессы, протекающие через захват электрона молекулой с образованием автораспадного состояния

Номер	Процесс	Схема
1	Упругое рассеяние электрон-молекула	$e + AB \rightarrow (AB^-)^{**} \rightarrow e + AB$
2	Возбуждение колебательных уровней молекулы электронным ударом	$e + AB(v) \rightarrow (AB^-)^{**} \rightarrow e + AB(v')$
3	Диссоциативное прилипание электронов к молекуле	$e + AB \rightarrow (AB^-)^{**} \rightarrow A^- + B$
4	Ассоциативный распад отрицательного иона	$A^- + B \rightarrow (AB^-)^{**} \rightarrow e + AB$
5	Трехчастичное прилипание электрона к молекуле	$e + AB \rightarrow (AB^-)^{**};$ $(AB^-)^{**} + C \rightarrow AB^- + C$

В этом случае промежуточное состояние наблюдается в виде резонансов в полном и дифференциальном сечениях электронного рассеяния, и этот процесс особенно важен для простейших атомных систем — атомов и двухатомных молекул.

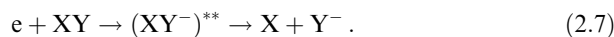
Другие каналы отвечают возбуждению атомной системы. Важный процесс этого типа — возбуждение колебательных состояний двухатомной молекулы



где v — колебательное квантовое число. Этот процесс возбуждения двухатомной молекулы характеризуется большими сечениями по сравнению с прямым механизмом возбуждения, и разница в этих сечениях может составлять несколько порядков. Следовательно, возможность образования автораспадного состояния (2.3) при столкновении электрона с молекулой является принципиальной для возбуждения колебательных уровней молекулы. Например, энергии возбуждения автораспадных состояний N_2^- соответствуют типичным электронным энергиям в газовом разряде, так что электрическая энергия газового разряда эффективно перерабатывается в энергию колебательного возбуждения молекул азота через образование автораспадных состояний. Это обеспечивает высокую эффективность газовых лазеров с использованием этого процесса. Для молекул кислорода такая возможность не реализуется.

Процесс, ведущий к образованию отрицательных ионов в результате прилипания электрона к молекуле,

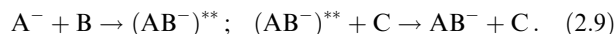
называется процессом диссоциативного прилипания и протекает по схеме



В этом случае энергия возбуждения автораспадного состояния используется для разрушения химической связи. Принципиальная разница этого процесса для двухатомных и многоатомных молекул состоит в величине времени жизни и характере разрушения автораспадного состояния $(XY^-)^{**}$. В случае двухатомной молекулы время жизни определяется временем движения ядер вдоль отталкивательного электронного терма от расстояния между ядрами R_0 , при котором происходит захват, до расстояния R_c пересечения электронных термов. При расстояниях между ядрами $R > R_c$ данное состояние становится стабильным. Это время жизни равно по порядку величины

$$\tau \sim \frac{R_c - R_0}{v_a} \sim 10^{-14} - 10^{-13} \text{ с}, \quad (2.8)$$

поскольку $R_c - R_0 \sim 1 \text{ Å}$ и типичная скорость ядер $v_a \sim 10^5 - 10^6 \text{ см с}^{-1}$. В случае двухатомной молекулы распад отрицательного иона происходит в течение одного или нескольких колебаний ядер (для электронного терма в форме ямы) в зависимости от ширины автораспадного терма. Следовательно, время жизни автораспадного состояния составляет $10^{-14} - 10^{-12} \text{ с}$. Отметим, что это время жизни соответствует времени жизни промежуточных автораспадных состояний, образованных при трехчастичных столкновениях (табл. 2)



Этот процесс ведет к образованию связанного состояния AB^- в результате трехчастичного столкновения через автораспадное состояние $(AB^-)^{**}$, которое гасится атомной частицей газа С. Поэтому время жизни промежуточного автораспадного состояния определяет константу скорости трехчастичного процесса. Эти времена жизни,

Таблица 2. Время жизни автораспадных состояний отрицательных ионов, образующихся при трехчастичных столкновениях отрицательных ионов и молекул [2]. Времена жизни выражены в 10^{-11} с и определены на основе значений констант скоростей для трехчастичных столкновений

Ион	Время жизни	Третья частица	$N_0, 10^{19} \text{ см}^{-3}$
O_4^-	0,3	O_2	60
	0,3*	He	70
CO_3^-	30	CO_2	0,4
	80	He	0,2
	100*	He	0,1
CO_4^-	0,4	CO_2	3
	1	O_2	1
	3*	He	0,6
$NO^- \cdot CO_2$	3	Ar	0,5
$O_2^- \cdot H_2O$	9	O_2	0,2
$O_2^- \cdot (H_2O)_2$	30	O_2	0,05
$NO_2^- \cdot H_2O$	9	NO	0,2
$Cl^- \cdot H_2O$	7	NO	0,2
Br_3^-	3	Br_2	0,7

* $T = 200 \text{ К}$.

полученные на основе значений для констант скоростей трехчастичных процессов, содержатся в табл. 2.

В случае многоатомной или комплексной молекулы избыток энергии перераспределяется между разными колебаниями образуемого комплексного отрицательного иона, так что его время жизни существенно превышает соответствующую величину для двухатомной молекулы. Продemonстрируем это на примере процесса



Используем для энергии электронного сродства для молекулы SF_6 величину $1,0 \pm 0,2$ эВ в соответствии с экспериментами [12–22]. Образование автораспадного состояния $(\text{SF}_6^-)^{**}$ ведет к перераспределению энергии возбуждения между 15 колебательными степенями свободы, вследствие чего увеличивается колебательная температура на 700–800 К. Автораспадное состояние разрушается, если энергия, превышающая 1,0 эВ, собирается на степени свободы, которая ответственна за этот процесс. Из-за малой вероятности такого события время жизни автораспадного состояния сложной молекулы значительно превышает время жизни двухатомного отрицательного иона. В таблице 3 приведены измеренные времена жизни автораспадных состояний отрицательных ионов. Отметим, что в силу природы распада этих состояний вероятность выживания автораспадных состояний неэкспоненциально зависит от времени [1]. Следовательно, эти значения характеризуют распад состояния в соответствующей области времени.

2.3. Время жизни автораспадного состояния

Время жизни долгоживущих автораспадных состояний отрицательных ионов комплексных молекул определяется как время жизни этих ионов в масс-спектрометре, т.е. отражает определенную стадию развития этих состояний. Таблица 3 содержит результаты этих измерений. Ниже мы рассмотрим простую модель для определения времени жизни нестабильных отрицательных ионов, образующихся в результате захвата электрона в автораспадное состояние. Обозначим \mathbf{R}_m конфигурацию ядер, ответственную за захват электрона, и \mathbf{R}_- — конфигурацию ядер, соответствующую максимальной энергии связи электрона EA . Очевидно, конфигурация ядер \mathbf{R}_m отвечает оптимальной конфигурации

ядер в молекуле, при которой энергия возбуждения автораспадного состояния совпадает с энергией ε захваченного электрона. Следовательно, энергия $EA + \varepsilon$ преобразуется в колебательную энергию молекулы, когда конфигурация ядер изменяется от \mathbf{R}_m до \mathbf{R}_- .

Для определения времени жизни автораспадного состояния отрицательного иона мы используем статистическую теорию RRKM его распада в форме [35]. Допуская, что избыток энергии преобразуется в колебательную энергию, имеем для времени жизни τ образуемого нестабильного состояния отрицательного иона

$$\tau = \tau_0 \frac{\int_{EA(\mathbf{R}) > 0} n(\mathbf{R}) d\mathbf{R}}{\int_{EA(\mathbf{R}) < 0} n(\mathbf{R}) d\mathbf{R}},$$

где $n(\mathbf{R})$ — число колебательных состояний, τ_0 — характерное время изменения функции распределения по колебательным состояниям в системе. Очевидно, что эта величина порядка характерного времени колебания ядер в молекуле, т.е. $\tau_0 \sim 10^{-14} - 10^{-13}$ с. Поскольку $\tau/\tau_0 \sim 10^8 - 10^9$, вместо этого можно использовать следующую оценку:

$$\tau = \tau_0 \frac{n(\mathbf{R}_m)}{n(\mathbf{R}_-)}.$$

В рамках приближения Борна–Оппенгеймера для рассматриваемой системы мы полагаем, что каждая конфигурация ядер отвечает определенной электронной энергии, которая, в свою очередь, соответствует определенной энергии ядер, т.е. колебательной энергии. Рассмотрим статистику колебаний ядер на основе простейшей статистической теории Компанейца [36], согласно которой все частоты колебательных степеней свободы ядер ω равны. Хотя это грубое приближение, отсутствие зависимости результата от колебательного спектра атомной системы оправдывает применение этой модели. В данном случае полное число возбуждений равно $p = E/(\hbar\omega)$, где E — полная энергия возбуждения. Полное число вариантов для распределения по колебательным степеням свободы равно

$$n = \frac{(p + s - 1)!}{p!(s - 1)!},$$

Таблица 3. Времена жизни τ (10^{-5} с) для автораспадных состояний отрицательных ионов сложных молекул, образованных в результате прилипания электронов к соответствующим молекулам (N — число колебательных степеней свободы для этих молекул)

Молекула	N	τ	Молекула	N	τ
SF_4	9	1,7 [23]; 1,6 [24]	$\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$	36	2,2 [31]
SF_6	15	2,5 [14, 25]; 6,8 [24]; 1,0 [26]	m- $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNO}_2$	36	4,7 [31]
CH_3CO_2	15	1,2 [14]	$\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_2\text{NO}_2$	36	4,7 [29]
C_4F_6	24	6,9 [27]; 1,6 [28]	C_7F_8	39	1,2 [27]; 3,8 [29]
c- C_4F_6	24	1,1 [28]	C_6F_{10}	42	11 [27]
C_6F_6	30	1,2 [27]; 1,3 [29]	C_5F_{12}	45	1,3 [28]
C_4F_8	30	1,2 [27]; 3,0 [28]	n- C_5F_{12}	45	3,4 [28]
c- C_4F_8	30	1,5 [28, 30]	$\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{NO}$	45	3,0 [29]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Cl}$	30	1,8 [31]	C_6F_{12}	48	40 [27]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$	30	2,1 [31]	n- C_6F_{12}	48	24 [28]
C_5F_8	33	5 [27]	C_{10}F_8	48	12 [31]
c- C_5F_8	33	2,7 [28]	C_{10}H_8	48	0,8 [32]; 0,7 [33]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	33	0,5 [31]	C_{10}D_8	48	0,8 [32]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CN}$	33	1,7 [31]	$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2$	48	35 [34]
$\text{C}_6\text{F}_5\text{CHO}$	36	3,6 [31]	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{NO}_2$	54	2,0 [29]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	36	4 [25]; 4,7 [21]; 4,9 [28]; 1,8 [30]	C_7F_{14}	57	79 [26]

где s — полное число колебательных степеней свободы системы. Колебательная температура T связана с указанными выше числами формулой Планка

$$\frac{s}{p} = \exp \frac{\hbar\omega}{T} - 1.$$

Вводя числа колебаний для начального p_i и конечного p_f состояний, имеем из закона сохранения энергии

$$p_i \hbar\omega + EA + \varepsilon = p_f \hbar\omega.$$

Мы считаем, что происходит захват электрона с энергией ε и EA — сродство молекулы к электрону, т.е. энергия связи электрона. Отсюда найдем связь между временем жизни автораспадного состояния и другими параметрами системы. Чтобы продемонстрировать это, рассмотрим случай $p_i \gg s$, $p_f \gg s$, который отвечает высоким температурам, когда колебания становятся классическими. В этом случае имеем $p_i \hbar\omega = sT$, и

$$\ln \frac{\tau}{\tau_0} - 1 = \frac{EA + sT}{s\hbar\omega}, \quad p_f = s \left(\ln \frac{\tau}{\tau_0} - 1 \right) + p_i.$$

В частности, для молекулы C_7F_8 имеем $EA = 1,7 \pm 0,3$ эВ [37] и время жизни $\tau = 12$ мкс (см. табл. 3). Тогда $\hbar\omega \approx 30$ см⁻¹. В случае молекулы C_6F_{10} имеем $EA = 1,4 \pm 0,3$ эВ [37] и время жизни $\tau = 110$ мкс (см. табл. 3), так что получаем $\hbar\omega \approx 20$ см⁻¹. Мы берем начальную температуру $T = 300$ К и начальную энергию электрона $\varepsilon = 0$ в обоих случаях. На основе данных формул можно определить время жизни автораспадного состояния для других температур.

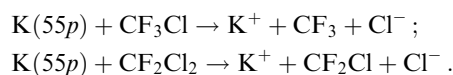
Из полученных формул для температурной зависимости времени жизни автораспадного состояния следует

$$\tau = C \exp \frac{T}{\hbar\omega}.$$

Поскольку для рассматриваемых примеров C_7F_8 и C_6F_{10} мы имеем $\hbar\omega \ll T$ при комнатной температуре, это резкая зависимость в данных случаях. В частности, изменение температуры от 300 до 350 К ведет к уменьшению времени жизни в 3 раза для C_7F_8 и в 5 раз для C_6F_{10} , если использовать приведенные формулы и параметры.

Отметим, что проведенный анализ времени жизни долгоживущих состояний комплексных молекул основан на термодинамическом равновесии автораспадного электронного состояния и ядерного движения. Отрицательный ион стабилен, но энергия возбуждения на ядерных степенях свободы превышает энергию связи электрона. Тогда освобождение электрона происходит, если достаточная энергия накапливается на степени свободы атомной системы, ответственной как за образование автораспадного состояния, так и за его распад. Для установления термодинамического равновесия в системе требуется некоторое время, которое связано с ядерным движением. Это время может быть оценено и как характерное время разрушения автораспадного состояния с образованием стабильного отрицательного иона и радикала. Такое время может быть получено из анализа динамики разрушения автораспадного состояния с образованием стабильного отрицательного иона и радикала. В частности, время такого перехода было

получено в [38] из анализа процессов



Когда электрон захватывается молекулой, отрицательный ион приобретает импульс в результате кулоновского взаимодействия с положительным ионом калия. Следовательно, конечный импульс Cl^- зависит от момента образования отрицательного иона, и измерение углового распределения для отрицательных ионов хлора позволяет определить момент образования Cl^- . Это время образования отрицательного иона равно 3,5 пс для первого процесса и 4,5 пс для второго. Подобным способом было определено время жизни для CCl_4 как 10–30 пс [39] по отношению к разрушению автораспадного состояния, образованного в процессе хемионизации при столкновении ридберговского атома натрия с молекулой CCl_4 . Время жизни автораспадного состояния CF_3I^- оказалось меньше 2 пс [40]. Характер распада отрицательного иона в рассмотренных случаях отличен от процесса распада долгоживущего состояния, так что присутствие обоих механизмов распада делает зависимость вероятности выживания от времени неэкспоненциальной.

2.4. Константа скорости захвата электрона в автораспадное состояние

Процесс образования автораспадного состояния в результате захвата электрона — первая стадия образования отрицательных ионов в столкновениях электрона с молекулой (см. табл. 1). Оценим значение константы скорости этого процесса при благоприятных условиях. При классическом описании ядер мы имеем для сечения захвата электрона согласно формуле Брейта – Вигнера

$$\sigma_{\text{cap}}(\mathbf{R}) = \frac{\pi \hbar^2}{2m_e \varepsilon} \frac{\Gamma^2(\mathbf{R})}{[\varepsilon - E(\mathbf{R})]^2 + \Gamma^2(\mathbf{R})/4}. \quad (2.11)$$

Здесь \mathbf{R} описывает конфигурацию ядер, ε — электронная энергия, E — разность энергий электронных термов для автораспадного состояния отрицательного иона и начального состояния молекулы, Γ — ширина автораспадного уровня. Отсюда для константы скорости захвата электрона в автораспадное состояние при максвелловском распределении свободных электронов по энергиям получаем

$$\begin{aligned} k_{\text{cap}} = \langle v \sigma_{\text{cap}} \rangle &= \frac{2\sqrt{2}\pi \hbar^2}{m_e^{3/2} T_e^{3/2}} \times \\ &\times \left\langle \Gamma^2(\mathbf{R}) \int_0^\infty \exp \left(-\frac{\varepsilon}{T} \right) d\varepsilon \left\{ [\varepsilon - E(\mathbf{R})]^2 + \frac{\Gamma^2(\mathbf{R})}{4} \right\}^{-1} \right\rangle, \end{aligned} \quad (2.12)$$

где угловые скобки означают усреднение по конфигурациям ядер, при которых происходит захват электрона.

Очевидно, благоприятные условия для захвата электрона соответствуют случаю, когда электронные термы для начального состояния молекулы и образующегося автораспадного состояния отрицательного иона оказываются близкими, как это имеет место в случае рис. 1б. Тогда $E \ll T$ и константа скорости электронного захвата

равна

$$k_{\text{св}} = \frac{2\sqrt{2}\pi\hbar^2}{m_e^{3/2}T_e^{3/2}} \left\langle \int_0^\infty \frac{\Gamma^2}{\varepsilon^2 + \Gamma^2/4} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right) d\varepsilon \right\rangle.$$

Это дает в предельных случаях

$$k_{\text{св}} = \left(\frac{2\pi}{m_e T_e}\right)^{3/2} \hbar^2 \langle \Gamma(\mathbf{R}) \rangle, \quad \Gamma \ll T, \quad (2.13a)$$

$$k_{\text{св}} = \frac{4\sqrt{2}\pi\hbar^2}{m_e^{3/2}T_e^{1/2}}, \quad \Gamma \gg T. \quad (2.13b)$$

Формула (2.13b) определяет максимально возможную константу скорости захвата электрона на автораспадный уровень отрицательного иона. При комнатной температуре, т.е. для тепловых столкновений, эта формула дает $k_{\text{св}} = 2 \times 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Реальная константа скорости захвата электрона ниже, чем следует из этого выражения. Отметим, что при благоприятных условиях для захвата электрона этот процесс дает существенный вклад в сечение упругого рассеяния электрона на молекуле.

Проанализируем захват электрона молекулой с других позиций. При малых энергиях электрона только s-рассеяние существенно для захвата электрона. Допуская эффективное поле молекулы сферически симметричным, можно выразить сечение захвата электрона через s-фазу рассеяния электрона:

$$\sigma_{\text{св}} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_e \varepsilon} \sin^2 \delta_c,$$

где δ_c — фаза s-рассеяния, которая ответственна за захват электрона. Как видно, сечение захвата электрона в этом случае ограничено величиной

$$\sigma_{\text{св}} \leq \frac{2\pi\hbar^2}{m_e \varepsilon}$$

и верхний предел для константы скорости захвата электрона составляет

$$k_{\text{св}} \leq \frac{4\sqrt{2}\pi\hbar^2}{m_e^{3/2}T_e^{1/2}},$$

это соответствует формуле (2.13b), хотя другие предположения были использованы.

Таким образом, формула (2.13b) дает верхний предел для константы скорости прилипания электрона к молекуле, если этот процесс протекает через образование автораспадного состояния. Сравнивая измеренную константу скорости прилипания электрона к определенной молекуле с полученной по этой формуле, можно заключить, являются ли параметры этой системы оптимальными для процесса или нет.

2.5. Автораспадные состояния в процессах хемионизации с участием ридберговских атомов

Процесс хемионизации протекает согласно схеме



Если атом А находится в высоковозбужденном (ридберговском) состоянии, процесс (2.14) подобен прилипанию электрона к молекуле В. Тогда константа скорости процесса (2.14) близка к константе скорости процесса (2.5). Критерием этого является малость параметра Мессе для перехода между соседними возбужденными состояниями атома А. Параметр Мессе

$$\xi = \frac{a\Delta E}{\hbar v} \gg 1, \quad (2.15)$$

где ΔE — разность энергий для соседних возбужденных состояний с одинаковым моментом возбужденного электрона, a — характерное расстояние между сталкивающимися частицами, на котором параметры системы заметно изменяются, v — скорость столкновения. В данном случае $\Delta E = 2Ry/n^3$, где n — главное квантовое число возбужденного атома, $Ry = 13,6 \text{ эВ}$ — потенциал ионизации атома водорода в основном состоянии, величина $a \sim n^2 a_0$ порядка размера атома (мы рассматриваем случай $l \ll n$, где l — квантовое число орбитального момента электрона). Таким образом, при

$$v \gg \frac{e^2}{\hbar n} \quad (2.16)$$

можно рассматривать электронный спектр возбужденного атома как непрерывный. В реальном случае этот критерий может быть представлен более точно на основе результатов измерений. Действительно, в области скоростей столкновения или главных квантовых чисел, где справедлив адиабатический критерий, сечение или константа скорости процесса (2.14) резко зависит от главного квантового числа n возбужденных состояний. Мы же работаем в другой области параметров, подобной (2.16), где зависимость константы скорости процесса от n является слабой или отсутствует. Тогда константа скорости процесса (2.14) должна совпадать с константой скорости захвата электрона молекулой В, поэтому каждый захват электрона ведет к сильному рассеянию электрона, что сопровождается ионизацией ридберговского атома. В таблице 4 приведены значения константы скорости [41–47] для процесса (2.14) с участием разных ридберговских атомов, а также электроотрицательных молекул SF_6 и CCl_4 . Статистическая обработка этих данных дает для средних констант скоростей этих процессов $k_{\text{chem}}(\text{SF}_6) = (4,2 \pm 0,3) \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, $k_{\text{chem}}(\text{CCl}_4) = (6 \pm 2) \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Поскольку процессы (2.5) и (2.14) разные, но в их основе лежит захват электрона электроотрицательной

Таблица 4. Константы скорости (в единицах $10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) для процессов (2.11) $A^* + \text{SF}_6 \rightarrow A^+ + \text{SF}_6^-$ или $A^* + \text{CCl}_4 \rightarrow A^+ + \text{CCl}_4^-$ при тепловых столкновениях (наряду с сортом атома указан орбитальный момент l возбужденного электрона)

Атом A^*	Xe(f)	Rb(s)	Rb(d)	K(d)	Na(p)	K(d)	K(p)	Ne(s)
$k_{\text{chem}}(\text{SF}_6)$	$4,0 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,7$	$4,2 \pm 0,4$	$4,0 \pm 0,6$	$4,4 \pm 0,4$	$4,5 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,5$	4 ± 1
$k_{\text{chem}}(\text{CCl}_4)$	$3,5 \pm 0,5$	—	—	$4,0 \pm 0,5$	—	7 ± 1	10 ± 2	5 ± 1
Ссылка	[41]	[42]	[42]	[43]	[44]	[45]	[46]	[47]

молекулой, рассмотрим характер процесса хемионизации более подробно. В результате мгновенного захвата электрона в начальный момент времени $t = 0$ ядерная волновая функция согласно (2.1) принимает следующий вид:

$$\Psi(\mathbf{R}, t) = \sum_j f_{0j} \Phi_j(\mathbf{R}) \exp\left(-\frac{iE_j t}{\hbar}\right), \quad (2.17)$$

где $\Phi_j(\mathbf{R})$ — ядерная волновая функция, соответствующая j -му состоянию ядер, E_j — энергия этого состояния, \mathbf{R} — совокупность ядерных координат, f_{0j} — амплитуда захвата электрона с переходом ядер из начального состояния 0 в конечное состояние j . В рассматриваемом случае с резонансным характером захвата электрона амплитуда захвата дается формулой Брейта–Вигнера [11]

$$f_{0j} = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e \varepsilon}} \frac{S_{0j} \Gamma/2}{\varepsilon - E_j + i\Gamma/2}. \quad (2.18)$$

Здесь ε — энергия электрона, m_e — масса электрона, считаем $E_0 = 0$, Γ — полная ширина автораспадного уровня, S_{0j} — интеграл перекрытия между ядерными волновыми функциями для начальной и конечной конфигураций ядер. Нормировка волновой функции может быть разной, и мы воспользуемся нормировкой на единицу потока, так что $4\pi|f_{0j}|^2$ — сечение захвата электрона для данного состояния ядер. Это общее выражение для волновой функции, где использован мгновенный и резонансный захват электрона. В классическом пределе формула (2.18) принимает вид

$$f = \frac{\hbar}{\sqrt{2m_e \varepsilon}} \frac{\Gamma/2}{\varepsilon - E + i\Gamma/2}, \quad (2.19)$$

где E — разность энергий для электронных состояний перехода (или между электронными термами начального и конечного состояний). Отсюда для сечения захвата электрона имеем

$$\sigma_{\text{cap}} = \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma^2}{(\varepsilon - E)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (2.20)$$

где $k = \sqrt{2m_e \varepsilon}/\hbar$ — волновой вектор электрона.

Возможны два канала разрушения автораспадного состояния. В первом случае система возвращается в начальное состояние. Второй канал протекает по схеме (2.5) и ведет к образованию стабильного отрицательного иона. Соответственно ширину автораспадного уровня можно разделить на две части: $\Gamma = \Gamma_e + \Gamma_{\text{neg}}$, где Γ_e отвечает упругому рассеянию электрона на молекуле и возбуждению колебательных уровней, Γ_{neg} относится к образованию стабильного отрицательного иона. В этом случае сечение прилипания электрона к молекуле

$$\sigma_{\text{at}} = \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_{\text{neg}}^2}{(\varepsilon - E)^2 + \Gamma^2/4}. \quad (2.21)$$

Теперь вернемся к рассматриваемой проблеме. Анализируя процесс хемионизации (2.19), сконструируем электронную волновую функцию как комбинацию двух состояний, так что в первом случае центром квазимолекулы является положительный ион, во втором — это

молекула. Тогда амплитуда локализации электрона вблизи молекулы определяется амплитудой (2.21) с полной шириной автораспадного уровня. Это означает, что сечение процесса хемионизации (2.19) дается формулой (2.20) и отношение константы скорости прилипания электронов к молекуле k_{at} и константы скорости процесса хемионизации k_{chem} с участием ридберговского атома и данной молекулы равно

$$\frac{k_{\text{at}}}{k_{\text{chem}}} = \frac{\Gamma_{\text{neg}}^2}{\Gamma^2}. \quad (2.22)$$

Отметим, что сечение процесса хемионизации является полным сечением рассеяния электрона на молекуле и оно совпадает с сечением захвата медленного электрона молекулой только в случае, если рассеяние электрона происходит через его захват. Далее, сравнение сечений может быть выполнено только для малых энергий электрона, когда константа скорости процессов не зависит от энергии электрона. В другой области энергий электрона это соответствие нарушается в силу разного характера рассеяния для свободного и связанного электронов. Реально областью квантовых чисел ридберговских состояний, с которой начинается асимптотическое поведение, является $n^* = 30 - 50$. Для больших значений главного квантового числа параметр Мессии (2.15) мал и критерий (2.16) выполняется. Это означает классический характер поведения связанного электрона. Следовательно, при этих значениях главного квантового числа константа скорости процесса не зависит от n^* и совпадает с константой скорости рассеяния ультрамедленного электрона на молекуле.

В таблице 4 приведены значения для констант скоростей процесса хемионизации ридберговских атомов при тепловых столкновениях с молекулами SF_6 и CCl_4 . Указана статистическая ошибка, а более высокая систематическая ошибка измерений в учет не берется. Отметим, что константа скорости прилипания электрона к молекуле SF_6 стремится к асимптотическому пределу при энергиях электрона $\varepsilon < 2$ мэВ, что соответствует $n^* \sim 100$. В действительности слабая зависимость константы скорости процесса хемионизации наблюдается и при меньших значениях эффективного главного квантового числа n^* , и константа скорости при этих значениях переходит в асимптотический предел. Последующее сравнение этой величины с константой скорости прилипания для ультрамедленного электрона свидетельствует о совпадении этих величин в пределах их точности, хотя последняя весьма ограничена.

2.6. Возбуждение колебательных уровней молекул через автораспадное состояние

Образование автораспадного состояния при столкновении электрона с молекулой может быть промежуточной стадией в возбуждении молекулы электронным ударом. В силу резонансного характера этого процесса такой механизм возбуждения молекулы электронным ударом более эффективен, чем прямое возбуждение колебательных уровней. По этой причине сечения возбуждения колебательных уровней молекул электронным ударом в данной области электронных энергий могут различаться для разных молекул порядками величины в зависимости от существования автораспадных состояний отрицательного иона с данными энергиями возбуждения. В частно-

сти, в случае молекулы азота и электронных энергий порядка 1 эВ, характерных для газового разряда, колебательное возбуждение происходит эффективно благодаря существованию автораспадных состояний при таких энергиях возбуждения. По этой причине в газовом разряде в азоте энергия внешнего электрического поля преобразуется в энергию возбуждения колебательных уровней молекул азота на соответствующей стадии преобразования энергии. Это ведет к высокой эффективности газовых CO₂-лазеров, в которых используется этот характер преобразования электрической энергии.

Нашей целью является вывод формулы для сечения колебательного возбуждения молекул через автораспадное состояние при столкновении электрона с молекулой [48]. Рассмотрим этот процесс при условиях (2.4), когда имеет место мгновенный захват электрона в автораспадное состояние. Последующее развитие этой системы сопровождается интерференцией промежуточных состояний в общем случае. Если мы пренебрегаем интерференцией состояний (например, [49]), то результат становится несправедливым, если оказываются одного порядка характерное время распада \hbar/Γ и характерное колебательное время $1/\omega$, где $\hbar\omega$ — разность энергий для соседних колебательных уровней молекулы, которую мы моделируем гармоническим осциллятором.

Сконструируем волновую функцию системы электрон–молекула. Возьмем волновую функцию автораспадного состояния в форме (2.17). Эта волновая функция нормирована на единичный поток электрона, так что сечение захвата электрона равно

$$\sigma_{\text{cap}} = 4\pi \sum_j \left| \langle \Phi_j(\mathbf{R}) | \Psi(\mathbf{R}, t) \rangle \right|^2 = 4\pi \sum_j |f_{0j}|^2, \quad (2.23)$$

где $\Phi_j(\mathbf{R})$ — ядерная волновая функция автораспадного состояния, \mathbf{R} — совокупность ядерных координат. Обозначим $\varphi_k(\mathbf{R})$ ядерную волновую функцию молекулы, а начальное состояние молекулы обозначим индексом 0. Тогда после разрушения автораспадного состояния ядерная волновая функция принимает вид

$$\Psi_{\text{mol}}(\mathbf{R}, t) = \sum_{j,k} f_{0j} S_{jk} \varphi_k(\mathbf{R}) \exp\left(-\frac{iE_k t}{\hbar}\right), \quad (2.24)$$

где интеграл перекрытия $S_{jk} = \langle \Phi_j(\mathbf{R}) | \varphi_k(\mathbf{R}) \rangle$. Отсюда мы получим для сечения возбуждения молекулы на k -й уровень, если разрушение автораспадного состояния происходит в момент t после его образования,

$$\begin{aligned} \sigma_{0k}(t) &= 4\pi |\langle \varphi_k(\mathbf{R}) | \Psi_{\text{mol}}(\mathbf{R}, t) \rangle|^2 = \\ &= 4\pi \sum_{j,j'} f_{0j} f_{0j'}^* S_{jk} S_{j'k}^* \varphi_k(\mathbf{R}) \exp\left[-\frac{i(E_j - E_{j'})t}{\hbar}\right]. \end{aligned} \quad (2.25)$$

Теперь усредним формулу (2.25) по времени распада. Вероятность разрушения автораспадного состояния в промежутке времени от t до $t + dt$ равно

$$\frac{\Gamma dt}{\hbar} \exp\left(-\frac{\Gamma t}{\hbar}\right).$$

Отметим, что ширина автораспадного уровня Γ получается не зависящей от конфигурации ядер. Используя

это в формуле (2.25), получаем в результате усреднения

$$\begin{aligned} \sigma_{0k} &= \int_0^\infty \sigma_{0k}(t) \frac{\Gamma dt}{\hbar} \exp\left(-\frac{\Gamma t}{\hbar}\right) = 4\pi \sum_{j,j'} f_{0j} f_{0j'}^* S_{jk} S_{j'k}^* \times \\ &\times \frac{\Gamma}{\Gamma + i(E_j - E_{j'})}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

Мы использовали формулу Брейта–Вигнера (2.18) для амплитуды захвата и учли изменение ядерной волновой функции в результате захвата электрона. Тогда для сечения колебательного возбуждения молекулы электронным ударом, если этот процесс происходит через образование автораспадного состояния отрицательного молекулярного иона [48], имеем

$$\begin{aligned} \sigma_{0k} &= \frac{\pi \hbar^2}{2m_e \varepsilon} \sum_{j,j'} \frac{\Gamma S_{0j} S_{jk}}{\varepsilon - E_j + i\Gamma/2} \frac{\Gamma S_{0j'} S_{j'k}^*}{\varepsilon - E_{j'} - i\Gamma/2} \times \\ &\times \frac{\Gamma}{\Gamma + i(E_j - E_{j'})}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

В соответствии с выводом эта формула учитывает интерференцию ядерных состояний в процессе электронного перехода. Ниже мы рассмотрим предельные случаи этой формулы. Если время жизни автораспадного состояния относительно мало, мы используем соотношение

$$\begin{aligned} \sum_j S_{mj} S_{jk} &= \sum_j \langle \varphi_m(\mathbf{R}) | \Phi_j(\mathbf{R}) \rangle \langle \Phi_j(\mathbf{R}) | \varphi_k(\mathbf{R}) \rangle = \\ &= \langle \varphi_m(\mathbf{R}) | \varphi_k(\mathbf{R}) \rangle = \delta_{mk}, \end{aligned}$$

что дает следующее выражение для сечения захвата электрона:

$$\sigma_{\text{cap}} = \sum_k \sigma_{0k} = \frac{\pi \hbar^2}{2m_e \varepsilon} \sum_{j,j'} \frac{|S_{0j}|^2}{(\varepsilon - E_j)^2 + \Gamma^2/4}, \quad \Gamma \gg \Delta E,$$

в соответствии с формулой (2.23). Здесь ΔE — типичное расстояние между соседними ядерными уровнями.

В пределе малой ширины автораспадного состояния Γ интерференция несущественна, так что, заменяя величину $\Gamma[\Gamma + i(E_j - E_{j'})]$ в формуле (2.28) выражением $\delta_{jj'}$, преобразуем эту формулу к виду

$$\begin{aligned} \sigma_{0k} &= \frac{\pi \hbar^2}{2m_e \varepsilon} \sum_j \frac{\Gamma^2 |S_{0j}|^2 |S_{jk}|^2}{(\varepsilon - E_j)^2 + \Gamma^2/4} = \sum_j \sigma_{\text{cap}}^{(j)} |S_{jk}|^2, \\ &\Gamma \ll \Delta E, \end{aligned} \quad (2.28)$$

где $\sigma_{\text{cap}}^{(j)}$ — сечение захвата электрона на автораспадный уровень с j -м состоянием ядер.

Выше мы обозначали индексом j колебательное состояние автораспадного уровня, т.е. считали автораспадный терм соответствующим притяжению. Формальный аппарат квантовой механики одновременно подходит как к отталкивательным, так и к электронным термам с притяжением. Чтобы перейти к отталкивательному электронному терму, будем считать ядерный спектр автораспадного состояния непрерывным. Тогда ядерная волновая функция сосредоточена вблизи точки поворота для ядер. Обозначим R ядерную координату, ответственную за рассматриваемый переход, и R_j — точку поворота для j -го ядерного состояния, так что она удовлетворяет соотношению $E(R_j) = \varepsilon$, где $E(R)$ — раз-

ность энергий электронных термов для автораспадного состояния и начального состояния молекулы. Волновая функция ядерного состояния [50]

$$\Phi_j(R) = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{E'(R_j)}} \delta(R - R_j), \quad (2.29)$$

где $E'(R_j)$ — производная от разности потенциальных кривых в точке поворота и $\hbar\omega$ — разность энергий для соседних уровней. Отсюда получаем

$$S_{0j} = \sqrt{\frac{\hbar\omega}{E'(R_j)}} \varphi_0(R_j).$$

Учитывая, что $dj = dE_j/(\hbar\omega) = E'(R_j) dR_j/(\hbar\omega)$, приходим к следующему выражению для сечения возбуждения колебательных уровней на основе формулы (2.27) [48]:

$$\begin{aligned} \sigma_{0k} &= \frac{\pi\hbar^2}{2m_e\varepsilon} \times \\ &\times \int \frac{dR dR' \Gamma^3(R) \varphi_0(R) \varphi_0^*(R') \varphi_k(R) \varphi_k^*(R')}{[\varepsilon - E(R) + i\Gamma(R)/2][\varepsilon - E(R') - i\Gamma(R')/2]} \times \\ &\times \frac{1}{[\Gamma(R) + iE(R) - iE(R')]} . \end{aligned} \quad (2.30)$$

Мы ввели в эту формулу зависимость ширины уровня от ядерной координаты. Формула (2.30) справедлива для отталкивательного терма автораспадного состояния. В частности, отсюда следует выражение для полного сечения захвата электрона

$$\sigma_{\text{cap}} = \frac{\pi\hbar^2}{2m_e\varepsilon} \int \frac{dR \Gamma^2(R) |\varphi_0(R)|^2}{[\varepsilon - E(R)]^2 + \Gamma^2(R)/4} \quad (2.31)$$

в соответствии с формулой Брейта–Вигнера и приближением Борна–Оппенгеймера. Выше было использовано соотношение

$$\sum_k \varphi_k(R) \varphi_k^*(R') = \delta(R - R'),$$

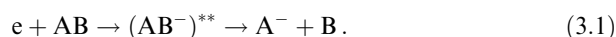
которое учитывает полноту системы волновых функций $\{\varphi_k\}$.

Таким образом, проведенный анализ позволяет получить выражения для сечений столкновения электронов с молекулами в случае, когда процесс протекает через захват электрона на автораспадный уровень. Учитывается, что электронная подсистема является быстрой по сравнению с ядерной подсистемой (приближение Борна–Оппенгеймера) и электронный захват имеет резонансный характер. Интерференция промежуточных состояний влияет на развитие электрон-молекулярной системы. Полученные формулы могут быть использованы для анализа любых каналов разрушения автораспадных состояний.

3. Прилипание электронов к двухатомным молекулам

3.1. Особенности прилипания электрона к молекулам

Процесс прилипания электрона к молекуле проходит через образование автораспадного состояния:



Сечение первой стадии этого процесса — захвата электрона на автораспадный уровень дается формулами (2.11), (2.31):

$$\sigma_{\text{cap}} = \frac{\pi\hbar^2}{2m_e\varepsilon} \int \frac{dR \Gamma^2(R) |\varphi_0(R)|^2}{[\varepsilon - E(R)]^2 + \Gamma^2(R)/4}, \quad (3.2)$$

где R — ядерная координата, ответственная за рассматриваемый процесс, причем для двухатомной молекулы R — расстояние между ядрами молекулы; усреднение выполнено по положениям ядер, при которых происходит захват электрона, с учетом непрерывного спектра для автораспадного терма. При этом образование стабильного отрицательного иона происходит следующим образом. После захвата электрона на отталкивательный автораспадный терм ядра разлетаются, и после достижения расстояния R_c между ними отрицательный ион становится стабильным. Поэтому ширину автораспадного терма можно разделить на две части: $\Gamma(R) = \Gamma_c(R) + \Gamma_{\text{neg}}(R)$, так что

$$\begin{aligned} \Gamma_c(R) &= \Gamma(R) \left[1 - \exp\left(-\frac{1}{2} \int_R^{R_c} \frac{\Gamma(R') dR'}{\hbar v_R}\right) \right], \\ \Gamma_{\text{neg}}(R) &= \Gamma(R) \exp\left(-\frac{1}{2} \int_R^{R_c} \frac{\Gamma(R') dR'}{\hbar v_R}\right). \end{aligned} \quad (3.3)$$

Здесь Γ_c отвечает упругому рассеянию электрона и возбуждению колебательных уровней, $\Gamma_{\text{neg}}(R)$ — часть ширины уровня, которая ответственна за образование стабильного отрицательного иона, $v_R = dR/dt$ — скорость движения ядер вдоль электронного терма автораспадного состояния. Тогда $\exp(-\int \Gamma dt/\hbar)$ — вероятность выживания автораспадного состояния. В принципе, эта величина может быть найдена из сравнения констант скоростей прилипания электрона к молекуле и процесса хемионизации на основе формулы (2.22). Однако ограниченная точность констант скоростей не позволяет использовать это соотношение практически.

Определим сечение образования отрицательного иона по аналогии с выводом формулы (2.28), но с учетом реальной зависимости $\Gamma(R)$. Тогда получим для сечения прилипания электрона, т.е. для сечения процесса (3.1),

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{at}} &= \frac{\pi\hbar^2}{2m_e\varepsilon} \int dR \frac{\Gamma^2(R) |\varphi_0(R)|^2}{[\varepsilon - E(R)]^2 + \Gamma^2(R)/4} \times \\ &\times \exp\left(-\int_R^{R_c} \frac{\Gamma(R') dR'}{\hbar v_R}\right), \end{aligned} \quad (3.4)$$

где R — координата захвата. Из этой формулы следует удобное интегральное соотношение

$$\int_0^\infty \sigma_{\text{at}} \varepsilon d\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m_e} \left\langle \Gamma(R) \exp\left(-\int_R^{R_c} \frac{\Gamma(R') dR'}{\hbar v_R}\right) \right\rangle. \quad (3.5)$$

Здесь усреднение проводится по координате R захвата электрона.

Перепишем формулу (3.4) в предельном случае

$$\Gamma \ll \frac{dE}{dR} \Delta R, \quad (3.6)$$

где ΔR — амплитуда колебаний ядер. Тогда в формуле (3.4) можно использовать замену

$$\frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma(R)}{[\varepsilon - E(R)]^2 + \Gamma^2(R)/4} = \delta[\varepsilon - E(R)],$$

и эта формула дает

$$\sigma_{\text{at}}(\varepsilon) = \frac{\pi^2 \hbar^2 \Gamma(R_c)}{m_e \varepsilon} \frac{|\varphi_0(R_c)|^2}{dE/dR} \exp\left(-\int_{R_c}^{R_c} \frac{\Gamma(R') dR'}{\hbar v_R}\right), \quad (3.7)$$

где в силу резонанса мы имеем $\varepsilon = E(R_c)$.

Если начальное состояние является основным колебательным состоянием, ядерная волновая функция имеет вид

$$|\varphi_0(R)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi} \Delta R} \exp\left[-\frac{(R - R_0)^2}{\Delta R^2}\right], \quad (3.8)$$

где R_0 — равновесное расстояние между ядрами, ΔR — амплитуда колебаний. При справедливости критерия (3.6) формула (3.7) дает

$$\sigma_{\text{at}}(\varepsilon) = \sigma_{\text{max}} \exp\left[-\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{(\Delta R dE/dR)^2}\right]. \quad (3.9a)$$

Здесь максимальное сечение отвечает энергии электрона $\varepsilon_0 = E(R_0)$ и равно

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{\pi^{3/2} \hbar^2}{m_e \varepsilon_0} \frac{\Gamma(R_0)}{\Delta R dE/dR} \exp(-\zeta), \quad (3.9b)$$

где

$$\zeta = \int_{R_0}^{R_c} \frac{\Gamma(R) dR}{\hbar v_R}. \quad (3.9b)$$

Рассмотрим случай, когда ширина автораспадного уровня Γ не зависит от R и $E(R)$ является линейной функцией. Тогда

$$E(R) = \varepsilon_0 = \frac{dE}{dR} (R_c - R_0)$$

и формула (3.9b) дает

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{\pi^{3/2} \hbar^2}{m_e \varepsilon_0^2} \frac{\Gamma(R_c - R_0)}{\Delta R} \exp\left(-\frac{\Gamma \tau}{\hbar}\right), \quad (3.10)$$

где

$$\tau = \sqrt{\frac{2\mu(R_c - R_0)}{dE/dR}}$$

и μ — приведенная масса ядер. Здесь энергия возбуждения автораспадного терма обращается в нуль при расстоянии R_c между ядрами, т.е. мы вводим это расстояние с учетом квантовой природы энергии уровня. Заметим, что максимальное сечение прилипания (3.10) по отношению к параметру Γ соответствует $\Gamma \tau = 1$ и равно

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{\pi^{3/2} \hbar^2}{e \sqrt{2\mu} m_e \varepsilon_0^{3/2} \Delta R} = \frac{1,4 \hbar^2}{\sqrt{\mu} m_e \varepsilon_0^{3/2} \Delta R}. \quad (3.11)$$

Поскольку $\Delta R \sim \mu^{-1/4}$, формально мы имеем $\sigma_{\text{max}} \sim \mu^{-1/4}$. Но так как реально величина ε_0 значительно меньше характерных атомных значений, это сечение может быть порядка атомной величины. Эти результаты имеют место, если резонанс в электронном захвате наблюдается при не очень малых энергиях, т.е. характер пересечения электронных термов соответствует рис. 1a ($R_c > R_0$). Из полученных формул следует, что сечение прилипания к молекуле становится монотонной функцией энергии электрона, если пересечение электронных термов происходит вблизи дна потенциальной ямы или слева от него (рис. 1б, в).

Константа скорости процесса определяется в соответствии с формулой (3.5) и имеет следующий вид в предельном случае $\Gamma \ll T_e$:

$$k_{\text{at}} = \frac{2}{\sqrt{\pi} T_e^{3/2}} \int_0^\infty \sqrt{\frac{2\varepsilon}{m_e}} \sigma_{\text{at}}(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T_e}\right) d\varepsilon = \left(\frac{2\pi}{m_e T_e}\right)^{3/2} \hbar^2 \left\langle \Gamma(R) \exp\left[-\frac{E(R)}{T_e} - \zeta\right] \right\rangle, \quad (3.12a)$$

где угловые скобки означают усреднение по положению ядер и $E(R)$ — энергия возбуждения автораспадного состояния при данном расстоянии между ядрами. В случае $E_R \Delta R \gg T_e$ основной вклад в интеграл дает малая область расстояний между ядрами по сравнению с ΔR . Тогда, считая зависимость $\Gamma(R)$ слабой для энергий возбуждения $E(R) \sim T_e$, из формулы (3.12a) для константы скорости прилипания электрона к молекуле получаем

$$k_{\text{at}} = \hbar^2 \left(\frac{2\pi}{m_e}\right)^{3/2} \frac{\Gamma \varphi^2(R)}{\sqrt{T_e} E'_R} \exp(-\zeta), \quad (3.12b)$$

где энергия возбуждения автораспадного уровня обращается в нуль при расстоянии R между ядрами.

Необходимо помнить, что полученные формулы относятся к квантовым числам свободного электрона, которые определяются квантовыми числами молекулы и автораспадного состояния. Переход атомной системы из молекулярного в автораспадное состояние данной симметрии возможен только при определенных значениях орбитального момента и других квантовых числах захватываемого электрона.

3.2. Изотопный эффект в диссоциативном прилипании электрона к молекулам

Полученные формулы дают возможность проанализировать характер диссоциативного прилипания электрона к молекуле и особенности этого процесса. Начнем с анализа изотопного эффекта, который был предсказан Демковым [51] и обнаружен Шульцем и Асунди [52]. При участии в процессе разных изотопных молекул основным фактором, зависящим от массы ядер в формуле (3.4) для сечения прилипания, является вероятность выживания автораспадного состояния при разлете ядер

$$P = \exp(-\zeta), \quad \zeta = \int_{R_0}^{R_c} \frac{\Gamma(R) dR}{\hbar v_R}. \quad (3.13)$$

Так как $\zeta \sim \mu^{-1/2}$, где μ — приведенная масса ядер, имеем

$$P_2 = (P_1) \sqrt{\mu_2/\mu_1}. \quad (3.14)$$

Здесь μ_1, μ_2 — приведенные массы ядер для двух изотопов, P_1, P_2 — вероятности выживания автораспадных состояний в этих случаях.

Наиболее сильно данный эффект проявляется для молекул, содержащих атом водорода, так что замена протона дейтоном в молекуле ведет к изотопному эффекту. В частности, в случае молекулы водорода имеем для максимального сечения прилипания электрона согласно экспериментам [53–55] $\sigma_{\text{at}}(\text{H}_2) = 1,6 \times 10^{-21} \text{ см}^2$, $\sigma_{\text{at}}(\text{HD}) = 2,1 \times 10^{-22} \text{ см}^2$ и $\sigma_{\text{at}}(\text{D}_2) = 8 \times 10^{-24} \text{ см}^2$. Отсюда находим $\zeta = 13,1$, если используем формулу (3.14) для отношения $\sigma_{\text{at}}(\text{H}_2)/\sigma_{\text{at}}(\text{HD})$, значение $\zeta = 12,8$ на основе отношения $\sigma_{\text{at}}(\text{H}_2)/\sigma_{\text{at}}(\text{D}_2)$ и $\zeta = 12,6$ из отношения $\sigma_{\text{at}}(\text{HD})/\sigma_{\text{at}}(\text{D}_2)$. Это дает для максимального сечения захвата электрона на автораспадный уровень значение $\sigma_{\text{cap}} = 6 \times 10^{-16} \text{ см}^2$, причем сечение согласно природе процесса не зависит от масс ядер. Отсюда ширина автораспадного уровня равна примерно 2 эВ, что сравнимо с результатами расчетов для автораспадного состояния $\text{H}_2(^2\Sigma_u^+)$ [56–58], согласно которым энергия возбуждения этого состояния около 4 эВ.

Для молекул HX , где X — атом галогена, этот эффект слабее, чем в рассмотренном случае. В таблице 5 приведены параметры сечения прилипания электрона к таким молекулам. Максимальное сечение прилипания и изотопный эффект позволяют определить параметр ζ в соответствии с формулой (3.9в) и максимальное сечение захвата σ_{cap} . Эффективная ширина автораспадного уровня находится из соотношения $\Gamma_{\text{eff}} = 2 \int \sigma_{\text{at}}(\varepsilon) d\varepsilon / \varepsilon_{\text{max}}$. Как видно, в этих случаях параметр ζ ниже, чем для молекулы водорода, так что изотопный эффект слабее. Отметим, что в случае молекул HI и DI электронные термы пересекаются вблизи минимума молекулярных термов, и, следовательно, использованные формулы дают только качественное описание процесса. Константы скорости теплового прилипания электронов равны $(3,0 \pm 0,9) \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $(2,2 \pm 0,8) \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ в случае молекул HI и DI соответственно [59]. Согласно [25] константа скорости прилипания электрона к молекуле HI при температуре $T = 300 \text{ К}$ равна $3,0 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и для молекулы HBr — $3,0 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при температуре $T = 515 \text{ К}$.

Таблица 5. Параметры прилипания электрона к молекулам HX и DX (X — атом галогена), полученные на основе данных [54]

Молекула	$\sigma_{\text{max}}, \text{\AA}^2$	$\zeta, \text{эВ } \text{\AA}^2$	$\sigma_{\text{cap}}, \text{\AA}^2$	ζ	$\Gamma_{\text{ef}}, \text{эВ}$
NCI	0,18	0,078	$0,5 \pm 0,2$	$0,5 - 1,2$	0,9
DCI	0,12	0,06	—	—	—
HBr	4,0	1,2	17	1,4	0,6
DBr	2,2	0,7	—	—	—
HI	230	3,7	760	1,2	0,03
DI	140	2,6	—	—	—

3.3. Распределение отрицательных ионов по энергиям и углам

В силу закона сохранения энергии для процесса захвата электрона в автораспадное состояние и разрушения этого состояния энергия образующихся отрицательных ионов связана с энергией налетающих электронов. Пусть m_- — масса отрицательного иона, m — масса атома B в процессе (3.1), ε — энергия налетающего электрона и ε_- — энергия отрицательного иона. Из закона сохранения энергии имеем

$$\varepsilon - D + EA = \frac{m}{m + m_-} \varepsilon_-, \quad (3.15)$$

где D — энергия диссоциации молекулы AB и EA — энергия сродства атома A к электрону. Соотношение (3.15) может быть основой для определения сродства к электрону. (Этот метод был использован на первой стадии изучения отрицательных ионов (см. [1, 2]).) Тепловое движение молекулы вносит ошибку в эту величину, и наша цель найти распределение отрицательных ионов по энергиям, если ионы образуются в результате процесса (3.1) и начальная энергия электронов ε задана.

Если начальная скорость молекулы равна u и образующийся отрицательный ион движется в направлении x в системе центра масс, то конечная скорость образующихся ионов равна $[(v_- - u_x)^2 + u_p^2]^{1/2}$, где u_x, u_p — компоненты начальной скорости молекулы, и согласно формуле (3.15) скорость отрицательных ионов равна

$$v_- = \sqrt{\frac{2(m + m_-)}{mm_-}} (\varepsilon - D + EA).$$

Допуская $v \gg u$, можно пренебречь поперечной начальной скоростью молекулы. Поэтому возьмем начальное распределение молекул по скоростям в форме

$$f(u_x) = \sqrt{\frac{m + m_-}{2\pi T}} \exp \left[-\frac{(m + m_-)u_x^2}{2T} \right],$$

где T — температура молекул, выраженная в энергетических единицах. Так как конечная скорость отрицательных ионов равна $v = v_- - u_x$, отсюда для распределения образующихся отрицательных ионов по энергиям $\varepsilon_- = m_- v^2 / 2$ имеем

$$f(v) dv = \sqrt{\frac{m_-}{2\pi T}} \exp \left[-\frac{(\sqrt{\varepsilon_-} - \sqrt{\varepsilon_0})^2}{T} \right] dv, \quad (3.16)$$

где функция распределения нормирована на единицу и

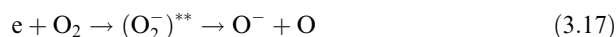
$$\varepsilon_0 = \frac{m + m_-}{m} (\varepsilon - D + EA)$$

— энергия отрицательного иона при нулевой энергии молекулы.

Обычно $\varepsilon_0 \gg T$ и функция распределения узкая. Но ширина функции распределения порядка $\sqrt{\varepsilon_0 T}$, что заметно превышает характерную тепловую энергию. Этот факт ухудшает точность определения энергии сродства к электрону для атомов и молекул, полученных из анализа процесса (3.1), если для этой цели используется закон сохранения энергии (3.15). В частности, данные по энергиям сродства к электрону, полученные с использованием порога этого процесса [60–64], требуют дополнительного анализа. Измерение наиболее вероятной энергии образующихся отрицательных ионов [62–64] улучшает точность этого метода.

В силу резонансного характера процесса (3.1) измерение зависимости сечения прилипания от энергии электрона и сопоставление ее с положением автораспадных электронных термов позволяют определить параметры автораспадных состояний, которые ответственны за этот

процесс при данной энергии электрона. Надежность результатов может быть улучшена, если одновременно измеряется распределение образующихся отрицательных ионов по энергиям. В частности, таким способом можно определить возможность образования продуктов в возбужденных состояниях. Дополнительная информация о промежуточных автораспадных состояниях следует из углового распределения образующихся отрицательных ионов по отношению к направлению падающего пучка электронов. Например, процесс



при энергии электронов в несколько электронвольт может протекать через автораспадные состояния $^2\Pi_g$ и $^2\Pi_u$. Захват в эти автораспадные состояния ведет к разной угловой зависимости образующихся отрицательных ионов, и измерение этой зависимости позволяет разделить данные процессы. В таблице 6 приведены результаты такого разделения для некоторых электронных энергий ε .

Таблица 6. Сечение прилипания электрона к молекуле кислорода σ_{at} и парциальные сечения для этого процесса σ_g и σ_u , протекающего через автораспадные состояния $^2\Pi_g$ и $^2\Pi_u$ соответственно [65]. Сечения приведены в единицах 10^{-19} см^2

ε , эВ	σ_{at}	σ_g	σ_u
5,75	9,1	1,1	7,9
6,70	13,7	2,2	11,4
7,80	5,7	1,4	4,3
8,40	2,4	0,70	1,7

Дополнительная информация об этом процессе следует из масс-спектрометрического анализа продуктов в импульсном режиме. Возможности такого анализа демонстрирует рис. 2, на котором приведен времяпролетный спектр для процесса (3.17). В этом случае время задержки для образуемых отрицательных ионов связано с их энергией [7, 8]. Отметим также двугорбую форму спектра, означающую, что образование отрицательных ионов обязано двум автораспадным состояниям $^2\Pi_g$ и $^2\Pi_u$. Далее, энергия освобождающихся отрицательных ионов O^- связана с энергией налетающих электронов формулой (3.15), что демонстрируется рис. 2в. Порог этого процесса отвечает начальной энергии электрона $\varepsilon = 3,66$ эВ, поскольку энергия диссоциации молекулы кислорода равна $D = 5,12$ эВ и сродство к электрону для атома кислорода составляет $EA = 1,46$ эВ.

Эти данные могут быть проанализированы на основе формул, связывающих параметры процесса прилипания электрона с параметрами автораспадного состояния, через образование которого протекает процесс. В частности, в случае узкого резонанса, когда прилипание электрона имеет место при энергиях электрона вблизи ε_{max} , формула (3.5) принимает вид

$$\langle \Gamma \exp(-\zeta) \rangle = \frac{m_e \varepsilon_{max}}{\pi^2 \hbar^2} \int \sigma_{at}(\varepsilon) d\varepsilon.$$

Отсюда мы получаем для резонанса в кислороде вблизи 6,7 эВ $\langle \Gamma \exp(-\zeta) \rangle = 2,9$ мэВ на основе измерений [66] и $\langle \Gamma \exp(-\zeta) \rangle = 3,2$ мэВ на основе эксперимента [67].

Проанализируем процесс (3.17) с точки зрения состояний электрона в молекуле кислорода. Электронная

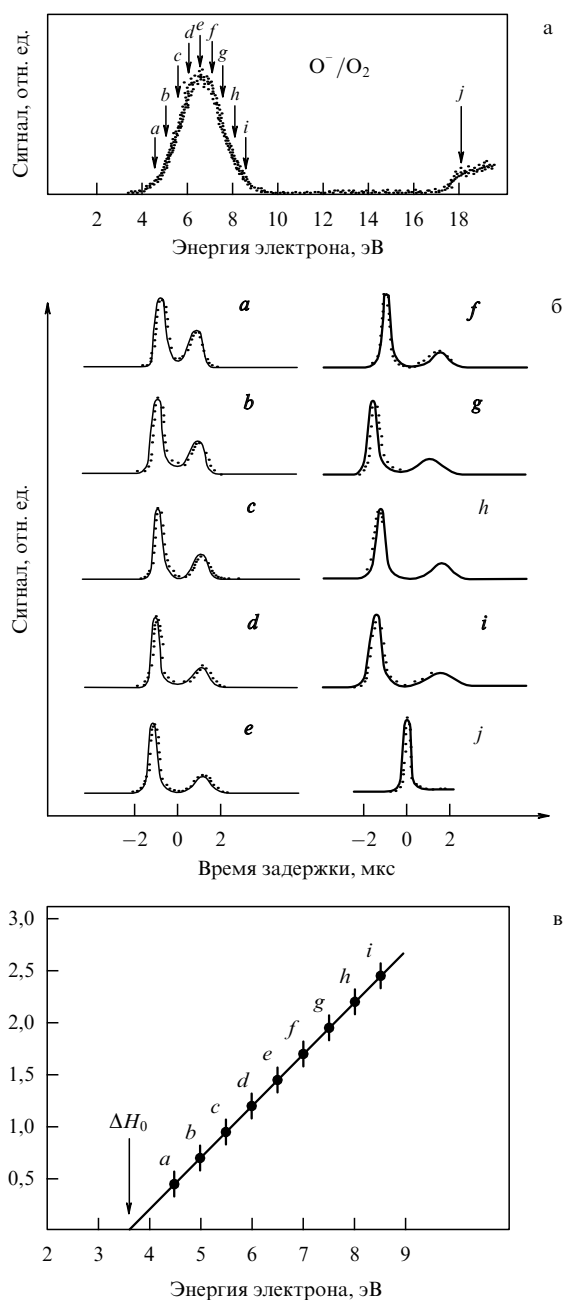
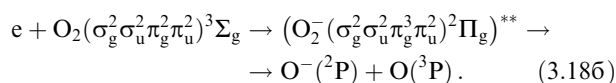
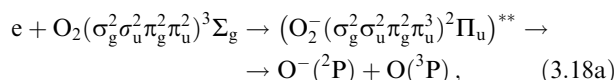


Рис. 2. Прилипание электрона к молекуле кислорода: (а) сечение этого процесса с образованием O^- (указаны значения энергии электрона, при которых измерялся времяпролетный спектр); (б) времяпролетный спектр ионов O^- ; (в) кинетическая энергия отрицательных ионов O^- , полученная на основе времяпролетных спектров, как функция энергии электронов при указанных ее значениях.

оболочка атома кислорода имеет вид $O(2p^4)$, если мы считаем валентные электроны идентичными и находящимися в эффективном сферически симметричном поле. Тогда в рамках модели молекулярных орбит основное состояние молекулы кислорода характеризуется следующим распределением электронов по молекулярным орбиталям $O_2(\sigma_g^2 \sigma_u^2 \pi_g^2 \pi_u^2) {}^3\Sigma_g$, где в соответствии с принятыми обозначениями σ, π — проекция орбитального момента электрона на молекулярную ось, индексы g, u означают симметрию электронной волновой функции по отношению к отражению электрона относительно плоскости симметрии, которая перпендикулярна молекуляр-

ной оси и делит ее пополам. Основное состояние молекулярного отрицательного иона кислорода имеет электронную оболочку $O_2^-(\sigma_g^2\sigma_u^2\pi_g^3\pi_u^2)^2\Pi_g$. Колебательно возбужденные состояния этого электронного состояния с колебательным квантовым числом $v \geq 4$ отвечают автораспадным состояниям, которые образуются в результате столкновения медленного электрона и молекулы кислорода. Но такие столкновения не ведут к образованию атомарных отрицательных ионов кислорода ввиду малых энергий электрона. Широкий резонанс в сечении прилипания электрона к молекуле кислорода в области 5–8 эВ наблюдается в следующих процессах:



Эти процессы не изменяют внутреннюю электронную оболочку молекулы, и поэтому они интенсивнее процессов с реконструкцией электронной оболочки молекулы. Как следует из данных табл. 6, процесс (3.18a) более эффективен, чем процесс (3.18б).

Определенная симметрия начального и промежуточного электронных состояний ведет к соответствующей угловой зависимости амплитуды электронного захвата. В частности, в случае молекулы водорода, когда молекулярный электронный терм имеет симметрию $^1\Sigma_g^+$, симметрия автораспадного состояния $^2\Sigma_g^+$ разрешает только захват s-электрона, т.е. угловое распределение захваченных электронов сферически симметрично в этом случае. В таблице 7 для демонстрации такого анализа приведена связь квантовых чисел для начального и промежуточного электронных состояний молекулярных частиц с угловым распределением захваченных электронов в случае молекул водорода и кислорода [68].

Таблица 7. Квантовые числа состояний перехода для захвата электрона в автораспадные состояния молекул водорода и кислорода и угловое распределение захваченных электронов [68] (l — орбитальный момент прилипаемого электрона, m — его проекция на молекулярную ось, θ — угол между молекулярной осью и начальной скоростью электрона)

Молекула	Автораспадное состояние	Четность электрона	l	m	Угловое распределение
$H_2(^1\Sigma_g^+)$	$H_2^-(^2\Sigma_u^+)$	–1	1	0	$\cos^2 \theta$
$H_2(^1\Sigma_g^+)$	$H_2^-(^2\Sigma_g^+)$	1	0	0	const
$O_2(^3\Sigma_g^-)$	$O_2^-(^2\Pi_u)$	–1	1	1	$\sin^2 \theta$
$O_2(^1\Sigma_g^+)$	$O_2^-(^2\Pi_u)$	–1	1	1	$\sin^2 \theta$
$O_2(^4\Sigma_u^+)$	$O_2^-(^2\Pi_u)$	1	2	1	$\sin^2 2\theta$

3.4. Диссоциативное прилипание с участием горячих и возбужденных молекул

Резонансный характер захвата электрона на автораспадном терме при его прилипании к молекуле определяет особенности этого процесса с участием горячих молекул. Очевидно, колебательное возбуждение молекул расширяет область расстояний между ядрами, при которых происходит захват электрона. Это ведет к уширению резонанса в сечении прилипания электрона к возбуж-

денной молекуле, поскольку захват электрона для колебательно возбужденной молекулы становится возможным при более низких энергиях, чем для молекул в основном состоянии. К тому же сечение прилипания возрастает, если вероятность выживания автораспадного состояния мала, поскольку захват электрона происходит при расстояниях между ядрами, более близких к расстоянию пересечения электронных термов. Эти особенности процесса прилипания электрона [69] демонстрируются на рис. 3, где сечения прилипания электрона к молекуле кислорода как функции энергии электронов даны при разных температурах [70]. Как видно, увеличение температуры молекул кислорода ведет к сдвигу резонанса в сечении прилипания электрона в сторону низких энергий, к его уширению и увеличению максимального сечения прилипания электрона [68, 70, 71]. Подобный характер температурной зависимости имеет место для молекулы CO_2 [71–74], тогда как в случае прилипания электрона к молекуле водорода не наблюдается изменения максимального сечения прилипания электрона в области температур от 300 до 1300 К [75].

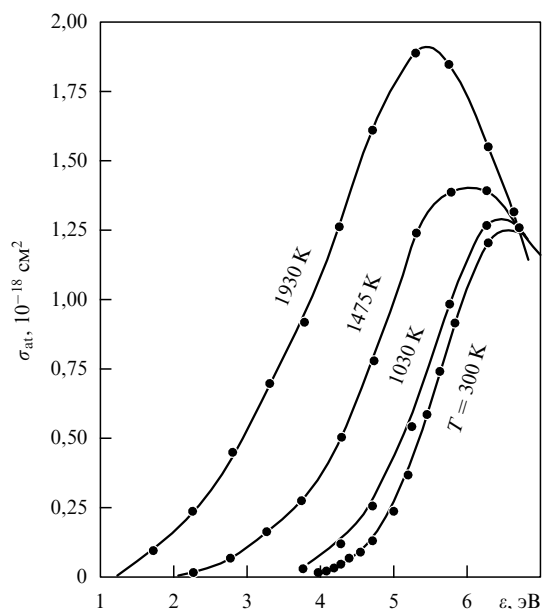
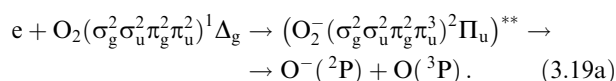


Рис. 3. Сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле кислорода как функция энергии электрона при разных температурах [70].

Таким образом, если вероятность выживания автораспадного состояния в процессе разлета ядер мала, сечение прилипания электрона к молекуле увеличивается с ростом колебательного возбуждения молекулы. В частности, в случае молекулы кислорода, когда максимальное сечение прилипания электрона к молекуле в основном состоянии равно $1,2 \times 10^{-18} \text{ см}^2$, максимальное сечение прилипания для первого колебательного состояния оценивается как $4 \times 10^{-18} \text{ см}^2$. Отметим, что при температуре 1930 К только 21 % молекул находится в первом колебательном состоянии и что эти максимальные сечения прилипания малы по сравнению с сечением захвата электрона молекулой.

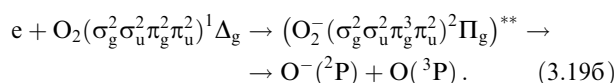
Наряду с колебательным возбуждением электронное возбуждение молекул влияет на эффективность рассмат-

риваемого процесса. Измерения сечения прилипания электрона к молекуле кислорода в метастабильном состоянии $O_2(^1\Delta_g)$ показывает, что основной резонанс подобен процессу (3.18a) и соответствует следующей схеме процесса:



Отметим, что конфигурация электронной оболочки одинакова для основного $^3\Sigma_g$ и метастабильного $^1\Delta_g$ состояний молекулы кислорода в рамках модели молекулярных орбит. Максимальное сечение процесса (3.19a) сдвинуто по отношению к максимальному сечению процесса (3.18a) примерно на 1 эВ (энергия возбуждения состояния $O_2(^1\Delta_g)$ в сторону малых энергий электрона, а максимальное сечение прилипания в несколько раз больше, чем для процесса (3.18a) [76–78]. В частности, согласно [78] максимальное сечение прилипания электрона к метастабильной молекуле равно $6,1 \times 10^{-18}$ см² при энергии 5,7 эВ и ширина резонанса равна 2,7 эВ. Отсюда мы имеем на основе формулы (3.5) $\langle G \exp(-\zeta) \rangle = 14$ мэВ. Это превышает в несколько раз подобную величину для основного состояния молекулы кислорода.

Очевидно, что автораспадные состояния, через которые протекает процесс прилипания электрона к молекуле кислорода в состоянии $O_2(^1\Delta_g)$, аналогичны случаю молекулы в основном состоянии, т.е. процесс может развиваться по следующему каналу:



Этот резонанс наблюдается при более высоких энергиях электрона и характеризуется меньшими сечениями по сравнению с (3.19a) в полной аналогии со случаем основного состояния молекулы кислорода.

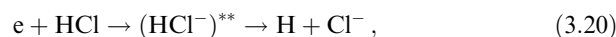
Роль возбуждения для процессов прилипания электрона к молекуле была проанализирована для молекул HCl и DCl. Максимальное сечение прилипания равно в этих случаях $8,9 \times 10^{-18}$ см² и $1,8 \times 10^{-18}$ см² [79] для молекул HCl и DCl соответственно. Отсюда можно оценить вероятность выживания автораспадного состояния в процессе разлета ядер, которая для молекулы HCl равна 0,018. Изменение температуры в области 300–1200 К ведет к резкому изменению сечения прилипания [80]. Из температурной зависимости можно определить максимальное сечение прилипания электрона к молекуле σ_{\max} в зависимости от ее колебательного состояния v . Обозначив его как $\sigma_{\max}(v)$, получим, что отношение $\sigma_{\max}(v=1)/\sigma_{\max}(v=0)$ равно 38 и 32 для молекул HCl и DCl соответственно и отношение $\sigma_{\max}(v=2)/\sigma_{\max}(v=0)$ равно 880 и 580 для этих молекул. Отметим, что для состояния $v=2$ оптимальный захват электрона, происходящий вблизи точки поворота, имеет место около точки пересечения термов R_c . Следовательно, в этом случае наряду с увеличением вероятности выживания автораспадного терма при колебательном возбуждении молекулы возрастает также сечение захвата электрона.

Полученные выводы о температурной зависимости сечения прилипания электрона относятся к малым сечениям и вероятностям выживания автораспадного состояния в процессе разлета ядер. Это означает, что в этих

случаях захват электрона происходит при расстояниях между ядрами, заметно отличающихся от расстояния, при котором происходит пересечение термов. Если же электронные термы молекулы и автораспадного состояния пересекаются вблизи дна ямы для молекулярного терма, процесс прилипания электрона к молекуле становится эффективным, а температурная зависимость для сечения прилипания электрона — слабой. Более того, в этом случае сечение прилипания может убывать с ростом температуры.

3.5. Прилипание электрона к галогенсодержащим молекулам

Атомы галогенов имеют наибольшее сродство к электрону среди атомов, так что процессы прилипания электронов к молекулам, содержащим атомы галогенов, наиболее эффективны. Наряду с этим такие процессы характеризуются низкими порогами и поэтому представляют интерес для приложений. Начнем анализ с процесса



который был исследован экспериментально в [52–54, 79–87]. Статистическая обработка полученных данных дает для порога процесса (3.20) $0,65 \pm 0,04$ эВ, и максимум сечения соответствует энергии электрона $0,78 \pm 0,08$ эВ. Энергия сродства атома хлора к электрону составляет 3,62 эВ и энергия диссоциации молекулы HCl равна 4,31 эВ, что соответствует порогу данного процесса для невозбужденной молекулы 0,69 эВ согласно приведенным выше данным. Энергия возбуждения 0,69 эВ отвечает расстоянию между ядрами 1,6 Å для молекулы HCl. Эта величина может быть использована в качестве оценки для расстояния R_c пересечения термов, ответственных за процесс (3.20).

На рисунке 4 можно проследить поведение электронных термов для процесса (3.20), причем при больших расстояниях между ядрами автораспадные термы соответствуют системам $H + Cl^-$ и $H^- + Cl$. В первом случае терм характеризуется симметрией $^2\Sigma$, во втором случае имеется два терма симметрии $^2\Sigma$ и $^2\Pi$. Очевидно, только электронные термы $^2\Sigma$ существенны для этого процесса,

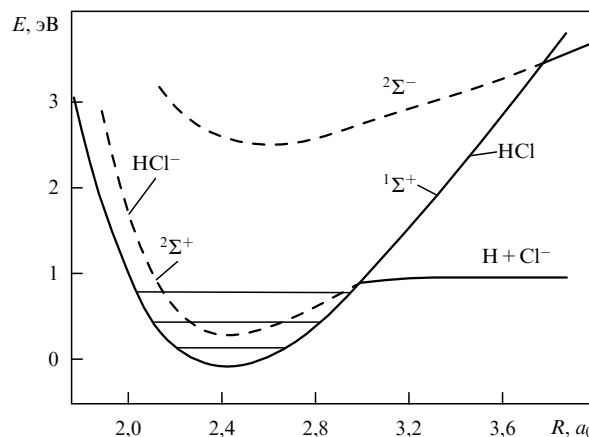
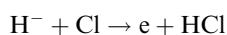


Рис. 4. Положения нижних электронных термов для состояний HCl и HCl⁻, ответственных за прилипание электрона к молекуле HCl [6].

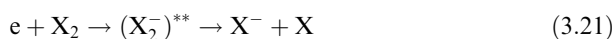
поскольку основное состояние молекулы $^1\Sigma^+$, и только эти автораспадные состояния образуются при захвате s-электрона. В результате взаимодействия автораспадных термов $^2\Sigma$ в верхнем из них имеет место сильное отталкивание, тогда как в нижнем происходит слабое отталкивание или притяжение при расстояниях, отвечающих захвату электрона. Далее, колебательная энергия молекулы HCl равна 0,37 эВ, поэтому только два возбужденных колебательных состояния могут эффективно участвовать в процессе прилипания электрона (3.20) и разные сечения захвата отвечают молекулам в разных колебательных состояниях. Это делает сложной зависимость сечения прилипания электрона от его энергии. Температурная зависимость сечения прилипания электрона к молекулам HCl и DCl при высоких температурах [88] подтверждает этот вывод.

Дополнительная информация о поведении электронных термов автораспадных состояний $(\text{HCl}^-)^{**}$ следует из анализа колебательного возбуждения молекулы HCl электронным ударом [85, 89]. Сечение этого процесса имеет острый максимум вблизи порога процесса (3.20), который по порядку величины равен 10^{-15} см^2 , и второй широкий максимум наблюдается при энергии электрона около 2,5 эВ. Такой характер колебательного возбуждения молекулы подтверждает существование двух автораспадных термов $(\text{HCl}^-)^{**}$ [90], которые имеют симметрию $^2\Sigma$ (см. рис. 4). Константа скорости для детально противоположного процесса по отношению к (3.20)



равна $9,6 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ при комнатной температуре [91]. По порядку величины это совпадает с константой скорости поляризационного захвата отрицательного иона водорода атомом хлора, которая равна $2 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Согласно эксперименту [92] этот процесс ведет главным образом к заселению колебательного состояния $v = 2$ образуемой молекулы HCl. Из сравнения интенсивностей излучательных переходов между колебательно возбужденными молекулами видно, что отношение парциальных констант скоростей процессов с образованием молекулы HCl в колебательных состояниях $v = 2$ и $v = 1$ составляет 5 : 3. Таким образом, из разных данных следует, что пересечение электронных термов для основного электронного состояния молекулы HCl и нижнего автораспадного состояния $(\text{HCl}^-)^{**}$ происходит вблизи точки поворота для второго колебательного состояния молекулы HCl, что влияет на характер процесса (3.20).

Процесс прилипания электрона к двухатомным молекулам галогенов X_2



энергетически выгоден при нулевой температуре. Но возможность этого процесса зависит от положения автораспадных термов. На рисунке 5 приведены нижние электронные термы автораспадных состояний в случае Cl_2^- вместе с электронным термом основного состояния Cl_2 . Основное состояние отрицательного молекулярного иона Cl_2^- при больших расстояниях между ядрами отвечает состоянию $\text{Cl}(^2\text{P}) + \text{Cl}(^1\text{S})$, так что имеется четыре нижних электронных терма отрицательного молекулярного иона Cl_2^- с симметрией $^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$, $^2\Sigma_g^+$. Можно определить последовательность расположения этих термов, если взять за основу систему $\text{Cl}^- + \text{Cl}^-$ с замкнутыми электронными оболочками $(\sigma_g^2)(\pi_u^4)(\pi_g^4)(\sigma_u^2)$

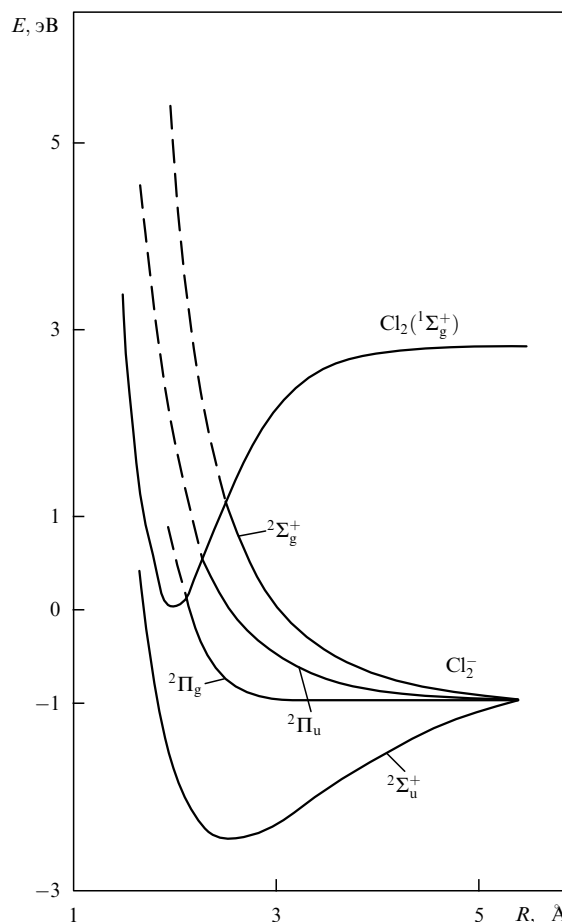


Рис. 5. Положения нижних электронных термов Cl_2 и Cl_2^- , которые ответственны за прилипание электрона к молекуле хлора [6].

и для образования отрицательного иона Cl_2^- удалить один электрон. Тогда электронные термы Cl_2^- в порядке увеличения энергии располагаются в следующей последовательности: $^2\Sigma_u^+$, $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$, $^2\Sigma_g^+$, и электронный терм $^2\Sigma_u^+$ отвечает стабильному состоянию отрицательного молекулярного иона. Можно связать положения этих термов с положениями резонансов в сечении прилипания электрона к молекуле галогена, как это сделано в табл. 8. Как видно, за исключением молекулы фтора, основной терм молекулярного иона не пересекается с термом основного состояния молекулы согласно [93].

Отметим, что, поскольку основным состоянием молекулы галогенов X_2 является $^1\Sigma_g^+$, автораспадные состояния $^2\Sigma_u^+$, $^2\Sigma_g^+$ могут образоваться в результате захвата s-электрона, тогда как захват p-электрона ведет к образованию автораспадных состояний $^2\Pi_g$, $^2\Pi_u$ при

Таблица 8. Положения и ширины (в скобках) резонансов (в эВ) для термов автораспадных состояний, как это следует из поведения сечений прилипания электрона к молекулам галогенов [93]

Терм	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
$^2\Sigma_u^+$	0,09 (острый)	—	—	—
$^2\Pi_g$	4	0,03 (острый)	0,07 (острый)	0,05 (острый)
$^2\Pi_u$	7	2,5 (1,3)	1,4 (1,2)	0,9 (1,2)
$^2\Sigma_g^+$	10	5,5 (2,0)	3,7 (1,60)	2,5 (1,7)

малых энергиях электрона. Следовательно, сечение захвата электрона молекулами Cl_2 , Br_2 и I_2 должно быть меньше, чем в случае молекулы F_2 . Это противоречит некоторым экспериментам, так что поведение термов в соответствии с данными табл. 8 требует дополнительной проверки.

В таблице 9 содержатся энергетические параметры и константа скорости процесса (3.21) при тепловых столкновениях.

Таблица 9. Константа скорости прилипания электрона $k_{\text{ат}}$ к молекулам галогена в области температур 300–350 К

Молекула	$EA(X_2)$	$EA(X) - D$, эВ	$k_{\text{ат}}, 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$
F_2	3,0	2,2	70 [88]; 31 [91]
Cl_2	2,4	1,14	37 [91]; 2,9 [92, 94]; 3,1 [95]; 2,0 [96] 3,3 [93]; 2,8 [97]; 20 [98]; 12 [99]
Br_2	2,5	1,40	0,1 [91]; 1,3 [97]; 0,008 [100]
I_2	2,5	1,53	1,4 [97]; 42 [101]; 1,8 [102]

Как видно, в случае брома этот процесс неэффективен, хотя согласно данным табл. 8 электронный терм автораспадного состояния $^2\Pi_g$ проходит близко к дну ямы потенциальной кривой. В других случаях процесс более интенсивный. Отметим большой разброс данных. Сечение прилипания электрона к молекуле хлора как функция энергии электрона представлено на рис. 6. Наблюдаемый резонанс при малых энергиях электрона свидетельствует о пересечении терма автораспадного состояния $\text{Cl}_2^- (^2\Sigma_u^+)$ и молекулярного терма, что противоречит данным табл. 8. Температурная зависимость для константы скорости прилипания электрона к молекуле фтора приведена на рис. 7.

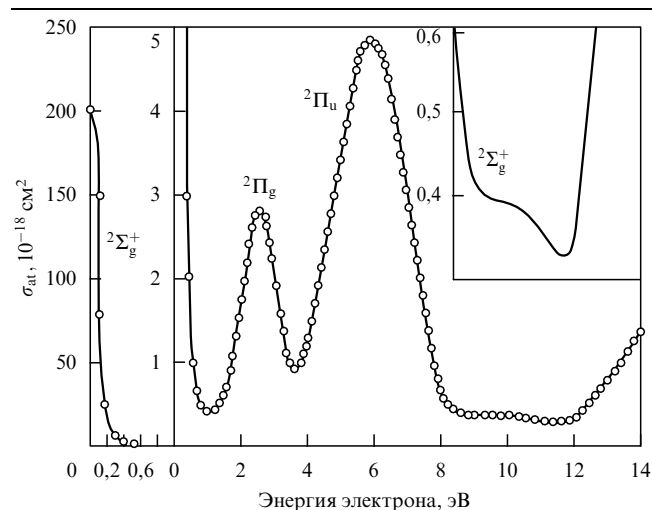


Рис. 6. Сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле хлора как функция энергии электрона [94]. Указаны автораспадные состояния Cl_2^- , через которые происходит процесс.

3.6. Прилипание ультрамедленных электронов к молекулам

Сечение прилипания электрона как функция электронной энергии имеет резонансный вид, если пересечение термов происходит далеко от дна ямы потенциальной кривой. В

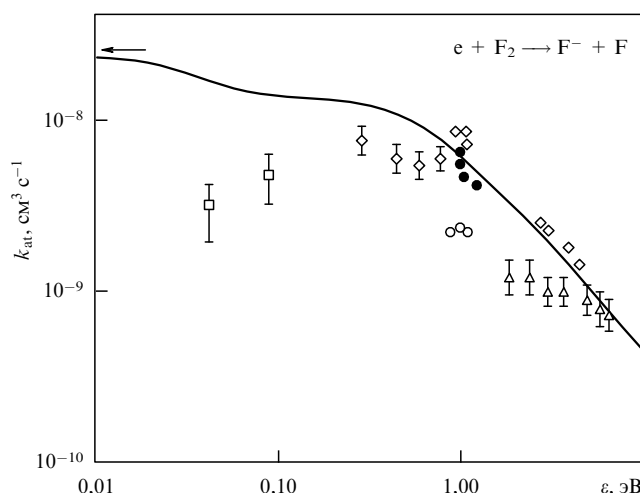


Рис. 7. Константа скорости диссоциативного прилипания электрона к молекуле фтора по данным разных работ: — [103], \square — [91], \circ — [104], \triangle — [105], \diamond — [106], \bullet — [107]. Стрелка указывает асимптотическое значение [108] для ультрамедленного электрона.

противном случае сечение электронного прилипания становится монотонной функцией электронной энергии, и в пределе малых электронных энергий ϵ эта зависимость имеет вид $\sigma_{\text{ат}}(\epsilon) \sim 1/\sqrt{\epsilon}$. Эта зависимость аналогична случаю захвата медленного нейтрона ядром [109] и отражает общий закон для процесса с освобождением медленной частицы [110]. В частности, для рассматриваемого процесса имеем [1, 2]

$$\Gamma \sim \epsilon^{l+1/2},$$

где l — орбитальный момент электрона. Действительно, представим общее выражение для ширины автораспадного уровня отрицательного иона

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \Psi_- | V | \Psi_{\text{mol}} \psi_{\mathbf{q}} \rangle \right|^2 \rho_{\epsilon},$$

где Ψ_- , Ψ_{mol} , $\psi_{\mathbf{q}}$ — волновые функции отрицательного иона, нейтральной молекулы и свободного электрона соответственно, \mathbf{q} — волновой вектор электрона, V — оператор взаимодействия, который устанавливает связь между состояниями отрицательного иона и электронной системы, состоящей из молекулы и свободного электрона, ρ_{ϵ} — плотность состояний для свободного электрона и молекулы на единичный интервал энергии. Если волновой вектор свободного электрона \mathbf{q} мал и волновая функция свободного электрона $\psi_{\mathbf{q}}$ нормирована на $\delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$, мы получим $\psi_{\mathbf{q}} \sim q^l$, где l — угловой момент электрона, и $\rho_{\epsilon} \sim q$, так что [1, 2]

$$\Gamma \sim q^{2l+1} \sim \epsilon^{l+1/2}. \quad (3.22)$$

Эта зависимость справедлива, если ширина автораспадного уровня Γ мала по сравнению с энергией ϵ освобожденного электрона. Подставляя зависимость (3.22) в формулу (3.7), мы убеждаемся, что при малых энергиях электрона

$$\sigma_{\text{ат}}(\epsilon) \sim \frac{1}{\sqrt{\epsilon}}. \quad (3.23a)$$

Отметим особенности процесса прилипания электрона при малых энергиях электрона. Во-первых, в принципе нельзя различить автораспадные состояния, для которых $\varepsilon \leq \Gamma$ в силу относительно сильного взаимодействия между этими состояниями. Следовательно, можно рассматривать эти состояния как группу состояний, примыкающих к непрерывному спектру и имеющих одинаковые параметры. Во-вторых, несмотря на малую ширину Γ автораспадного состояния приближение Борна–Оппенгеймера справедливо в этом случае, поскольку электронная подсистема перестраивается с характерными электронными временами и большое время распада означает слабость взаимодействия, которое ответственно за электронный переход. Это означает, что распад происходит быстро, но слабо.

Выражение для константы скорости прилипания ультрамедленного электрона следует из формулы (3.12а), если в ней использовать $\Gamma(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}$. В этом случае для константы скорости прилипания по аналогии с формулой (3.12б) имеем

$$k_{\text{at}} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{\sqrt{2} m_e^{3/2}} \frac{\Gamma/\sqrt{\varepsilon}}{E_R'} \varphi^2(R), \quad (3.23б)$$

$$E_R' \Delta R \gg T_e \gg \Gamma, \quad \Gamma(\varepsilon) \sim \sqrt{\varepsilon}.$$

В этом случае энергия возбуждения автораспадного состояния мала, так что мы имеем $\zeta = 0$, т.е. сечения захвата и прилипания электрона одинаковы.

Зависимость (3.23а) отвечает относительно малым энергиям. Например, согласно измерениям [108] для молекулы F_2 асимптотическая зависимость (3.23) справедлива при энергиях электрона $\varepsilon < 5$ мэВ. Асимптотическое значение константы скорости прилипания к молекуле фтора равно $\sigma_{\text{at}}(\varepsilon) = 2,9 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Как видно, измерения асимптотических сечений прилипания электронов требуют высокой степени моноэнергетичности электронного пучка и высокого разрешения при детектировании электронов.

3.7. Прилипание электронов при трехчастичных столкновениях с молекулами

В плотном газе прилипание электронов к молекулам происходит в результате трехчастичных столкновений согласно схеме



В этом процессе третья частица M забирает избыток энергии, что ведет к стабильному состоянию образуемого отрицательного иона. Хотя мы рассматриваем образование двухатомных отрицательных ионов, этот процесс может быть ответственным также и за образование атомных отрицательных ионов, если молекулу AB заменить атомом. Константа скорости этого процесса K_a выражается в единицах $\text{см}^6 \text{ с}^{-1}$ и в соответствии с ее определением. Уравнение баланса для отрицательных ионов, образующихся в процессе (3.24), имеет вид

$$\frac{d[AB^-]}{dt} = K_a N_e [AB] [M], \quad (3.25)$$

где N_e — плотность электронов, $[Z]$ — плотность частиц сорта Z . Значения константы скорости K_a для ряда процессов с участием двухатомных молекул приведены в табл. 10.

Таблица 10. Константа скорости трехчастичного прилипания электрона к двухатомным молекулам при комнатной температуре

Процесс	$K_a, 10^{-31} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$
$e + O_2 + He \rightarrow O_2^- + He$	0,33 [111]; 0,3 [112]; 0,7 [113]
$e + O_2 + Ne \rightarrow O_2^- + Ne$	0,23 [111]
$e + O_2 + Ar \rightarrow O_2^- + Ar$	0,5 [111]
$e + O_2 + Kr \rightarrow O_2^- + Kr$	0,5 [111]
$e + O_2 + Xe \rightarrow O_2^- + Xe$	0,85 [111]
$e + O_2 + H_2 \rightarrow O_2^- + H_2$	4,8 [114]
$e + O_2 + D_2 \rightarrow O_2^- + D_2$	1,4 [114]
$e + O_2 + N_2 \rightarrow O_2^- + N_2$	0,85 [111]; 1,1 [113]; 1,6 [115]; 0,6 [116]; 0,78 [117]; 1,5 [118]
$e + 2NO \rightarrow NO^- + NO$	2,7 [119]; 8 [120]
$e + O_2 + H_2O \rightarrow O_2^- + H_2O$	140 [121, 122]; 150 [123]
$e + O_2 + CO_2 \rightarrow O_2^- + CO_2$	31 [121]; 32 [123]
$e + O_2 + H_2S \rightarrow O_2^- + H_2S$	100 [123]
$e + O_2 + NH_3 \rightarrow O_2^- + NH_3$	65 [123]
$e + O_2 + C_2H_4 \rightarrow O_2^- + C_2H_4$	30 [111, 122]; 17 [123]; 23 [124]

Можно связать константу скорости трехчастичного процесса с константой скорости детально противоположного процесса — разрушения двухатомного отрицательного иона при столкновении с частицей M . В этом случае мы предполагаем, что оба процесса проходят по тем же каналам, но в обратном направлении. Тогда константа скорости трехчастичного процесса K_a выражается через константу скорости процесса разрушения отрицательного иона k_{det} соотношением

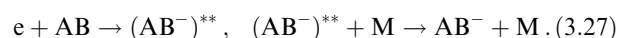
$$K_a(T) = \frac{g_-}{2g_{AB}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e T} \right)^{3/2} k_{\text{det}}(T) \exp\left(\frac{EA}{T}\right). \quad (3.26)$$

Здесь g_- , g_{AB} — статистические веса отрицательного иона AB^- и молекулы AB по отношению к их электронному состоянию, EA — энергия связи электрона в отрицательном ионе, распределение атомных частиц (электронов, молекул, отрицательных ионов) считается максвелловским с одинаковой температурой частиц T . Соответственно средняя константа скорости $k_{\text{det}}(T)$ в формуле (3.26) выражается через сечение разрушения $\sigma_{\text{det}}(E)$ отрицательного иона AB^- при столкновении с третьей частицей M при энергии E в системе центра масс посредством формулы

$$k_{\text{det}}(T) = \frac{2}{\sqrt{\pi} T^3} \int_0^\infty \sqrt{\frac{2E}{\mu}} \sigma_{\text{det}}(E) \sqrt{E} \exp\left(-\frac{E}{T}\right) dE,$$

где μ — приведенная масса частиц AB и M . Это соотношение полезно для анализа процесса (3.24) на основе данных о детально обратном процессе.

Специальный механизм трехчастичного прилипания электрона к атомам и молекулам отвечает образованию промежуточного автораспадного состояния. Этот механизм, иногда называемый механизмом Блоха–Брэдбери [125], впервые был рассмотрен для молекулы кислорода и отвечает схеме



В этом случае электрон захватывается в автораспадное состояние, и затем это состояние распадается или гасится при столкновении с газовыми частицами M . Поэтому константа скорости процесса выражается через константу скорости тушения автораспадного состояния k_q на второй стадии процесса. Тогда для константы скоро-

сти процесса по аналогии с формулой (3.26) получим

$$K_a(T) = \frac{g_-}{2g_{AB}} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{m_e T} \right)^{3/2} k_q \exp\left(-\frac{E_a}{T}\right), \quad (3.28)$$

где E_a — энергия возбуждения автораспадного состояния из основного состояния молекулы, T — температура, одинаковая для электронов и атомных частиц.

Этот процесс представляет интерес для газоразрядной плазмы, где функция распределения электронов по энергиям отличается от максвелловской. В этом случае формула (3.28) для константы скорости трехчастичного прилипания электрона к молекуле через образование автораспадного состояния преобразуется к виду [126]

$$K_a = \frac{g_-}{2g_{AB}} \frac{2\pi^2\hbar^3}{m_e^{3/2}} k_q f(E_a), \quad (3.29)$$

где функция распределения электронов по энергиям $f(\varepsilon)$ нормирована условием

$$\int_0^\infty \sqrt{\varepsilon} f(\varepsilon) d\varepsilon = 1,$$

так что соответствующая функция распределения Максвелла имеет вид

$$f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi} T^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T}\right),$$

где T — электронная температура.

Отметим разную температурную зависимость для константы скорости трехчастичного процесса на основа-

нии формул (3.28) и (3.26) в силу разной природы процесса. По этой причине константа скорости трехчастичного прилипания к атомам и молекулам может расти с увеличением температуры, если процесс проходит через образование автораспадного состояния. В частности, это имеет место для молекулы кислорода (рис. 8б), причем резонансный характер тушения в этом случае в результате резонансной перезарядки $(O_2^-)^{**} + O_2 \rightarrow O_2^* + O_2^-$ ведет к резонансной структуре константы скорости прилипания при малых электронных энергиях.

Трехчастичный процесс (3.27) прилипания электрона к молекуле имеет аналогию с парным процессом (3.1), протекающим через образование автораспадного состояния. Ясно, что парный процесс более эффективен по сравнению с трехчастичным. Поэтому процесс (3.27) реализуется, если процесс (3.1) запрещен. В частности, в случае молекулы кислорода переход от автораспадного к стабильному состоянию отрицательного иона в процессе разлета ядер отсутствует для основного состояния иона, так что образование стабильного молекулярного отрицательного иона является результатом тушения автораспадного состояния согласно процессам (3.27). При этом константа скорости процесса (3.27) увеличивается с ростом температуры, если его энергия активации E_a заметно превышает тепловую энергию. Это наблюдается для кислорода, тогда как для NO имеет место другая температурная зависимость (рис. 9б). Сравнивая данные

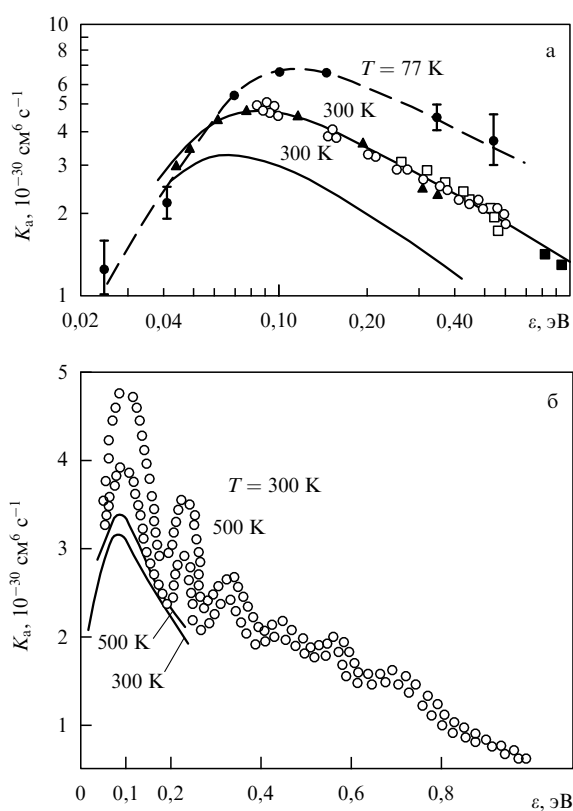


Рис. 8. Константа скорости трехчастичного процесса прилипания электрона к молекуле кислорода в кислороде как функция энергии электрона: (а) плавная функция распределения электронов по энергиям [112, 127]; (б) моноэнергетический пучок электронов [116]. Сплошная кривая — расчет с максвелловской функцией распределения электронов по энергиям [2].

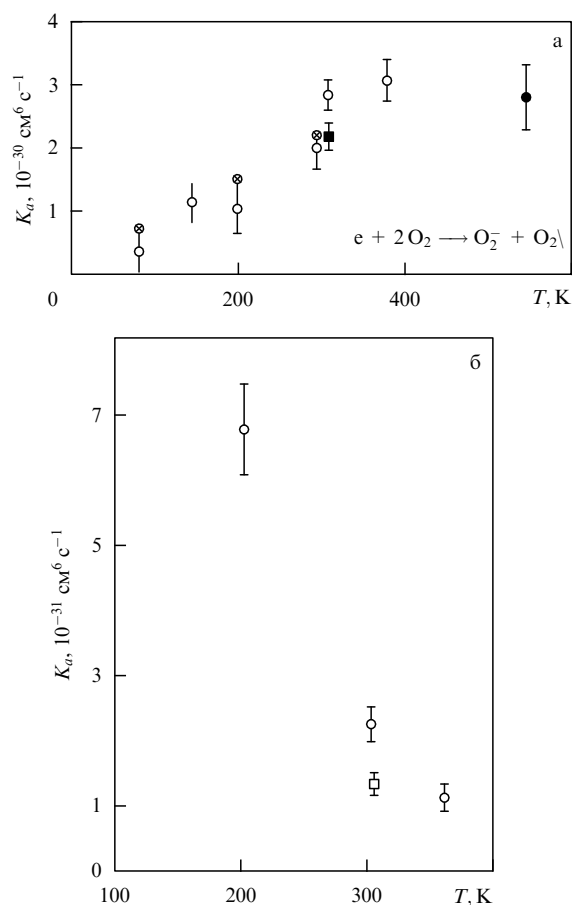


Рис. 9. Температурная зависимость для константы скорости трехчастичного прилипания электронов: а) молекула кислорода в кислороде: \times — [124], \circ — [116], \bullet — [127], \square — [115]; (б) молекула NO в собственном газе: \circ — [128], \square — [129].

рис. 8 и 9а для случая кислорода, можно заключить, что в силу резонансного характера образования автораспадного состояния константа скорости трехчастичного процесса зависит от функции распределения электронов по энергиям.

Отметим, что процессы (3.1) и (3.27) для кислорода проходят через образование разных автораспадных состояний. В случае трехчастичного процесса — это основное состояние отрицательного молекулярного иона $O_2^-(X^2P_g)$, которое становится автораспадным в силу колебательного возбуждения. В таблице 11 приведены параметры нижних колебательных состояний для автораспадного состояния этого иона: v — колебательное квантовое число состояния, E — энергия возбуждения из основного состояния молекулы кислорода, Γ — ширина уровня.

Таблица 11. Параметры нижних автораспадных состояний для основного электронного термина отрицательного молекулярного иона $O_2^-(X^2P_g)$ [4, 130–133]

v	4	5	6	7	8	9	10
E , мэВ	90	215	338	458	577	694	809
Γ , мэВ	0,004	0,036	0,12	0,26	0,46	0,74	1,1

4. Прилипание электрона к сложным молекулам

4.1. Автораспадные состояния отрицательных ионов сложных молекул

Механизм прилипания электронов к сложным молекулам тот же, что и для двухатомных молекул, и связан с образованием автораспадного состояния. В этом случае также справедливо приближение Борна–Оппенгеймера, которое позволяет разделить систему взаимодействующих электрона и молекулы на быструю электронную и медленную ядерную подсистемы. Поэтому захват электрона происходит быстро, при неподвижных ядрах, и далее развитие системы происходит в результате движения ядер. Существование автораспадных состояний является принципиальным в обоих случаях, и, чтобы продолжить аналогию процесса для двухатомной и сложной молекул, необходимо выделить ядерную координату R , ответственную за данный канал процесса с участием сложной молекулы.

Однако сложность многоатомных молекул ведет к особенностям этого процесса. Во-первых, обычно отрицательные ионы на базе сложных молекул имеют несколько автораспадных состояний с низкой энергией возбуждения, и эти состояния могут быть ответственны за захват электрона. Взаимодействия и пересечения с участием этих автораспадных электронных термов повышают интенсивность процесса по сравнению со случаем двухатомной молекулы. Во-вторых, сложные молекулы имеют много колебательных степеней свободы. Их возбуждение в процессе эволюции системы, находящейся в автораспадном состоянии, приводит к необратимому характеру развития системы в отличие от случая двухатомных молекул. В-третьих, сложные электроотрицательные молекулы имеют стабильные отрицательные ионы. Переход в стабильные состояния из автораспад-

ных возможен в результате движения ядер. Тогда избыток энергии при переходе системы из автораспадного в стабильное состояние уходит на колебательные степени свободы. Следовательно, захват электрона на автораспадный терм ведет к образованию метастабильного отрицательного иона с большим временем жизни (см. табл. 3). Все это влияет на характер процессов, протекающих через образование автораспадного состояния отрицательного иона.

Ниже мы рассмотрим процесс прилипания электрона с участием молекул галометанов и молекулы SF_6 , которые используются в газовых разрядах с электроотрицательными добавками, в системах электрической защиты и эксимерных лазерах. В силу этих приложений большинство исследований процесса прилипания электрона к молекуле относится именно к этим молекулам. Данные для них являются основой для анализа рассматриваемых процессов и для демонстрации используемых концепций.

Чтобы понять характер процесса прилипания электрона к сложной молекуле, проанализируем более подробно свойства автораспадных состояний, через которые проходит процесс. Сначала рассмотрим нижние электронные состояния симметричной молекулы галометана CX_4 и ее отрицательного иона CX_4^- , где X — атом водорода или галогена. Благодаря высокой эффективности прилипания электрона к таким и подобным молекулам они представляют интерес для исследуемых процессов. Электронная система CX_4 является симметричной, и ядра X в ней образуют тетраэдр, центр которого занимает ядро C . Волновая функция рассматриваемого отрицательного иона имеет вид

$$\Psi = \sum_{i=1}^4 a_i \psi_i, \quad (4.1)$$

где электронная волновая функция ψ_i описывает состояние, в котором электрон образует отрицательный ион с i -м атомом X , и a_i — амплитуда такого состояния.

Как видно, четыре электронных состояния образуются в результате присоединения электрона к атомам X . Проанализируем симметрию этих состояний. Симметричная фигура, тетраэдр, имеет поверхность, состоящую из восьми правильных треугольников, стороны которых соединяют ближайшие ядра X . Эта фигура имеет четыре оси симметрии третьего порядка, так что каждая ось соединяет центр и один из атомов X . Вращение вокруг этой оси на угол $2\pi/3$ не изменяет гамильтониан электронов. Кроме того, гамильтониан электронов сохраняется в результате отражения относительно шести плоскостей симметрии, которые проходят через ось симметрии и другой атом или через две оси симметрии. Собственные состояния электронной системы характеризуются одновременно квантовыми числами, относящимися к указанным операциям. Одно из состояний электронов является симметричным по отношению ко всем данным операциям, т.е. волновая функция при этом сохраняет знак и в формуле (4.1) $a_1 = a_2 = a_3 = a_4$. Другие состояния CX_4^- антисимметричны по отношению к некоторым операциям, т.е. их волновые функции изменяются при этом. Поскольку число преобразований превышает число электронных состояний, мы заключаем, что электронная энергия одинакова для трех антисимметричных состояний,

когда ядра образуют тетраэдр, т.е. эти состояния вырождены.

Рассматриваемая электронная система допускает определенные правила отбора при захвате электрона на автораспадный терм CX_4^- . Медленный s-электрон может быть захвачен только в симметричное автораспадное состояние CX_4^- , в то время как захват р-электрона ведет к образованию трех антисимметричных автораспадных состояний. Далее, симметрия колебаний ядер сохраняется при рассматриваемых переходах. Распределение по колебательным состояниям устанавливается после захвата электрона, поскольку захват электрона — более быстрый процесс. Следовательно, процесс захвата электрона может сопровождаться колебательным возбуждением системы.

Теперь заменим атом галогена в рассматриваемой молекуле атомом галогена другого сорта. Для определенности возьмем молекулу CF_3Cl , хотя данный анализ годится для любой такой системы. Поскольку длина связи $C-Cl$ больше, чем длина связи $C-F$, в случае молекулы CF_3Cl^- теряется часть симметрии, относящейся к молекуле CX_4^- . Действительно, электронные состояния CF_3Cl^- можно разделить на CF_3-Cl^- и CF_3^-Cl в зависимости от расположения электрона. Тогда атомы F отрицательного иона CF_3Cl^- образуют правильный треугольник, плоскость которого перпендикулярна направлению связи $C-Cl$. Следовательно, имеется определенная симметрия отрицательного иона CF_3^-Cl по отношению к повороту электронов вокруг этой оси на угол $2\pi/3$. Эта операция ведет к перестановке атомов фтора. Среди трех электронных состояний CF_3^-Cl нижнее симметрично относительно данного поворота. Энергии двух других состояний совпадают, когда три атома F образуют правильный треугольник. Захват s-электрона молекулой CF_3Cl ведет к образованию электронного состояния CF_3-Cl^- или симметричного электронного состояния CF_3^-Cl ; другие антисимметричные состояния возникают в результате захвата р-электрона. Отметим, что рассматриваемые электронные свойства молекулы CF_3Cl^- относятся к любому отрицательному иону CX_3M^- с замкнутыми электронными оболочками атомарных ионов X^- и M^- . Данный характер поведения электронных термов для молекул галометана следует также из численных расчетов [22, 134–137].

Система SF_6^- имеет шесть нижних электронных состояний, которые образуются в результате сближения пяти атомов фтора в основном состоянии и отрицательного атомарного иона фтора с центром, в котором расположен атом серы. В случае симметричного расположения ядер все связи $S-F$ имеют одинаковую длину, и ядра фтора образуют октаэдр. Тогда можно выделить симметричное состояние системы, волновая функция которого не изменяется в результате преобразований в системе, сохраняющих октаэдр. К таким операциям относятся повороты на угол $\pi/2$ вокруг трех осей симметрии данной фигуры и отражения относительно трех плоскостей симметрии октаэдра. Энергии пяти других электронных состояний совпадают, если атомы фтора образуют правильный октаэдр. Движения ядер при колебаниях молекулы частично снимают это вырождение электронных термов. Можно ожидать, что переходы между этими состояниями существенны для образования определенных продуктов после захвата электрона молекулой.

Такое поведение электронных термов автораспадных состояний характеризует особенности процесса, который начинается с захвата электрона сложной молекулой. Во-первых, несколько электронных состояний могут участвовать в процессе прилипания электрона к сложной молекуле, и вклад отдельных состояний в полное сечение захвата изменяется с изменением энергии электрона. Во-вторых, этот процесс зависит от конфигурации ядер в молекуле, так что колебательное возбуждение может изменить характер процесса. В-третьих, сечение электронного захвата зависит от типа колебаний молекулы. Например, антисимметричные колебания снимают вырождение антисимметричных состояний электронной системы, так что возбуждение антисимметричных колебаний может изменить характер развития системы, возбужденной на антисимметричный автораспадный терм. Таким образом, сечение электронного захвата сложной молекулой на автораспадный терм и его последующая эволюция зависят как от энергии захватываемого электрона, так и от колебательного состояния молекулы (или колебательной температуры).

4.2. Сечение прилипания электрона к сложной молекуле и спектр прилипающих электронов

Как следует из проведенного анализа, существует несколько автораспадных состояний электроотрицательных сложных молекул с малой энергией возбуждения, в которые может быть захвачен медленный электрон. Однако обычно определенное автораспадное состояние отвечает захвату электрона при данной энергии, так что для анализа этого процесса можно использовать формулы раздела 2, которые относятся к одному автораспадному состоянию. Пусть процесс захвата электрона эффективен и его можно описать формулой (3.7). Выбирая оптимальное автораспадное состояние для этого процесса и оптимальные пути его эволюции, перепишем формулу (3.7) в виде

$$\sigma_{at}(\varepsilon) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m_e \varepsilon} f(\varepsilon),$$

где

$$f(\varepsilon) = \Gamma(\mathbf{R}_e) \frac{dW(\mathbf{R}_e)}{dE} \exp(-\zeta), \quad \zeta = \int_{R_e}^{R_c} \frac{\Gamma(R') dR'}{\hbar v_R}. \quad (4.2)$$

Здесь \mathbf{R}_e — координата ядер, отвечающая захвату электрона, т.е. $E(\mathbf{R}_e) = \varepsilon$ — энергия возбуждения автораспадного состояния и $W(\mathbf{R}_e)$ — вероятность конфигурации ядер \mathbf{R}_e . Интеграл ζ берется вдоль траектории последующего ядерного движения. Согласно формуле (3.5) имеем

$$\int_0^\infty \sigma_{at} \varepsilon d\varepsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m_e} \langle \Gamma(\mathbf{R}) \exp(-\zeta) \rangle, \quad (4.3)$$

где угловые скобки означают усреднение по конфигурации ядер \mathbf{R} .

Конечный канал процесса прилипания электрона зависит от автораспадного терма, который, в свою очередь, определяется энергией электрона или резонансной энергией. Поэтому различные каналы процесса с участием комплексных молекул, как правило, могут быть разделены. Это демонстрируется рис. 10 [7, 8], где приведены относительные сечения прилипания электро-

нов к молекулам галометанов, содержащих атомы фтора и хлора, с идентификацией продуктов процесса. На рисунке 11 приведены времяпролетные спектры отрицательных ионов, образующихся в результате этих процессов [138]. Две группы энергий ионов для некоторых резонансов свидетельствуют либо о наличии двух авто-распадных термов, ответственных за эти резонансы, либо о возбуждении фрагментов (CF_3 , CF_3^-) в этих процессах.

Рассмотрим более подробно зависимость от энергии электрона для сечения прилипания к молекуле в процессе



Для анализа этой зависимости удобно разделить энергии электронов на три диапазона. В пределе малой энергии

электрона сечение прилипания электрона дается зависимостью (3.23)

$$\sigma_{\text{at}}(\varepsilon) \sim \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}, \quad (4.5)$$

где ε — энергия электрона. Эта зависимость справедлива при электронных энергиях, где $\Gamma \sim \sqrt{\varepsilon}$, так что разрешение для электронной энергии должно быть значительно лучше этого значения. Константа скорости процесса (4.4) приведена на рис. 12а [139, 140] для малых энергий электрона при комнатной температуре ядер. Заметим, что разрешение составляет до 0,1 мэВ благодаря использованному методу генерации электронов и точной экспериментальной технике. Метод основан на лазерной генерации электронов в результате фотоионизации ато-

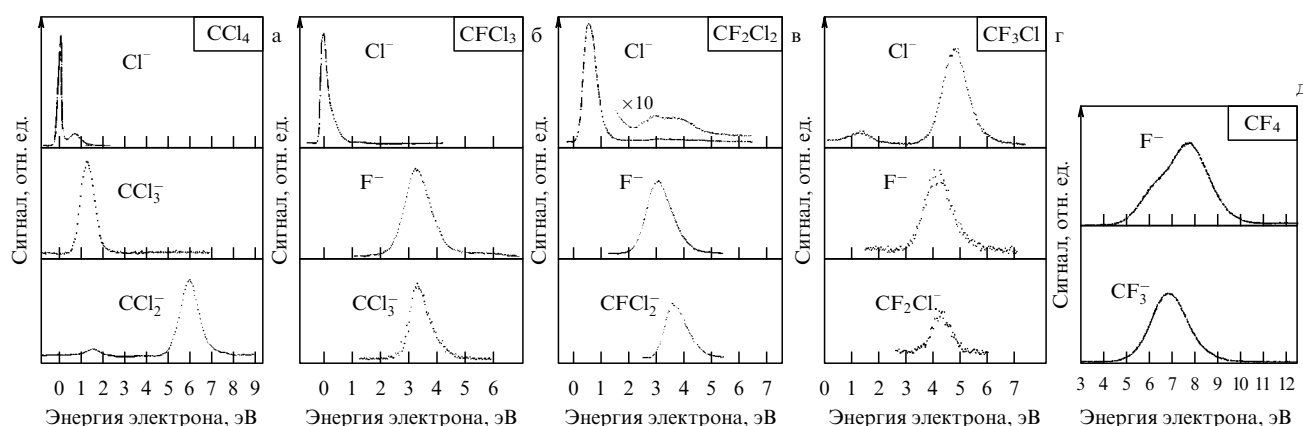


Рис. 10. Сечение прилипания электрона (в относительных единицах) как функция энергии электрона для молекул галометанов и возможных каналов процесса [7, 8]: (а) CCl_4 ; (б) CFCl_3 ; (в) CF_2Cl_2 ; (г) CF_3Cl ; (д) CF_4 .

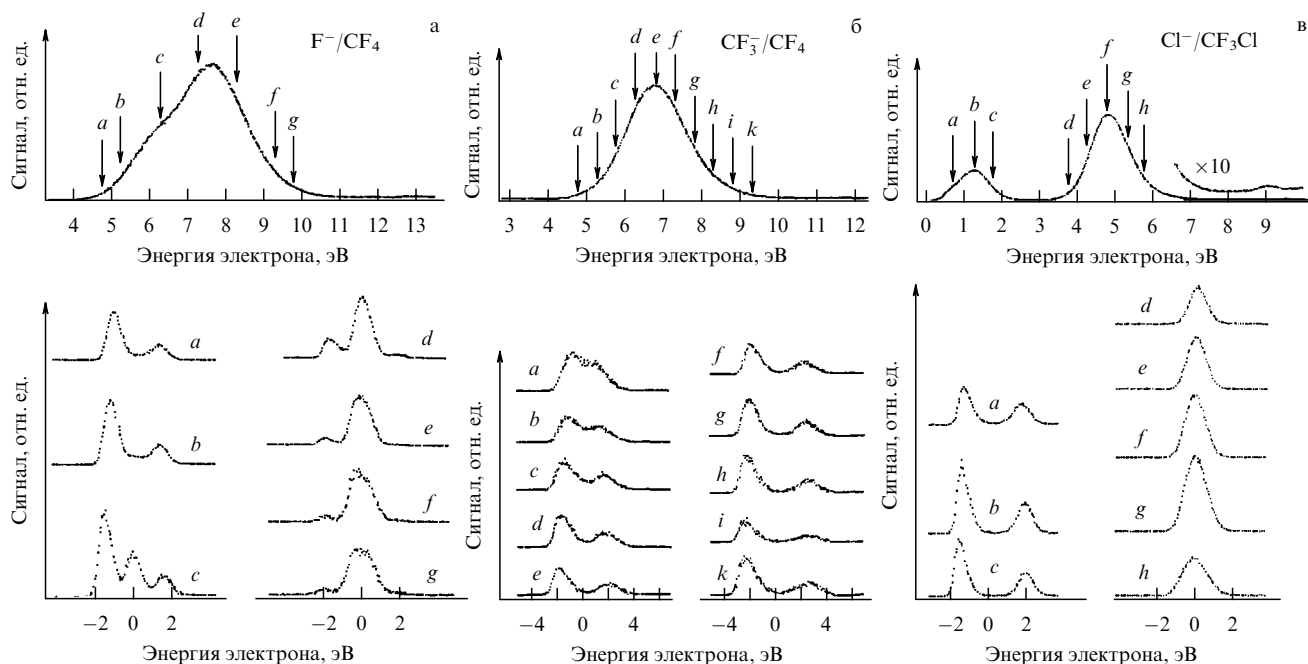


Рис. 11. Времяпролетные спектры для следующих процессов прилипания электрона: (а) $\text{e} + \text{CF}_4 \rightarrow \text{F}^- + \text{CF}_3$; (б) $\text{e} + \text{CF}_4 \rightarrow \text{F} + \text{CF}_3^-$; (в) $\text{e} + \text{CF}_3\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{CF}_3$ [138]. Верхние части каждого рисунка — зависимость сечения процесса от энергии электрона с указанием энергий электрона, при которых измерялся времяпролетный спектр.

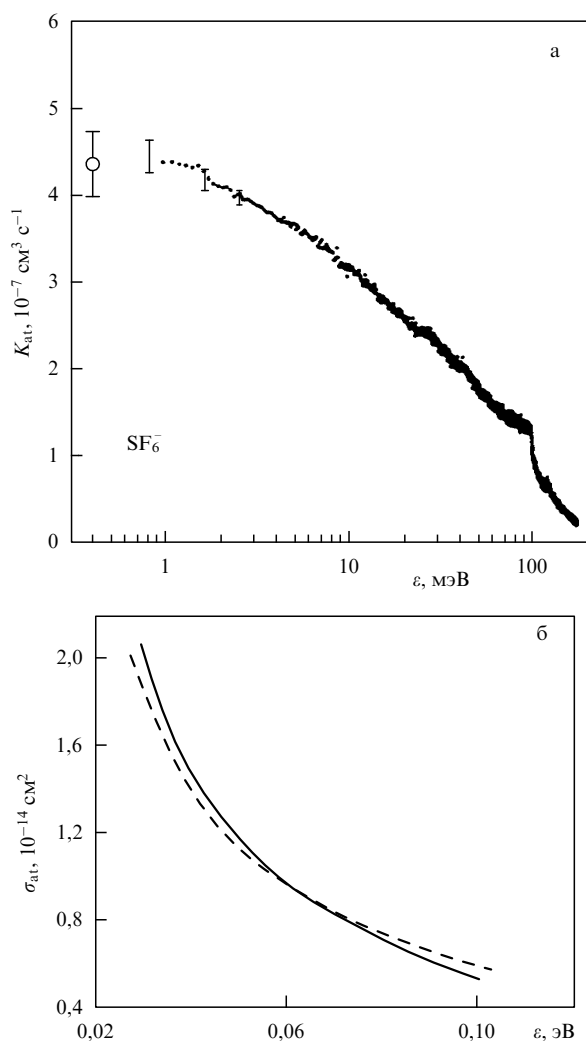


Рис. 12. Зависимость от энергии электрона для константы скорости [139, 140] (а) и сечения [66] (б) прилипания электрона к молекуле SF_6 . Измерения относятся к комнатной температуре ядер.

мов [141, 142]. В схеме экспериментов [139, 140] свободные электроны генерировались в процессе двухступенчатой ионизации метастабильных атомов аргона, в результате которой на первой стадии метастабильные атомы переводятся в более возбужденное состояние, а на второй стадии они ионизируются другим лазером. Сами метастабильные атомы аргона образуются в газоразрядной плазме, и эта плазма используется для возбуждения в виде скользящего пучка в области, свободной от полей. В результате на выходе формируется аргонный пучок с моноэнергетическими электронами, что позволило измерить сечение прилипания электрона к молекуле SF_6 при энергии электронов 0,1–170 мэВ.

Граница области малых энергий электрона, при которых сечение прилипания электрона к молекуле перестает зависеть от энергии электрона, равна примерно 2 мэВ. Для $\epsilon < 2$ мэВ константа скорости прилипания электрона к молекуле SF_6 согласно [139, 140] равна (рис. 12а)

$$k_{at} = \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}} \sigma_{at}(\epsilon) = (5,4 \pm 0,8) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (4.6)$$

Эта величина должна совпасть с константой скорости хемионизации ридберговских атомов, сталкивающихся с молекулой SF_6 , которая равна согласно данным табл. 3

$$k_{chem} = (4,3 \pm 0,3) \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}. \quad (4.7)$$

Действительно, процесс хемионизации ридберговских атомов, сталкивающихся с электроотрицательной молекулой, может быть представлен как столкновение с этой молекулой слабосвязанного электрона, который находится в кулоновском поле атомного остатка. Средняя кинетическая энергия этого электрона равна его энергии связи. Отметим, что сечение (4.6) не связано с поляризационным захватом электрона молекулой в силу разной природы этих процессов, несмотря на близость их параметров [139].

Вторая область энергий электрона для процесса (4.4) находится в интервале 2–80 мэВ. Для этих энергий электрона автораспадное состояние отрицательного иона SF_6^- находится в непрерывном спектре системы электрон–молекула, так что формула (4.2) справедлива для этих энергий. Считая $\Gamma = \text{const}$, получаем, что сечение прилипания электрона к молекуле обратно пропорционально энергии электрона:

$$\sigma_{at} = \frac{A}{\epsilon}, \quad (4.8)$$

и согласно формуле (4.2) имеем

$$A = \frac{\pi^2 \hbar^2}{m_e} \frac{dW}{dE} \Gamma \exp(-\zeta). \quad (4.9)$$

В случае молекулы SF_6 имеем $A = 7,1 \text{ Å}^2 \text{ эВ}$ согласно измерениям [139, 140] и $A = 5,8 \text{ Å}^2 \text{ эВ}$ при электронной энергии около 0,05 эВ, как это следует из табл. 11 [66]. Согласно расчетам [143] имеем $\zeta \ll 1$ и $\Gamma \approx 2 \times 10^{-4} \text{ эВ}$.

Вторая область электронных энергий плавно переходит в третью область, которая в случае молекулы SF_6 отвечает энергиям $\epsilon > 0,1$ эВ. В этой области энергий перекрывание ядерных волновых функций становится слабым для резонансных энергий, так что сечение резко убывает с увеличением электронной энергии. Будем аппроксимировать сечение прилипания электрона зависимостью [66, 144, 145]

$$\sigma_{at} = \sigma_0 \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon} \right)^\gamma. \quad (4.10)$$

Согласно природе процесса $\gamma > 1$. В случае молекулы SF_6 параметр $\gamma = 1,12$, т.е. он близок к единице, поэтому сечение прилипания электрона к молекуле SF_6 можно аппроксимировать зависимостью (4.2) с $f = 0,077$ (рис. 12б). В таблице 12 приведены параметры, входящие в формулу (4.10) для сечения прилипания электрона к некоторым молекулам, причем параметр $\epsilon_0 = 0,05$ эВ, так что σ_0 является сечением прилипания электрона при энергии электрона 0,05 эВ.

Выше мы сосредоточили внимание на случае электронного прилипания к молекуле SF_6 в силу тщательного экспериментального исследования этого процесса. Отметим, что рассмотренное поведение сечения прилипания электрона типично для разных сложных молекул, если электронный терм молекулы и автораспадное состояние пересекаются недалеко от дна потенциальной поверхности молекулярного терма. Тогда процесс прилипания электрона происходит эффективно. В частности, в пре-

Таблица 12. Параметры сечения прилипания медленных электронов к сложным молекулам

Молекула	γ	$\sigma_0, 10^{-16} \text{ см}^2$	Ссылка
CCl ₄	1,23	140	[144]
	1,23	120	[145]
CH ₃ Br	1,84	0,9	[144]
SF ₆	1,12	117	[66]
C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1,39	25	[145]
	1,41	22	[66]
C ₁₄ H ₁₀	1,15	1	[66]
C ₁₈ H ₁₂	1,07	5,8	[145]
	1,03	5,2	[66]
n-C ₁₀ H ₂₁ Br	1,40	2,3	[144]
	1,38	2,4	[145]

деле малых энергий электрона сечение прилипания электрона определяется формулой (4.5), так что константа скорости этого электрона не зависит от электронной энергии. Таблица 13 содержит асимптотические значения для констант скоростей прилипания электрона, причем в рассмотренных случаях асимптотические значения справедливы при энергиях электрона ниже 3–5 мэВ [146].

Таблица 13. Асимптотические константы скорости прилипания электрона к молекулам галометанов

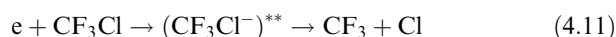
Молекула	$k_{as}, 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$
CF ₃ Br	0,57*
CF ₂ Br ₂	21*
CCl ₃ Br	1,7*
CH ₂ Br ₂	6,0*
CH ₃ I	7,0*
CCl ₄	32**
CFCl ₃	28**
CF ₂ Cl ₂	0,36**

* На основе [146].

** На основе [147], если принять, что асимптотическая форма (4.5) сечения устанавливается при энергии электрона $\varepsilon = 20$ мэВ.

Отметим, что в силу монотонной зависимости от энергии электрона сечения прилипания к рассматриваемым сложным молекулам наряду с пучковыми методами оказываются справедливыми методы измерения сечения прилипания электронов, находящихся в газе во внешнем поле и имеющих широкую функцию распределения по энергиям. В этих случаях используется облако электронов, движущееся в газе во внешнем поле, так что энергетическая ширина функции распределения электронов сравнима со средней энергией электрона, которая управляется внешним электрическим полем.

Таким образом, имеется аналогия между процессами прилипания электрона к двухатомной и многоатомной молекулам, поскольку и тот, и другой процесс проходит через образование автораспадного состояния. При этом в случае многоатомной молекулы необходимо выделить координату, ответственную за этот процесс. Например, для молекулы SF₆ — это расстояние между атомом серы и атомом фтора с наибольшим расстоянием от атома серы, и в случае процесса прилипания



этой координатой является длина связи С–Cl. На рисунке 13а приведена энергетическая зависимость сечения прилипания электрона к молекуле CF₃Cl при разных температурах газа. Поскольку связь С–Cl ответственна за процесс (4.10), на рис. 13б представлены электронный терм молекулы CF₃Cl и нижние автораспадные термы отрицательного иона. При комнатной температуре возможно образование второго автораспадного терма, и это ведет к резонансу в сечении прилипания электрона к молекуле при энергии электрона около 2 эВ. В результате колебательного возбуждения молекулы, которое изменяет длину связи С–Cl, появляется возможность образования нижнего автораспадного состояния, ответственного за резонанс при нулевой энергии. Отметим, что

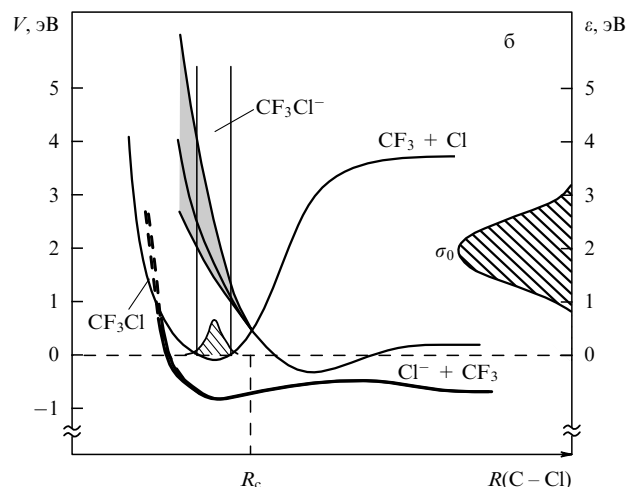
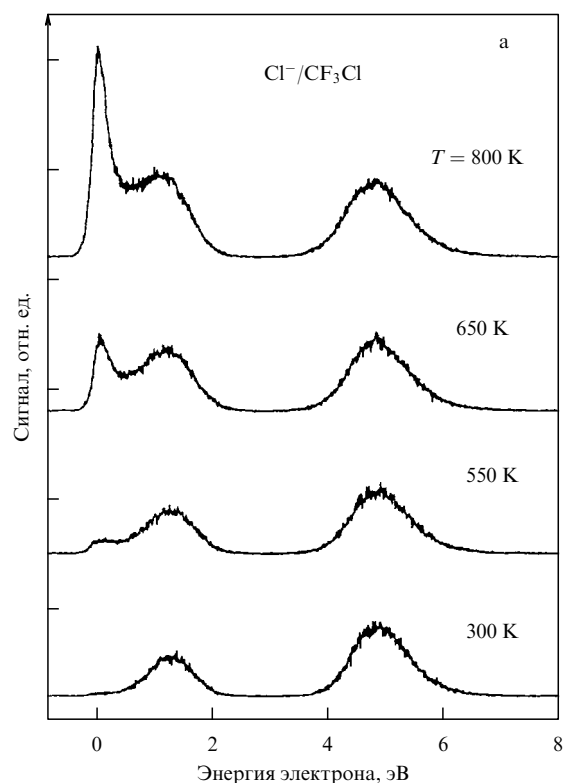


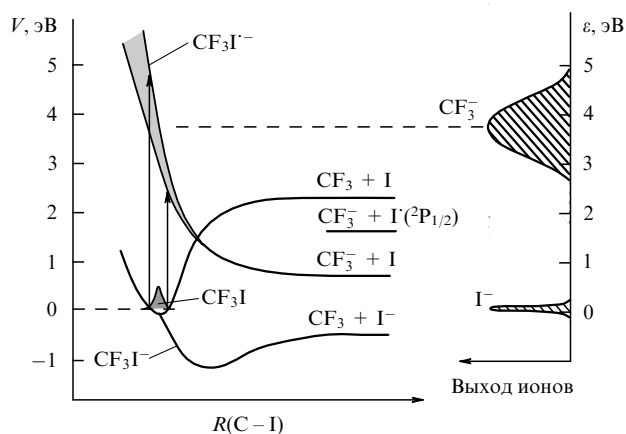
Рис. 13. Зависимость от электронной энергии сечения процесса $e + \text{CF}_3\text{Cl} \rightarrow (\text{CF}_3\text{Cl}^-)^{**} \rightarrow \text{CF}_3 + \text{Cl}^-$ при различных температурах [9] (а) и положения автораспадных термов отрицательного иона (б), объясняющих такой вид сечения прилипания.

Таблица 14. Константы скорости прилипания тепловых электронов к молекулам галометанов

Молекула	$k_{at}, 10^{-8} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$	Рекомендуемое значение
CCl_4	41 [99, 148–150]; 36 [151]; 33 [152]; 29 [153, 154]; 15 [155]; 40 [98, 156, 157]; 43 [97]; 44 [158]; 38 [159]; 37 [160]; 28 [144]; 25 [161]	35
CHCl_3	0,20 [156]; 0,49 [155]; 0,38 [97, 153, 160]; 0,44 [88]; 0,62 [152]; 0,24 [99, 149]; 0,13 [162]	0,35
CH_2Cl_2	$4,8 \times 10^{-4}$ [99, 161]; $1,7 \times 10^{-4}$ [152]; $1,5 \times 10^{-3}$ [153]	5×10^{-4}
CH_3Cl	$< 10^{-5}$ [99]; $< 2 \times 10^{-7}$ [163]; 7×10^{-8} [164]	$< 2 \times 10^{-7}$
CFCl_3	26 [98]; 13 [164]; 12 [153, 155]; 10 [165, 166]; 18 [156]; 24 [159, 167, 168]; 31 [160]	19
CF_2Cl_2	0,32 [98]; 0,04 [155]; 0,23 [169]; 0,12 [165]; 0,07 [166]; 0,06 [170]; 0,6 [171]; 0,14 [172]; 0,17 [173]	0,1
CF_3Cl	$\sim 1,0 \times 10^{-5}$ [151, 161, 164, 166]	$\sim 1,0 \times 10^{-5}$
CH_3Br	0,07 [144]; 0,0005 [164, 174]; 0,0011 [175]; 0,0007 [163, 176]; 0,0004 [150]; 0,0006 [177]	0,0007
CH_2Br_2	9 [177, 178]; 11 [146]	10
CF_4	$< 1 \times 10^{-8}$ [130]	$< 1 \times 10^{-8}$
CH_3I	9 [158]; 12 [179, 177]; 10 [178]; 7 [180]	10
CF_3Br	1,4 [153, 155]; 0,9 [156]; 1,5 [160]; 1,6 [177]	1,4
CF_3I	20 [156]; 17 [158]; 19 [181]	19
CF_2Br_2	26 [153, 155]	26
CCl_3Br	4,9 [146]; 8,2 [179]	5

появление резонанса при нулевой энергии с ростом температуры можно объяснить только таким расположением термов.

Еще один пример такого типа представлен на рис. 14, на котором приведены термы для прилипания электрона к молекуле CF_3I . Отметим, что два нижних автораспадных состояний относятся к разным каналам процесса. Действительно, в случае первого автораспадного состояния процесс отвечает каналу процесса $\text{CF}_3 + \text{I}^-$, в то время как второе автораспадное состояние относится к каналу $\text{CF}_3^- + \text{I}$.

Рис. 14. Положения электронных термов, ответственных за прилипание электрона к молекуле CF_3I [9].

4.3. Константа скорости прилипания электрона к сложным молекулам

Поведение константы скорости и сечения прилипания электрона к сложной молекуле зависит от положения соответствующих автораспадных термов. В таблице 14 приведены константы скорости этого процесса для молекул галометанов. Несмотря на близкую электронную структуру этих молекул и их отрицательных ионов константы скорости для процесса прилипания электрона различаются в силу их чувствительности к положению автораспадных термов.

Малые значения константы скорости прилипания электрона к молекулам некоторых галометанов объясняются не только положением автораспадных термов, но также и энергетикой процесса. Как следует из данных табл. 15, некоторые из рассмотренных процессов экзотермичны, другие эндотермичны. В частности, образование отрицательных ионов фтора энергетически запрещено при нулевой энергии электрона.

Таблица 15. Энергетические параметры галометанов с атомами фтора и хлора [7]: D — энергия, необходимая для отрыва атома фтора или хлора, ε_{th} — пороговая энергия при отрыве отрицательного иона фтора или хлора. Все энергии даны в электронвольтах

Молекула	$D(\text{R} - \text{Cl})$	$\varepsilon_{th}(\text{R} + \text{Cl}^-)$	$D(\text{R} - \text{F})$	$\varepsilon_{th}(\text{R} + \text{F}^-)$
CCl_4	$3,17 \pm 0,1$	$-0,45 \pm 0,1$	—	—
CFCl_3	$3,17 \pm 0,1$	$-0,45 \pm 0,1$	$4,42 \pm 0,1$	$1,02 \pm 0,1$
CF_2Cl_2	$3,30 \pm 0,1$	$-0,32 \pm 0,1$	$4,77 \pm 0,3$	$1,37 \pm 0,3$
CF_3Cl	$3,74 \pm 0,2$	$+0,12 \pm 0,2$	$5,33 \pm 0,1$	$1,93 \pm 0,1$
CF_4	—	—	$5,66 \pm 0,2$	$2,26 \pm 0,2$

Далее более подробно рассмотрим молекулу SF_6 . В таблице 16 приведены константы скорости процесса (4.4) при комнатной температуре электронов и ядер. Ее среднее значение равно $(2,5 \pm 0,3) \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$. Из этих данных можно оценить точность измерений как $\sim 20\%$. Процесс (4.4) может быть рассмотрен как оптимальный процесс прилипания электрона, поэтому автораспадный терм пересекается с молекулярным термом вблизи дна потенциальной ямы молекулярного терма. Тогда вероятность выживания автораспадного

Таблица 16. Константа скорости ($10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) прилипания электрона к молекуле SF_6 ($e + \text{SF}_6 \rightarrow \text{SF}_6^-$) при тепловых столкновениях

k_{at}	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4
Ссылка	[181]	[182, 183]	[161, 168, 184, 185]	[156, 186, 187]	[188]
k_{at}	2,5	2,6	2,7–2,8	2,8	3,1
Ссылка	[189]	[148, 150, 190–192]	[66, 193]	[97, 160, 194]	[98, 195]

состояния в процессе эволюции автораспадного терма близка к единице.

При тепловых энергиях электрона сечение прилипания электрона к молекуле можно аппроксимировать формулой (4.8). Тогда в случае одинаковой электронной и газовой температур константа скорости прилипания электрона равна

$$k_{\text{at}} = \langle v\sigma_{\text{at}} \rangle = A \sqrt{\frac{8}{\pi m_e T}}. \quad (4.12)$$

Используя приведенные выше значения параметра A в случае молекулы SF_6 , получим для константы скорости прилипания электрона к этой молекуле $k_{\text{at}} = 3,0 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ на основании данных [139, 140] и $k_{\text{at}} = 2,4 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ на основании данных [66]. Это согласуется с данными табл. 16.

4.4. Температурная зависимость константы скорости для сложных молекул

В пределе нулевой температуры константа скорости прилипания электрона к сложным молекулам стремится к константе. Очевидно, в качестве этого предела для молекулы SF_6 следует взять величину (4.6), тогда константа скорости процесса растет с уменьшением энергии электрона. Однако в действительности согласно измерениям [191] в случае SF_6 константа скорости $k_{\text{at}}(300 \text{ K}) = 2,9 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ и $k_{\text{at}}(73 \text{ K}) = 1,2 \times 10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ (здесь аргумент указывает температуру, которая одинакова для электронов и газа). Объяснение полученного противоречия может быть связано с влиянием колебательного возбуждения молекулы на скорость процесса. Именно, сечение прилипания электрона к колебательно возбужденной молекуле значительно выше, чем молекулы в основном состоянии. В этом случае рост температуры и связанное с этим колебательное возбуждение ведут к росту сечения и константы скорости прилипания электрона. При одинаковых электронной и газовой температурах этот эффект конкурирует с уменьшением константы скорости увеличения средней энергии электрона. В случае молекулы SF_6 колебательное возбуждение начинается с температуры примерно 100 K [191], так что при температуре $T = 70 \text{ K}$ молекула находится в основном состоянии. Следовательно, из результатов эксперимента вытекает резкая зависимость константы скорости процесса от колебательного состояния молекулы SF_6 . Это означает, что электронные термы молекулы и автораспадного состояния отрицательного иона SF_6^- пересекаются слева от дна ямы потенциальной поверхности SF_6 , как это имеет место на рис. 1в.

Оценим роль колебательного возбуждения в прилипании электрона к молекуле SF_6 . Согласно измерениям [98] на основе проточного метода послесвечения константы скорости прилипания электрона к молекуле SF_6 равны (в единицах $10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$) 3,1; 3,1; 4,5; 4,0 при температурах 205, 300, 455 и 590 K соответственно. Максимум наблюдается при температуре 455 K. Это означает, что колебательное возбуждение несущественно при высоких температурах. Выбрав зависимость сечения прилипания от энергии электрона в соответствии с формулой (4.8), получим на основе использованных данных измерений, что нагревание молекулы SF_6 от температуры 300 до 455 K ведет к увеличению параметра A в формуле (4.8) в 1,8 раза благодаря колебательному возбуждению молекулы. Основываясь на данных работы [191], находим, что этот

параметр увеличивается в 4,6 раза при колебательном возбуждении молекулы в результате роста температуры от 73 до 300 K.

Отметим ограниченную точность измерений, которая может влиять на некоторые выводы. В частности, согласно измерениям [194] константа скорости рассматриваемого процесса при температурах 300, 411 и 545 K составляет 2,3, 3,1 и 2,2 в единицах $10^{-7} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ соответственно. Изменение температуры от 300 до 411 K ведет к увеличению параметра A в формуле (4.8) в 1,6 раза согласно этим данным. Хотя результаты измерений [194] и ранее использованных [98] ведут к одинаковой тенденции, можно видеть разницу в самих значениях констант скоростей, что должно быть учтено при анализе разных аспектов процесса прилипания электрона.

Рассмотрим с этих позиций интегральное соотношение для сечения прилипания электрона

$$I = \int \sigma_{\text{at}} d\varepsilon. \quad (4.13)$$

Считая, что основной вклад в этот интеграл дает область энергий электрона, где сечение определяется формулой (4.8), имеем

$$I = \int \sigma_{\text{at}} d\varepsilon = A \ln \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}, \quad (4.14)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ — граничные энергии электрона для зависимости (4.8). Выбрав $\varepsilon_1 \approx 3 \text{ мэВ}$, $\varepsilon_2 \approx 100 \text{ мэВ}$ и ранее использованные значения для параметра A , получим $I = 2,2 \pm 0,2 \text{ Å}^2 \text{ эВ}$ при комнатной температуре, что согласуется с измерениями Спенсе и Шульца [180]. Но согласно этим измерениям интегральное сечение прилипания электрона I к молекуле SF_6 не зависит от температуры в области температур 300–1300 K, тогда как из ранее проведенного анализа следует, что в области температур 300–400 K величина A и соответственно I изменяются в 1,6–1,8 раза. Это противоречие может быть объяснено только ограниченной точностью измерений [180].

Представим формулу (4.8) в более общем виде

$$\sigma_{\text{at}} = \frac{A}{\varepsilon + \sqrt{\varepsilon \varepsilon_1}}, \quad (4.15)$$

так что формула (4.8) описывает также область малых энергий электрона. Тогда граничная энергия ε_1 связана с константой скорости k_0 при нулевой энергии электрона соотношением

$$\varepsilon_1 = \frac{2A^2}{m_e k_0^2}. \quad (4.16)$$

Используя формулы (4.6), (4.7) для k_0 и значение параметра A , получим в рассматриваемом случае молекулы SF_6 $\varepsilon_1 = 7 \pm 3 \text{ мэВ}$, тогда как согласно измерениям [139, 140] эта величина составляет примерно 2 мэВ. Полученное расхождение снова следует отнести к точности эксперимента.

Температурная зависимость константы скорости процесса является сильной, если рассматриваемый канал процесса оказывается слабым при низких температурах и открывается при высоких. Это происходит, в частности, если положения электронных термов молекулы и отрицательного иона соответствуют случаю рис. 1в, т.е. пересечение термов происходит слева от дна потенциальной ямы молекулы. Тогда процесс оказы-

вается слабым при малых колебательных температурах и эффективным для колебательно возбужденных состояний молекулы, т.е. при высоких температурах. Частично это имеет место в случае молекулы SF_6 , когда колебательное возбуждение молекулы ведет к возрастанию константы скорости процесса в несколько раз. Этим же можно объяснить появление нового канала при прилипании электрона к молекуле CF_3Cl (см. рис. 13). В этом случае новый резонанс при малых энергиях электрона появляется в результате колебательного возбуждения молекулы. Рассматриваемый эффект проявляется особенно сильно в случае молекулы CH_3Br [175], когда рост температуры от 300 до 700 К ведет к увеличению константы скорости прилипания электрона от $1,1 \times 10^{-11}$ до $3,3 \times 10^{-9} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$, что соответствует энергии активации процесса 0,26 эВ в этой области температур. В случае прилипания электрона к молекуле CHCl_3 согласно статистической обработке результатов измерений [98, 99, 149, 164, 196, 197] энергия активации равна $120 \pm 20 \text{ мэВ}$. В действительности существование энергии активации для рассматриваемого процесса свидетельствует о том, что основной вклад в сечение дают конфигурации ядер, которые маловероятны для невозбужденной молекулы и легко достигаются при ее колебательном возбуждении. В рамках одномерной модели это соответствует случаю рис. 1в.

Отметим, что сечение прилипания электрона к молекуле CH_3Br при температуре 300 К имеет максимум при энергии электрона 0,38 эВ [175]. С увеличением температуры этот максимум сдвигается в сторону меньших энергий, и при температурах около 400 К сечение прилипания электрона становится монотонной функцией энергии электрона. Такое поведение сечения прилипания можно объяснить только двумерной зависимостью для параметров электронных термов. Тогда оптимальные конфигурации ядер для данного процесса зависят от их доступности и параметров электронных термов. В результате при данной энергии электронов, но разным колебательном возбуждении процесс может определяться разными конфигурациями ядер.

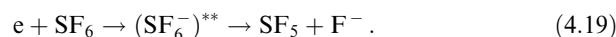
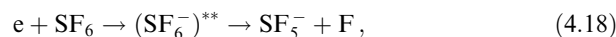
Таким образом, в случае двухатомных и сложных молекул температурная зависимость константы скорости прилипания имеет разную природу. В случае двухатомных молекул температурная зависимость константы скорости процесса определяется поведением вероятности выживания $\exp(-\zeta)$ автораспадного терма в процессе его эволюции (см. раздел 3.4). В рассмотренных случаях сложных молекул (SF_6 , CF_3Cl , CH_3Br , CHCl_3) основной вклад в константу скорости процесса вносят компактные конфигурации ядер, которые присутствуют в колебательно возбужденных состояниях в большей степени, чем в основном колебательном состоянии молекулы. Чтобы продемонстрировать это, сравним вклады в сечение прилипания со стороны первого возбужденного и основного колебательных состояний, рассматривая колебания молекулы в рамках модели одномерного гармонического осциллятора. Тогда, считая, что автораспадный терм направлен почти вертикально, для отношения вкладов получим

$$\frac{|\varphi_0(R)|^2}{|\varphi_1(R)|^2} \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right) = 2\left(\frac{R-R_0}{\Delta R}\right)^2 \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T}\right). \quad (4.17)$$

Здесь $\varphi_0(R)$, $\varphi_1(R)$ — волновые функции основного и первого возбужденного состояний осциллятора (см. формулу (3.8)), $\hbar\omega$ — колебательная энергия, T — колебательная температура. В частности, если пересечение термов происходит вблизи точки поворота для первого колебательного возбуждения молекулы, отношение вкладов от колебательных состояний равно $\exp(-\hbar\omega/T)$. Следовательно, если $\hbar\omega \sim T$, возбужденные колебательные состояния могут определить константу скорости процесса прилипания при данной позиции электронных термов.

4.5. Продукты процесса прилипания электрона

Разрушение автораспадного состояния, образованного при захвате электрона молекулой, может протекать по разным каналам в зависимости от энергетики процесса и положения автораспадных термов. Рассмотрим прилипание электрона к молекуле SF_6 подробно. При малых энергиях электрона образуется отрицательный ион SF_6^- . При более высоких энергиях, когда этот процесс сопровождается диссоциацией молекулы SF_6 , он протекает по каналам



В этих процессах принимают участие нижние автораспадные состояния $(\text{SF}_6^-)^{**}$. При высоких энергиях электрона с участием других автораспадных термов $(\text{SF}_6^-)^{**}$ образуются другие отрицательные ионы, такие как F_2^- , SF_4^- , SF_3^- , SF_2^- , при прилипании электрона к молекуле SF_6 [198, 199]. При нулевой энергии электрона процессы (4.18), (4.19) энергетически запрещены.

Энергетика процессов (4.18), (4.19) может быть получена из энергетической зависимости сечения этих процессов или температурной зависимости для их константы скорости. Последняя зависимость, приведенная на рис. 15, позволяет определить энергию активации для процесса (4.18), значения которой даны в табл. 17. Отметим физические особенности этого процесса, которые могут влиять на значение измеряемой энергии активации. Образованное автораспадное состояние

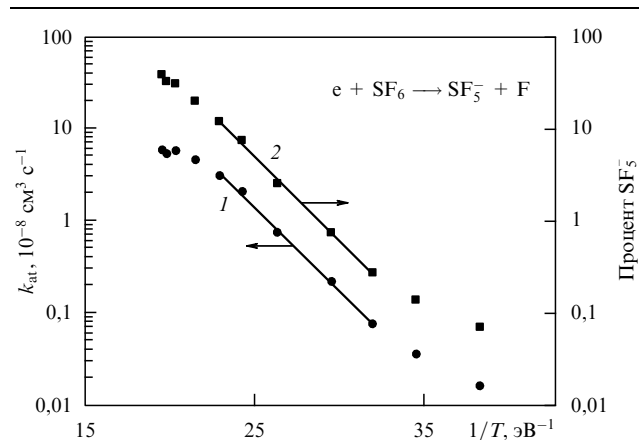


Рис. 15. Температурная зависимость константы скорости прилипания электрона к молекуле SF_6 с образованием ионов SF_5^- (1) и вклад этого канала в полную константу скорости процесса (2) [194].

Таблица 17. Энергия активации E_a для процесса (4.18)

E_a , эВ	$0,1 \pm 0,1$	$0,2 \pm 0,1$	0,15	0,43	$0,42 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,04$	$0,2 \pm 0,1$
Ссыл-ка	[12]	[21]	[196]	[184]	[194]	[200]	[201]

$(SF_6^-)^{**}$ имеет большое время жизни, и последующая эволюция этого состояния зависит от окружающей среды. Если плотность окружающего газа мала, так что столкновения с его атомами или молекулами отсутствуют для автораспадного состояния $(SF_6^-)^{**}$, вероятность процесса (4.18) определяется температурой отрицательного иона $(SF_6^-)^{**}$ в автораспадном состоянии. При этом температура $(SF_6^-)^{**}$ отличается от начальной температуры, если время жизни автораспадного состояния существенно превышает характерное время излучательных переходов между колебательными состояниями отрицательного иона $(SF_6^-)^{**}$. В случае высокой плотности буферного газа столкновения с атомами или молекулами газа устанавливают внутреннюю температуру $(SF_6^-)^{**}$. Граничная плотность атомов, разделяющая эти предельные случаи, порядка $10^{15} - 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Поэтому в измерениях с роями электронов и в плазме послесвечения газовая температура определяет температуру автораспадных состояний, тогда как в пучковых методах эта температура может быть ниже.

Энергия активации процесса (4.18) позволяет найти энергетические параметры этого процесса. В частности, согласно [21] для этих параметров имеем $EA(SF_5) = 3,8 \pm 0,15 \text{ эВ}$, $EA(SF_6) = 1,15 \pm 0,15 \text{ эВ}$, и энергия связи равна $D(SF_5^- - F) = 1,35 \pm 0,15 \text{ эВ}$. Отсюда следует, что энергия активации для процесса (4.19) около 0,6 эВ. В добавление приведем значения энергии разрыва связи $SF_5 - F$, полученные в некоторых работах: 3,4 эВ [202], $3,9 \pm 0,15 \text{ эВ}$ [203], $4,1 \pm 0,13 \text{ эВ}$ [204] и 4,35 эВ [205]. Разброс этих данных показывает, что измерение порога процессов прилипания электронов к сложным молекулам полезно для анализа энергетических параметров сложных молекул и их отрицательных ионов.

В заключение этого раздела отметим, что данные по сечениям и константам скоростей прилипания электрона к сложным молекулам, полученные разными методами, находятся в согласии, если принять во внимание большие ошибки при измерении параметров этого процесса.

5. Прилипание электрона к макроскопическим системам

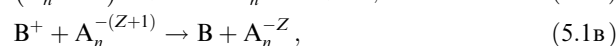
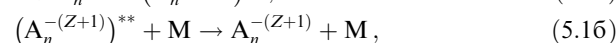
5.1. Прилипание электронов при образовании отрицательно заряженных частиц в плазме тлеющего разряда

Распространенный случай прилипания электрона к макроскопическим системам относится к частицам, находящимся в ионизованном газе. Тогда электроны или отрицательные ионы вместе с положительными ионами движутся к поверхности частицы и прилипают к ней. В результате макроскопическая частица приобретает заряд, знак которого зависит от соотношения подвижностей положительно и отрицательно заряженных атомных частиц, переносящих заряды. Далее мы рассмотрим случай газового разряда с низкой плот-

ностью электронов и малой газовой температурой, как это имеет место в тлеющем разряде. Тогда малые частицы или кластеры, находящиеся в такой плазме, становятся отрицательно заряженными, поскольку подвижность положительных ионов ниже подвижности электронов. Высокий отрицательный заряд частиц в пылевой плазме ведет к специфическим явлениям в ней. Заряженные частицы могут быть захвачены различными ловушками газового разряда, и тогда эти отрицательно заряженные частицы образуют кристаллические структуры [206–213]. Отрицательный заряд диэлектрических частиц в таких структурах достигает $10^3 - 10^5 e$ [212, 213]. Такой большой заряд может сделать плазму, включающую кристаллическую структуру заряженных частиц, неидеальной, несмотря на большое расстояние между частицами.

Характер зарядки диэлектрических и металлических частиц разный. В случае металлической частицы валентные электроны распределены по всей ее поверхности, тогда как в случае диэлектрической частицы на ее поверхности имеются активные центры, захватывающие электроны. По сути дела эти активные центры являются электроотрицательными молекулами, которые сохраняют свои свойства, находясь в связанном состоянии на поверхности частиц. Следовательно, захват электрона происходит так же, как с участием свободных молекул, но параметры этого процесса другие.

Переход электронов от отрицательно заряженных активных центров на поверхности частицы к положительно заряженным активным центрам ведет к взаимной нейтрализации поверхностных зарядов. Далее мы рассмотрим зарядку малых диэлектрических частиц в плазме в случае относительно малых потоков положительных и отрицательных ионов (электронов) к поверхности частицы. Отметим принципиальную разницу зарядки при этих условиях для металлической и диэлектрической частицы. В первом случае электрон распределен по всему объему частицы и рекомбинация происходит в результате трехчастичного процесса. Электроны, захваченные диэлектрической частицей, локализованы в ограниченной области пространства вблизи соответствующего активного центра. В этом случае ионизационное равновесие частицы поддерживается парными процессами



так что автораспадное состояние $(A_n^{-(Z+1)})^{**}$ гасится в результате столкновений с окружающими атомами М. Поскольку константа скорости парного прилипания электрона к диэлектрической частице существенно превышает константу скорости ионизации частицы электронным ударом, диэлектрическая частица заряжена отрицательно.

Энергия связи электрона с активным центром не зависит от размера частицы, так как активный центр сосредоточен в ограниченной области пространства. Очевидно, число активных центров пропорционально площади поверхности частицы, и для частиц микронных размеров оно много больше числа занятых центров. Следовательно, в рассматриваемом режиме зарядки частица далека от насыщения активных центров. В этом

случае положительные и отрицательные заряды могут существовать одновременно на поверхности частицы, они могут перемещаться по поверхности и рекомбинировать там. Обычно энергия связи электрона в отрицательных активных центрах составляет $EA = 2-4$ эВ, ионизационный потенциал для положительных активных центров равен $I \approx 10$ эВ. Поэтому рекомбинация положительных и отрицательных зарядов на поверхности — энергетически выгодный процесс, который определяется перемещением связанных электронов по поверхности частицы. В случае газового разряда с низкой плотностью электронов и малой газовой температурой, как это имеет место в тлеющем разряде, диэлектрическая частица заряжена отрицательно, поскольку подвижность электрона выше, чем иона. Зарядка диэлектрической частицы происходит в результате прилипания электронов и положительных ионов к активным центрам — молекулам, расположенным на поверхности частицы. Поскольку число занятых активных центров мало по сравнению с их полным числом, скорость процесса зарядки определяется движением заряженных электронов и ионов в плазме вблизи частицы, причем потоки положительных ионов и электронов можно определить независимо. Учтем, что движение электронов и ионов вблизи частицы определяется их диффузией в газе и дрейфом под действием поля частицы. Тогда плотность ионов равна нулю на поверхности частицы и стремится к равновесному значению вдали от частицы. Взяв заряд частицы равным Ze , получим для тока положительных ионов к частице на расстоянии R от нее

$$J = 4\pi R^2 \left(-D_+ \frac{dN}{dR} + K_+ EN \right) e. \quad (5.2)$$

Первое слагаемое описывает диффузионное движение, второе отвечает дрейфовому движению, N — плотность ионов, D_+ и K_+ — коэффициент диффузии и подвижность положительных ионов, e — заряд иона, который обычно равен заряду электрона, $E = Ze^2/R^2$ — напряженность электрического поля, создаваемого частицей. Используя соотношение Эйнштейна между коэффициентом диффузии и подвижностью ионов $D_+ = eK_+/T$, где T — температура ионов, для тока положительных ионов на поверхность частицы имеем

$$J = -4\pi R^2 D_+ e \left(\frac{dN}{dR} - N \frac{Ze^2}{TR^2} \right). \quad (5.3)$$

Поскольку ионы не рекомбинируют в пространстве, находим, что ток ионов не зависит от R . Тогда полученное соотношение можно рассматривать как уравнение для плотности ионов, решение которого с граничным условием $N(r) = 0$, где r — радиус частицы, дает

$$\begin{aligned} N(R) &= \frac{J}{4\pi D_+ e} \int_r^R \frac{dR'}{(R')^2} \exp \left(\frac{Ze^2}{TR'} - \frac{Ze^2}{TR} \right) = \\ &= \frac{JT}{4\pi D_+ Ze^2} \left[\exp \left(\frac{Ze^2}{Tr} - \frac{Ze^2}{TR} \right) - 1 \right]. \end{aligned}$$

При больших R плотность ионов стремится к равновесному значению N_+ в плазме вдали от частицы. Это ведет к следующему выражению для ионного тока:

$$J_+ = \frac{4\pi D_+ N_+ Ze^3}{T \{ \exp[Ze^2/(Tr)] - 1 \}}. \quad (5.4)$$

Это формула Фукса, относящаяся к току положительных ионов. Подобным образом получим выражение для тока отрицательных ионов или электронов

$$J_- = \frac{4\pi D_- N_- Ze^3}{T \{ 1 - \exp[-Ze^2/(Tr)] \}}, \quad (5.5)$$

которое следует из (5.4), если заменить $Z \rightarrow -Z$ и параметры положительных ионов параметрами отрицательных ионов или электронов.

Предполагая максвелловское распределение электронов и положительных ионов по энергиям с одинаковой температурой T , получим для равновесного заряда частицы Z из равенства токов (5.4), (5.5) положительных и отрицательных ионов к поверхности частицы

$$Z = \frac{rT}{e^2} \ln \frac{D_+}{D_-}. \quad (5.6)$$

В ионизованном газе, где отрицательный заряд связан с электронами, частица имеет отрицательный заряд, поскольку $D_+ < D_-$. Полученные формулы справедливы при условиях

$$r \gg \lambda, \quad r \gg \frac{e^2}{T}, \quad (5.7)$$

где λ — длина свободного пробега электронов или ионов.

Рассмотрим газоразрядную плазму, в которой функция распределения электронов по энергиям отличается от максвелловской. Тогда формула Фукса для тока электронов к поверхности частицы в отсутствие соотношения Эйнштейна имеет следующий вид:

$$J_e = \frac{4\pi K_e N_e Ze^3}{1 - \exp[-Ze^2/(T_e r)]}, \quad (5.8)$$

где мы ввели эффективную температуру электронов T_e на основании соотношения $T_e = eD_e/K_e$. Здесь K_e и D_e — подвижность и коэффициент диффузии электронов в газе. Заряд частицы принят равным $-Z$ и учтено, что характерная энергия электрона eD_e/K_e существенно превышает характерную ионную энергию в разряде. Тогда ток положительных ионов к поверхности частицы определяется формулой Ланжевена, которая следует из формулы Фукса (5.5) в пределе $Ze^2/(rT) \gg 1$:

$$J_+ = 4\pi Ze^2 K_+ N_+,$$

где N_+ — плотность положительных ионов вдали от частицы. Приравнявая токи электронов и ионов с учетом квазинейтральности плазмы $N_e = N_+$, получим для заряда частицы

$$Z = r \frac{D_e}{eK_e} \ln \frac{K_e}{K_+}. \quad (5.9)$$

Согласно этой формуле имеем $Ze^2/(rT_e) \gg 1$, где T_e — эффективная электронная температура.

Таким образом, процесс прилипания электронов к диэлектрической частице определяется его взаимодействием с активными центрами — электроотрицательными молекулами, находящимися на поверхности частицы. Заряд этих активных центров сосредоточен в

малой области на поверхности частицы, и процесс рекомбинации с участием электронов и ионов состоит в прилипании электронов и ионов к активным центрам поверхности частицы. В рассматриваемом режиме, когда полный заряд частицы мал по сравнению с числом активных центров на ее поверхности, установление заряда частицы определяется движением положительных ионов и электронов по направлению к частице, и их токи формируются независимо.

Частица радиусом r и зарядом Z имеет электрический потенциал $\varphi = Ze/r$. Если $e\varphi < EA$, где EA — сродство к электрону для активного центра, состояние электрона стабильно, тогда как в случае $e\varphi > EA$ возможен подбарьерный переход, ведущий к распаду электронного состояния. Система частица–плазма существует при этом условии, если новые электроны прилипают к частице. Изолированная же частица испускает электроны, пока не достигнет предельного заряда

$$Z_* = r \frac{EA}{e^2}. \quad (5.10)$$

В частности, для диэлектрической частицы радиусом $r = 1$ мкм и $EA = 3$ эВ этот заряд равен $Z_* = 2 \times 10^3$, а электрический потенциал частицы составляет 3 В.

Очевидно, рассматриваемый режим зарядки частицы, когда она определяется токами электронов и ионов к частице, имеет место, если при контакте электронов и ионов с поверхностью частицы они находятся в поле действия активных центров. Тогда они прилипают к поверхности частицы или рекомбинируют с зарядом противоположного знака. Поскольку число активных центров велико по сравнению с зарядом частицы, ее размер должен быть достаточно большой. Это справедливо для микронных частиц. В частности, в рассмотренном выше примере среднее расстояние между соседними заряженными центрами составляет 0,3 мкм, что на один-два порядка превышает характерное расстояние между активными центрами.

Дополнительное условие требуется, когда отрицательный заряд частицы превышает величину Z_* . Тогда связанные состояния захваченных электронов становятся автораспадными и могут разрушаться в результате подбарьерных переходов электронов. В этом случае разрушение автораспадных состояний должно компенсироваться образованием новых связанных состояний электронов в результате их прилипания к активным центрам. Оценим зависимость времени жизни автораспадного состояния отрицательно заряженного активного центра на поверхности частицы от параметров задачи. Разрушение автораспадного состояния связано с подбарьерным переходом электрона и имеет следующую экспоненциальную зависимость [11]:

$$\frac{1}{\tau} \sim \exp(-2S), \quad S = \int_r^{R_c} dR \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} [EA - V(r) + V(R)]}. \quad (5.11)$$

Здесь EA — энергия связи электрона, $V(R) = Ze^2/R$ — потенциал взаимодействия электрона с кулоновским полем частицы на расстоянии R от центра частицы, R_c — точка поворота, т.е.

$$R_c = \frac{r}{1 - EA/\varepsilon_0},$$

и $\varepsilon_0 = Ze^2/r$. В результате получаем

$$S = \frac{\pi}{2} r \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} \frac{\varepsilon_0}{1 - EA/\varepsilon_0}}. \quad (5.12)$$

Полагая, что ε_0 порядка характерной атомной величины, получим $S \sim r/a_0$, где a_0 — радиус Бора. Ориентируясь на частицы микронных размеров, получаем очень большое время жизни поверхностных отрицательных ионов в автораспадных состояниях по отношению к их подбарьерному переходу в состояние непрерывного спектра. В силу большого времени жизни автораспадных состояний заряд частицы может превышать критическое значение Z_* , определяемое формулой (5.10). Для примера рассмотрим частицу, находящуюся в тлеющем разряде в аргоне. Типичное значение приведенного электрического поля для положительного столба этого разряда составляет $E/N = 1$ Тд, что соответствует эффективной электронной температуре $eE_c/K_e = 4$ эВ и приведенной подвижности электронов $1,1 \times 10^3$ см²(Вс)⁻¹. Считая положительные ионы атомными Ar^+ , получим их приведенную подвижность при комнатной температуре $K_+ = 1,6$ см²(Вс)⁻¹. При этом согласно формуле (5.9) $Z/r = 1,8 \times 10^4$ мкм⁻¹, т.е. частица радиусом 1 мкм имеет заряд $1,8 \times 10^4$, что в несколько раз превышает критический заряд частицы (5.10). Электрический потенциал частицы Ze/r не зависит от ее радиуса и равен 26 В для этого примера. Отметим, что эти результаты справедливы при условии (5.7), т.е. плотность атомов аргона должна быть достаточно велика. Для частиц радиусом 1 мкм этот критерий дает $N \gg 3 \times 10^{18}$ см⁻³, а при радиусе частицы $r = 10$ мкм этот критерий составляет $N \gg 3 \times 10^{17}$ см⁻³. Таким образом, согласно проведенному анализу заряд диэлектрической частицы, находящейся в газоразрядной плазме, определяется процессами прилипания электронов и ионов к поверхности частицы и заряд частицы может быть достаточно большим.

5.2. Прилипание электрона к комплексам и кластерам

Проанализируем характер прилипания электрона к комплексам и кластерам, состоящим из электроотрицательных молекул, которые сохраняют свою индивидуальность в связанном состоянии. Очевидно, что процесс прилипания молекул к связанным молекулам имеет ту же природу, что и в случае свободных молекул, и протекает через образование автораспадных состояний отрицательного иона. Ниже мы рассмотрим особенности этого процесса, опираясь на экспериментальные исследования и общие концепции процессов прилипания электронов. Отметим общие черты процессов прилипания электронов к комплексам и кластерам по сравнению со свободными молекулами. Во-первых, число автораспадных термов кластера пропорционально числу молекул в кластере. Поэтому в сечении прилипания электрона к кластерам и комплексам появляются новые резонансы по сравнению со случаем свободных молекул. Во-вторых, считая электронные свойства молекул одинаковыми, когда они являются свободными или связанными в комплексах или кластерах, можно заключить, что резонансы в сечении прилипания электрона к молекулам сохраняются в сечениях прилипания к комплексам и кластерам. Но в силу взаимодействия молекул в комплексах и кластерах положения этих резонансов смещаются и их интенсивности изменяются. В-третьих,

процесс прилипания электрона к комплексам и кластерам допускает новые каналы процесса, приводящие к новым продуктам процесса.

На основе экспериментальных результатов для комплексов и кластеров $(O_2)_n$ [9, 214–217] можно сделать общие заключения о данном процессе в силу слабого взаимодействия молекул кислорода в рассматриваемых системах. По этой причине можно разделить автораспадные состояния для различных колебательных состояний внутри молекулы кислорода [217]. На рисунке 16 приведены относительные интенсивности процесса для прилипания электрона к молекулам O_2 и комплексам $(O_2)_2$, которые образуются в результате свободного истечения кислорода из сопла. Конечный продукт этого процесса содержит охлажденный кислород с примесью комплексов $(O_2)_2$. Чем больше начальное давление кислорода перед соплом, тем выше концентрация комплексов.

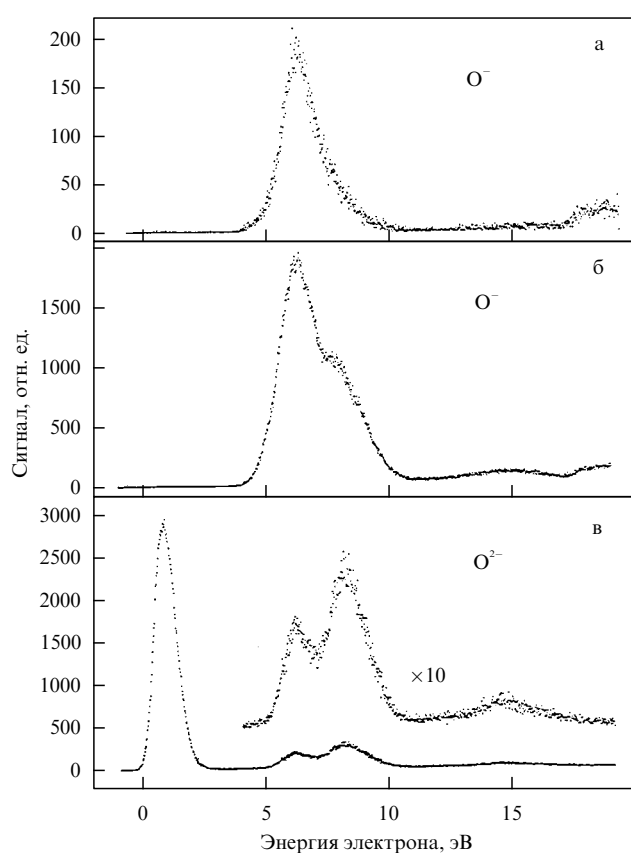


Рис. 16. Спектр прилипающих электронов к комплексам кислорода [9, 218], образуемых в кислородном пучке, вытекающем из сопла, при начальном давлении кислорода 1 атм (а), 3,5 атм (б) и 1,5 атм (в). На рисунках указаны продукты процесса.

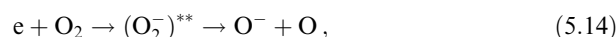
Присутствие комплексов $(O_2)_2$ в кислородном пучке ведет к появлению новых резонансов в процессе прилипания электронов к молекулам и комплексам. Кроме того, возникают новые каналы процесса, наиболее важный из которых отвечает малым энергиям электронов,



Прилипание медленного электрона к кластерам кислорода ведет к образованию отрицательного молекулярного иона в основном состоянии $O_2^- (^2P_g)$. В случае молекулы кислорода этот канал закрыт из-за притяже-

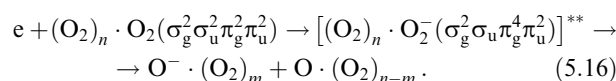
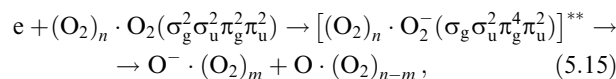
ния атомных частиц для этого термина. Данное состояние определяет трехчастичное прилипание электрона к молекуле с образованием отрицательного иона O_2^- , и автораспадное состояние этого иона тушится атомами буферного газа. В комплексах и кластерах соседние молекулы играют роль третьей частицы, так что отрицательный молекулярный ион O_2^- и отрицательные ионы $(O_2)_n^-$ образуются при малых энергиях электрона.

Наряду с образованием атомарных отрицательных ионов O^- прилипание электрона к кластеру $(O_2)_2$ допускает образование атома кислорода O . В этом случае образуется комплексный ион $O^- \cdot O_2$. Основой обоих процессов является прилипание электрона к молекуле кислорода



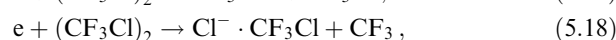
причем этот процесс протекает через образование автораспадных состояний 2P_g и 2P_u . Поэтому положения резонансов в прилипании электрона к комплексам $(O_2)_2$ с образованием продуктов O^- или $O^- \cdot O_2$ близки к соответствующим резонансам прилипания к молекуле кислорода [9].

Другая особенность процесса относится к каналам, которые ведут к образованию атомарного отрицательного иона O^- и отрицательных кластерных ионов $O^- \cdot (O_2)_n$. В случае молекулы кислорода прилипание электрона не изменяет конфигурации валентных электронов в молекуле, так что этот процесс протекает по каналам (3.17). В случае кластеров кислорода налетающий электрон может перевести валентный σ -электрон в π -состояние:



Процесс (5.15) протекает через автораспадное состояние симметрии $^2\Sigma_g$, и процесс (5.16) идет через автораспадное состояние $^2\Sigma_u$. Эти резонансы связаны с наблюдаемым широким и бесструктурным резонансом в сечении прилипания в области энергий электрона 5–11 эВ, а также резонансом при энергии электрона около 15 эВ [9, 215, 216]. Указанные резонансы также фиксируются в спектрах O^- , $O^- \cdot (O_2)_4$ и т.д. Таким образом, взаимодействие комплексов и кластеров с окружающими их связанными молекулами приводит к частичному нарушению законов сохранения для квантовых чисел, которые справедливы в случае прилипания электронов к свободным молекулам. Столкновение электронов со связанными молекулами может протекать по новым каналам (5.15), (5.16), которые отсутствуют для свободных молекул. Этот эффект оказывается еще более сильным для молекул кислорода в конденсированном состоянии [9, 219, 220].

В случае комплекса $(CF_3Cl)_2$ процесс прилипания электрона протекает по схеме:



при этом молекулярный пучок включает молекулы CF_3Cl и примесь указанных комплексов. Основной резонанс в сечении прилипания электрона к молекуле

CF_3Cl находится при энергии электрона 1,5 эВ и характерен также для комплекса $(\text{CF}_3\text{Cl})_2$, когда процесс прилипания электрона идет согласно схемам (5.17), (5.18). Кроме того, имеется резонанс при нулевой энергии, который отсутствует для свободной молекулы CF_3Cl при комнатной температуре, но появляется при высоких температурах (см. рис. 13), а в случае комплекса $(\text{CF}_3\text{Cl})_2$ наблюдается при комнатной температуре. Этот эффект имеет общую закономерность в прилипании электрона к связанным молекулам. Из-за более сильного взаимодействия в комплексном отрицательном ионе энергия возбуждения автораспадного состояния падает с ростом числа связанных молекул в комплексе или кластере. Поэтому процесс прилипания электрона к связанной молекуле аналогичен этому процессу с участием свободной молекулы в возбужденном колебательном состоянии.

Образование комплексов из двух молекул удваивает число автораспадных состояний. Если комплекс состоит из разных молекул, то он имеет в качестве автораспадных термов смещенные термы этих молекул. Это показало исследование комплексов $\text{SF}_6 \cdot \text{N}_2$ и $\text{O}_2 \cdot \text{N}_2$ [9, 221, 222], которые образуются в результате свободного расширения соответствующих газов, смешанных с азотом, с использованием продуктов расширения для анализа процессов прилипания электрона. Молекула азота не имеет стабильного отрицательного иона, но автораспадное состояние иона $\text{N}_2(^2\Pi_g)$ с энергией возбуждения около 2 эВ ответственно за возбуждение молекулы азота электронным ударом. Поэтому параметры этого автораспадного состояния определялись из упругих и неупругих $e-\text{N}_2$ -столкновений [3, 4, 223, 224]. Указанное автораспадное состояние дает широкий резонанс в сечении прилипания электрона к рассматриваемым комплексам и

в случае комплекса $\text{SF}_6 \cdot \text{N}_2$ частично разрушает резонанс для молекулы SF_6 при нулевой электронной энергии. На рисунке 17 приведены спектры прилипающих электронов в чистом кислороде и смеси кислорода с азотом. В последнем случае комплексы и кластеры, содержащие молекулу азота, имеют дополнительное автораспадное состояние благодаря состоянию $\text{N}_2(^2\Pi_g)$, которое образует связь с молекулами кислорода.

Таким образом, свойства отдельных электроотрицательных молекул, которые образуют комплекс или кластер, сохраняются в кластере, т.е. свойства связанных и свободных молекул идентичны. Поэтому сечения прилипания электрона к комплексам или кластерам содержат резонансы, относящиеся к свободным молекулам. При этом особенности прилипания электрона к кластерам состоят в следующем. Во-первых, возникают новые каналы, обусловленные структурой кластера и большим числом автораспадных состояний. Во-вторых, открываются запрещенные каналы процесса, а слабые каналы становятся более интенсивными из-за взаимодействия молекул в кластерах. В-третьих, результатом процесса могут стать различные сорта простых и кластерных отрицательных ионов, и основой резонансов в их образовании являются резонансы для свободных молекул.

5.3. Особенности прилипания электрона к поверхностям

По сути дела, прилипание электрона к поверхностям, содержащим электроотрицательные молекулы, было рассмотрено в разделе 5.1. Мы называли электроотрицательные молекулы активными центрами, которые способны захватывать электроны. При условиях зарядки диэлектрической частицы число таких центров велико по сравнению с числом занятых центров, так что процесс зарядки частицы определялся транспортом электронов и ионов через неоднородную плазму. Теперь мы рассмотрим характер процесса на поверхности на основе данных экспериментальных исследований.

Сначала выясним, какими параметрами удобно описывать элементарный процесс столкновения электрона с молекулами конденсированной фазы. В случае газовых молекул такими параметрами являются сечение и константа скорости процесса. Сечение остается параметром элементарного процесса и в случае поверхностных электроотрицательных молекул, если их плотность на поверхности относительно мала. Если вся поверхность покрыта электроотрицательными молекулами, т.е. толщина их слоя превышает 1 ML (как принято, ML означает монослой), параметром этого процесса является вероятность прилипания электрона в результате его рассеяния поверхностью. Обычно эта вероятность мала по сравнению с единицей, так что сечение процесса прилипания электрона, приходящееся на одну поверхностную молекулу, остается параметром процесса, поскольку оно мало по сравнению с площадью, занимаемой на поверхности отдельной молекулой.

Особенности экспериментальных методов исследования прилипания электронов к поверхности состоят в следующем. Обычно основой мишени для электронов служит металлическая плата (например, серебряная, золотая или платиновая фольга), которая очищается в результате многих актов нагревания до высокой температуры и отжига. Далее эта мишень покрывается несколькими слоями инертного газа (Ar, Kr, Xe), причем

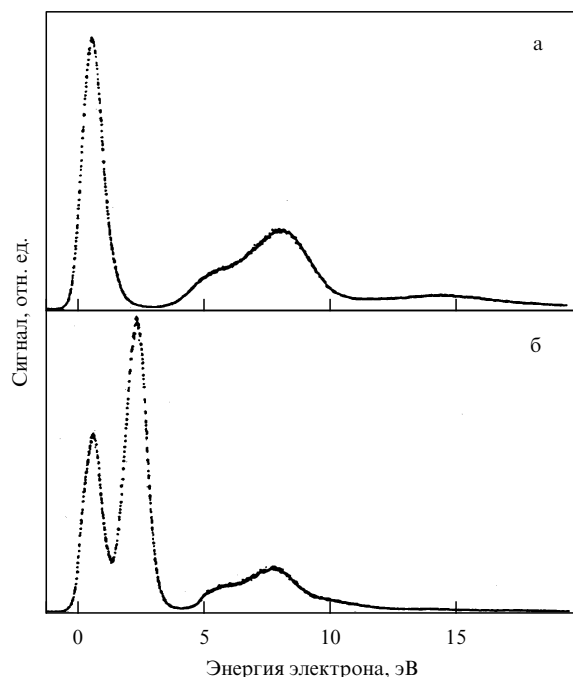


Рис. 17. Спектр прилипающих электронов к комплексам, образуемым в чистом кислороде (а) и в смеси кислорода с азотом в пропорции 10:1 (б) при истечении пучка из сопла [9, 221]. Начальное давление равно 4 атм, продуктом рассматриваемого процесса являются комплексные отрицательные ионы $(\text{O}_2)_2^-$.

число слоев измеряется и является параметром процесса. После этого калиброванный пучок электроотрицательных молекул направляется на поверхность. Таким образом, электроотрицательные молекулы находятся в конденсированной фазе, образуя слой известной толщины, и отделены от металлической поверхности несколькими слоями конденсированного инертного газа.

Важная особенность конденсированного слоя электроотрицательных молекул состоит в их взаимодействии с металлической поверхностью, которое представляет собой взаимодействие поверхностных отрицательных ионов с индуцированными зарядами на металлической поверхности. В результате этого взаимодействия автораспадный терм, образуемый при захвате электрона, смещается в сторону меньших энергий возбуждения. Если расстояние между поверхностью электроотрицательных молекул и металлической поверхностью l заметно превышает характерные атомные размеры (т.е. включает несколько слоев инертного газа между ними), можно использовать классическую формулу для сдвига электронной энергии $\Delta\varepsilon$, которая равна классическому потенциалу взаимодействия заряда e и индуцированного заряда металлической поверхности:

$$\Delta\varepsilon = \frac{e^2}{2l}, \quad (5.19)$$

где e — заряд электрона. Как видно, взаимодействие электрона с металлической поверхностью может перевести отрицательный ион в стабильное состояние. Более того, под действием этого притяжения автораспадное состояние отрицательного иона может стать стабильным в результате перемещения иона по направлению к металлической поверхности.

Таким образом, можно изменять резонансную энергию электрона по отношению к данной электроотрицательной молекуле путем изменения толщины слоя инертного газа, что демонстрируется на рис. 18. Отметим, что в результате захвата электронов поверхностными молекулами и частичной стабилизации образующихся отрицательных ионов поверхность становится заряженной, причем скорость ее зарядки определяется скоростью образования стабильных отрицательных ионов на поверхности.

Другая особенность прилипания электронов к конденсированным молекулам состоит в новых каналах процесса по сравнению со свободными молекулами, обусловленных взаимодействием конденсированных молекул. Например, в случае прилипания к молекуле кислорода каналы процесса (5.15), (5.16) были обнаружены сначала для конденсированного кислорода [218–220]. Эти каналы характеризуются возбуждением σ -электронов в π -состояния, и в конденсированной фазе этот процесс усиливается благодаря взаимодействию с окружающими молекулами. По этой причине сечение прилипания электрона к молекулам в конденсированной фазе может быть значительно больше, чем в случае свободных молекул. Например, максимальное сечение прилипания электрона к свободной молекуле CH_3Cl [225] составляет $2 \times 10^{-21} \text{ см}^2$ при энергии электрона 0,8 эВ. Если эти молекулы прилипают к криптоновой подложке, максимальное сечение прилипания электрона на одну молекулу становится равным $1,3 \times 10^{-17} \text{ см}^2$ и достигается при энергии электрона 0,5 эВ [225].

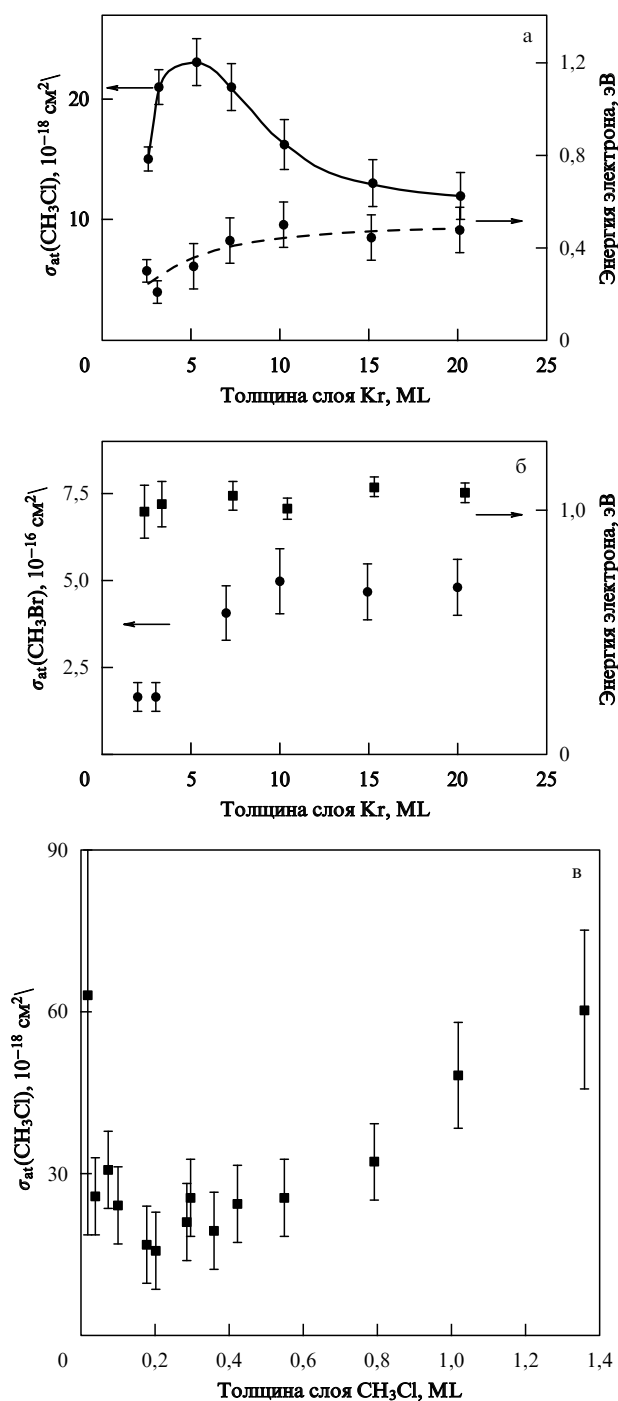


Рис. 18. Прилипание медленного электрона к пленкам CH_3Cl и CH_3Br , которые находятся на твердом криптоне, отделяющем эти пленки от платиновой поверхности [225]: (а) максимальное сечение прилипания и положение низкоэнергетического максимума в сечении прилипания электрона к CH_3Cl в зависимости от толщины слоя Кг при толщине слоя CH_3Cl 0,1 ML, (б) максимальное сечение и положение низкоэнергетического максимума в сечении прилипания электрона к пленке CH_3Br в зависимости от толщины слоя криптона при толщине слоя CH_3Br 0,1 ML, (в) максимальное сечение прилипания электрона к пленке CH_3Cl в зависимости от толщины слоя CH_3Cl при толщине слоя криптона 5 ML.

Еще одна особенность взаимодействия адсорбированных молекул состоит в образовании только простых отрицательных ионов как продуктов рассматриваемого процесса. В частности, прилипание электрона к молекуле

CF_4 в газовой фазе ведет к образованию отрицательных ионов F^- и CF_3^- в зависимости от энергии электрона, причем наблюдаются два резонанса в сечении этого процесса при энергиях 6,8 и 8 эВ [9, 226]. Первый резонанс отвечает образованию F^- и CF_3^- , второй резонанс — образованию F^- [9, 226–228] (рис. 19). В конденсированной фазе только отрицательный ион F^- является продуктом этого процесса [9, 226]. Отметим, что для рассматриваемого процесса прилипания электрона к молекуле CF_4 , протекающего через образование автораспадного состояния, максимальное сечение равно $1,6 \times 10^{-18} \text{ см}^2$ [229, 230], тогда как максимальное сечение возбуждения колебательных состояний молекулы составляет около $5 \times 10^{-16} \text{ см}^2$. Поскольку процесс возбуждения молекулы идет также через образование автораспадного состояния, это означает, что вероятность разрушения автораспадного состояния с образованием отрицательного иона относительно мала. Поэтому небольшое изменение параметров автораспадного состояния может привести к существенному изменению сечения прилипания и каналов процесса.

Можно объяснить данный эффект следующим образом. Разрушение автораспадных состояний CF_4^- ведет к образованию атомных частиц F^- или F . В случае конденсированных молекул CF_4 освобождение радикалов CF_3 и CF_3^- требует дополнительной энергии для разрыва связей с участием атома фтора. Поэтому только атомарный отрицательный ион F^- образуется при прилипании электрона к конденсированному CF_4 , и отрицательный ион CF_3^- не наблюдается в этом случае [9, 226]. При этом отрицательный ион CF_3^- застревает в пленке электроотрицательных молекул, и эта пленка заряжается отрицательно по отношению к металлической поверхности. Этот процесс зарядки фиксируется путем измерения электрического потенциала поверхностной пленки.

Еще один пример различного характера прилипания к молекулам в газовой и конденсированной фазе относится к молекулам CF_3I [9] (см. рис. 14 для электронных термов). Наблюдается два резонанса в сечении прилипания к этой молекуле — при нулевой энергии и энергии электрона около 4 эВ [9]. Первый резонанс отвечает образованию I^- , а второй — образованию CF_3^- и F^- . В газовой фазе интенсивность резонанса, отвечающего образованию I^- при нулевой энергии, превышает на два порядка интенсивность канала с образованием F^- и на три-четыре порядка интенсивность канала с образованием CF_3^- . В конденсированной же фазе интенсивность резонанса I^- оказывается ниже на два порядка интенсивности резонанса CF_3^- , и он наблюдается при энергии электрона около 2 эВ. Резонанс F^- также сдвигается в сторону более высоких энергий.

Поскольку электроотрицательные молекулы образуют конденсированную фазу на поверхности твердых инертных газов (Ar, Kr, Xe) как подложки, структура твердых инертных газов существенна для этого. Очевидно, в большинстве структур твердых инертных газов их атомы находятся в полостях между металлическими атомами на металлической поверхности. Атомы инертных газов в твердом состоянии образуют гранецентрированную кубическую решетку, которая имеет три типа плоских поверхностей (100, 110 и 111). Следовательно, кристаллическая решетка твердых инертных газов граничит с металлической поверхностью по одной из этих

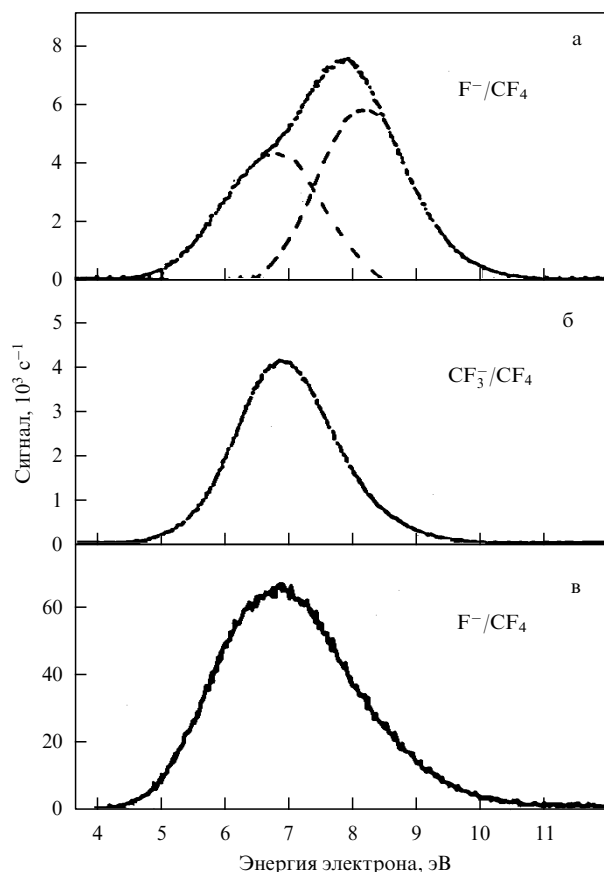


Рис. 19. Спектр прилипающих электронов к CF_4 в газовой (а), (б) и конденсированной (в) фазах [9, 226]. Продуктами этого процесса являются F^- (а), (в) и CF_3^- (б).

плоскостей, которая наиболее выгодна энергетически для поверхности и покрывающей ее пленки. Отсюда следует, что как сорт инертного газа, так и тип металлической поверхности существенны для образования стабильных пленок электроотрицательных молекул. Если электроотрицательные молекулы занимают энергетически выгодные позиции в полостях между поверхностными атомами инертного газа и электроотрицательные молекулы имеют прочные химические связи друг с другом, пленка, состоящая из конденсированных электроотрицательных молекул, стабильна и имеет определенную структуру. Тогда данные по прилипанию электронов к конденсированным электроотрицательным молекулам воспроизводимы.

Отметим, что электроотрицательные молекулы содержат атомы галогенов, которые несут отрицательный заряд в химических соединениях. Если электроотрицательная молекула содержит атомы галогенов разного сорта, она имеет дипольный момент. Например, дипольный момент молекулы CH_3X , где X — атом галогена, направлен вдоль связи C–X, как это следует из симметрии данной электронной системы. Очевидно, дипольные моменты соседних молекул должны быть направлены в противоположную сторону. Поэтому, если толщина слоя электроотрицательных молекул превышает 1 ML (т.е. один монослой), поверхности 100 и 110 твердого инертного газа более приемлемы для образования на них пленок электроотрицательных молекул. Исследования [231, 232] таких структур показали сложность данной

проблемы, связанной со структурой пленки. Как следует из проведенного анализа, структура подложки оказывается существенной для образования стабильной пленки конденсированных электроотрицательных молекул.

5.4. Прилипание электронов в поверхностных процессах газового разряда

Процесс прилипания электронов может быть ответственным за рекомбинацию электронов и ионов на стенках разрядной трубки в тлеющем и других типах газового разряда. Действительно, в этом случае электроны и ионы дрейфуют к стенкам разрядной трубки и, поскольку подвижность электронов существенно превышает подвижность положительных ионов, стенки приобретают отрицательный заряд. Этот заряд возникает в результате прилипания к стенкам медленных отрицательных ионов, которые, в свою очередь, образуются благодаря прилипанию электронов к электроотрицательным молекулам, адсорбированным стенками. Таким образом, поверхностная рекомбинация зарядов на стенках следует из столкновений положительных ионов газоразрядной плазмы с отрицательными ионами, сорбированными стенками, хотя конкретная схема процессов поверхностной рекомбинации зарядов зависит как от режима газового разряда, так и от сорта атомных частиц в этом разряде.

Прилипание электронов к конденсированным электроотрицательным молекулам имеет место в процессах травления при изготовлении элементов микроэлектроники [233, 234]. В этом случае создается вафельная структура слоев различных материалов, причем последним слоем является фоторезист — органический материал, который не реагирует с химически активными радикалами, но испаряется под действием ультрафиолетового излучения. Первая стадия изготовления микросхем — литография, которая состоит в передаче определенного рисунка на образец. Для этого ультрафиолетовое излучение направляется на образец через репликатор и удаляет фоторезист, передавая нужную структуру образцу. Вторая стадия — травление образца, в результате чего удаляется следующий его слой в точках, где фоторезист отсутствует. Это можно выполнить разными методами, используя электронный или ионный пучок, рентгеновское облучение, химические и плазменные методы. При этом, с одной стороны, процесс травления должен быть анизотропен, т.е. материал должен быть удален только в вертикальном направлении. С другой стороны, этот процесс должен быть селективен, т.е. действовать только на удаляемый материал. Эти требования могут оказаться противоречивыми. Например, метод ионного пучка является анизотропным, поскольку пучок направлен перпендикулярно поверхности, но не селективным, поскольку разрушает в равной степени удаляемый слой и фоторезист. Наоборот, разрядные методы, использующие химически активные частицы газоразрядной плазмы, такие, как O, F, Cl, являются селективными, аналогично, как и химическим методам, но они не анизотропны. Наилучший результат дает комбинация плазменных методов, которая включает в себя как анизотропию, так и селективность процесса.

Рассмотрим эту комбинацию на примере травления алюминиевой пленки [233]. Пленка может быть удалена в результате реакции с атомами хлора, которые обра-

зуются в газоразрядной плазме, а также с молекулами хлора. Продуктом этих реакций является соединение $AlCl_3$, удаляемое из системы. Поскольку Cl и Cl_2 не действуют на фоторезист, этот процесс является селективным, но не анизотропным. Добавление хлорметанов CCl_4 или $CHCl_3$ к хлору, содержащемуся в разряде, ведет к образованию полимера, который покрывает образец тонкой пленкой. Эта пленка предотвращает проникновение Cl и Cl_2 к Al и тормозит развитие химического процесса. Если использовать одновременно бомбардировку пленки ионами, защитная пленка частично разрушится и в местах разрушения будут происходить химические реакции между Cl, Cl_2 и Al, пока там не вырастет защитная пленка. Это обеспечит анизотропию процесса в силу вертикального направления ионного удара. Таким образом, этот процесс сочетает в себе селективность и анизотропию.

Отметим, что образование полимерной пленки в данном случае есть результат прилипания электрона к молекуле хлорметана на поверхности. Действительно, молекула CCl_4 имеет замкнутую структуру и поэтому химически пассивна. Полимеризация этих молекул возможна только в случае их диссоциации, что ведет к образованию связей между радикалами CCl_3 . Диссоциация же этой молекулы происходит в результате прилипания к ней электрона. Таким образом, процесс прилипания электрона представляет интерес для технологии травления в микроэлектронике.

6. Заключение

Концепция прилипания электронов к молекулам через образование автораспадных состояний существует несколько десятилетий и является основой для понимания этих процессов. Экспериментальные исследования привели к более глубокому представлению об этих процессах и позволили проанализировать процессы прилипания электрона не только к газовым молекулам, но и к другим атомным системам, включающим комплексы, кластеры и пленки. Поэтому современные знания о процессах прилипания электрона могут быть полезны для анализа различных явлений на границе плазмы и поверхности, а также на поверхности частицы, находящейся в плазме. Пример таких процессов — десорбция молекул с поверхности в результате прилипания к поверхности электронов. Тем самым представления о процессах прилипания электрона к свободным и связанным молекулам и экспериментальные методы, развитые для исследования этих процессов, могут быть полезными для анализа процессов в пылевой плазме, а также процессов и явлений на стенках, которые являются границей плазмы.

Список литературы

1. Massey H S W *Negative Ions* (Cambridge, New York: Cambridge Univ. Press, 1976)
2. Smirnov B M *Negative Ions* (New York, London: McGraw Hill, 1982)
3. Illenberger E, Momigny J *Gaseous Molecular Ions: An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization* (Darmstadt: Steinkopf Verlag, 1992)
4. Schulz G J *Rev. Mod. Phys.* **45** 423 (1973)
5. Caledonia G E *Chem. Rev.* **75** 333 (1975)
6. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **147** 459 (1985)
7. Oster T, Kühn A, Illenberger E *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **89** 1 (1989)

8. Illenberger E *Chem. Rev.* **92** 1589 (1992)
9. Ingolfsson O, Weik F, Illenberger E *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **155** 1 (1996)
10. Chutjian A, Garscadden A, Wadehra J M *Phys. Rep.* **264** 393 (1996)
11. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика* (М.: Наука, 1974)
12. Kay J, Page F M *Trans. Faraday Soc.* **60** 1042 (1964)
13. Hughes B M, Lifshitz C, Tiernan T O *J. Chem. Phys.* **59** 3162 (1973)
14. Compton R N, Cooper C D *J. Chem. Phys.* **59** 4140 (1973)
15. Hubers M M, Los J *Chem. Phys.* **10** 235 (1975)
16. Refaey K M A, Franklin J L *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **26** 125 (1978)
17. Streit G E *J. Chem. Phys.* **77** 826 (1982)
18. Heneghan S P, Benson S W *Int. J. Chem. Kinet.* **15** 109 (1983)
19. Grimsrud E P, Chowdhury S, Kebarle P J *J. Chem. Phys.* **83** 1059 (1985)
20. Klobukowski M et al. *J. Chem. Phys.* **86** 1637 (1987)
21. Chen E C M et al. *J. Chem. Phys.* **88** 4711 (1988)
22. Leffert C B et al. *J. Chem. Phys.* **61** 4929 (1974)
23. Harland P W, Thynne J C *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7** 29 (1971)
24. Harland P W, Thynne J C *J. Phys. Chem.* **75** 3517 (1971)
25. Compton R N et al. *J. Chem. Phys.* **45** 4634 (1966)
26. Edelson D, Griffiths J E, McAfee K B *J. Chem. Phys.* **37** 917 (1962)
27. Naff W T, Cooper C D, Compton R N *J. Chem. Phys.* **49** 2784 (1968)
28. Harland P W, Thynne J C Preprint of Edinburgh University (Scotland, 1972)
29. Harland P W, Thynne J C *J. Chem. Soc. Comm.* 478 (1972)
30. Harland P W, Thynne J C *Int. J. Mass Spectr. Ion Phys.* **10** 11 (1972)
31. Naff W T, Compton R N, Cooper C D *J. Chem. Phys.* **54** 212 (1971)
32. Compton R N, Huebner R H *J. Chem. Phys.* **51** 3132 (1969)
33. Chaney E L et al. *J. Chem. Phys.* **52** 4413 (1970)
34. Collins P M et al. *Chem. Phys. Lett.* **4** 646 (1970)
35. Robinson P J, Holbrook K A *Unimolecular Reactions* (London, New York: Wiley-Interscience, 1972)
36. Компанец А С *Теоретическая физика* (М.: Гостехиздат, 1957)
37. Lifshitz C, Tiernan T O, Hughes B M *J. Chem. Phys.* **59** 3182 (1973)
38. Finch C D et al. *J. Chem. Phys.* **106** 9594 (1997)
39. Kalamarides A et al. *J. Chem. Phys.* **93** 4043 (1990)
40. Popple R A, Finch C D, Dunning F B *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **149/150** 37 (1995)
41. Foltz G W et al. *J. Chem. Phys.* **67** 1352 (1977)
42. Zollars B G et al. *Phys. Rev. A* **32** 3330 (1985)
43. Zollars B G et al. *J. Chem. Phys.* **84** 5589 (1986)
44. Beterov I M et al. *Z. Phys. D* **6** 55 (1987)
45. Dunning F B *J. Phys. Chem.* **91** 2244 (1987)
46. Harth K, Ruf M-W, Hotop H *J. Phys. D* **14** 149 (1989)
47. Ling X et al. *Phys. Rev. A* **45** 242 (1992)
48. Смирнов Б М, Фирсов О Б *ЖЭТФ* **73** 454 (1977)
49. Chen J C Y *J. Chem. Phys.* **40** 3513 (1964)
50. Bardsley J N, Biondi M A *Adv. Atom. Mol. Phys.* **6** 3 (1970)
51. Demkov Yu N *Phys. Lett.* **15** 235 (1965)
52. Schulz G J, Asundi R K *Phys. Rev. Lett.* **15** 946 (1965)
53. Schulz G J, Asundi R K *Phys. Rev.* **158** 25 (1967)
54. Christophorou L G, Compton R N, Dickson H W *J. Chem. Phys.* **48** 1949 (1968)
55. Rapp D, Sharp T E, Briglia D D *Phys. Rev. Lett.* **14** 533 (1965)
56. Ehrhardt H et al. *Phys. Rev.* **173** 222 (1968)
57. Boness M J W, Hasted J B, Larkin I W *Proc. R. Soc. London A* **305** 493 (1968)
58. Hasted J B, Awan A M *J. Phys. B* **2** 367 (1969)
59. Alajajian S H, Chutjian A *Phys. Rev. A* **37** 3680 (1988)
60. Hagstrum H D *Rev. Mod. Phys.* **23** 185 (1951)
61. Schulz G J *Phys. Rev.* **128** 178 (1962)
62. Chantry P J, Schulz G J *Phys. Rev.* **156** 134 (1967)
63. Kraus K Z. *Naturforsch.* **16a** 1378 (1961)
64. Craggs J D, Tozer B A *Proc. R. Soc. London A* **254** 229 (1960)
65. Van Brunt R J, Kieffer L J *Phys. Rev. A* **2** 1899 (1970)
66. Christophorou L G, McCorkle D L, Carter J G *J. Chem. Phys.* **54** 253 (1971)
67. Christophorou L G et al. *J. Chem. Phys.* **43** 4273 (1965)
68. O'Malley T F, Taylor H S *Phys. Rev.* **176** 207 (1968)
69. O'Malley T F *Phys. Rev.* **155** 59 (1967)
70. Henderson W R, Fite W L, Brackmann R T *Phys. Rev.* **183** 157 (1969)
71. Spence D, Schulz G J *Phys. Rev.* **188** 280 (1969)
72. Compton R N, Christophorou L G *Phys. Rev.* **154** 110 (1967)
73. Chantry P J *J. Chem. Phys.* **57** 3180 (1972)
74. Schulz G J, Spence D *Phys. Rev. Lett.* **22** 47 (1969)
75. Spence D, Schulz G J *J. Chem. Phys.* **54** 5424 (1971)
76. Burrow P D *J. Chem. Phys.* **59** 4922 (1973)
77. Belic D S, Hall R I *J. Phys. B* **14** 365 (1981)
78. Jaffke T et al. *Chem. Phys. Lett.* **193** 62 (1992)
79. Azria R et al. *Rev. Phys. Appl.* **9** 469 (1974)
80. Allan M, Wong S F *J. Chem. Phys.* **74** 1687 (1981)
81. Fox R E *J. Chem. Phys.* **26** 1281 (1957)
82. Gallagher J W et al. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **12** 109 (1983)
83. Frost D C, McDowell C A *J. Chem. Phys.* **29** 503 (1958)
84. Chantry P J *J. Chem. Phys.* **57** 3180 (1972)
85. Ziesel J P, Nenner I, Schulz G J *J. Chem. Phys.* **63** 1943 (1975)
86. Abouaf R, Teillet-Billy D *J. Phys. B* **10** 2261 (1977)
87. Azria R et al. *J. Phys. B* **13** 1909 (1980)
88. Bardsley J B, Wahedra J M *J. Chem. Phys.* **78** 7227 (1983)
89. Rohr K, Linder F J *Phys. B* **8** L200 (1975); **9** 2521 (1976)
90. Taylor H S, Goldstein E, Segal G A *J. Phys. B* **10** 2253 (1977)
91. Sides G D, Tiernan T O, Hanrahan R J *J. Chem. Phys.* **65** 1966 (1976)
92. Kurepa M V, Belic D S *Chem. Phys. Lett.* **49** 608 (1977)
93. Tam W-C, Wong S F *J. Chem. Phys.* **68** 5626 (1978)
94. Kurepa M V, Belic D S *J. Phys. B* **11** 3719 (1978)
95. Christodoulides A A, Schumacher R, Schlinder R N *J. Chem. Phys.* **79** 1904 (1975)
96. Rokni M, Jacob J H, Mangano J A *Appl. Phys. Lett.* **34** 187 (1979)
97. Ayala J A, Wenworth W E, Chen E C M *J. Phys. Chem.* **85** 3989 (1981)
98. Smith D, Adams N G, Alge E J *Phys. B* **17** 461 (1984)
99. Schultes E, Christodoulides A A, Schlinder R N *Chem. Phys.* **8** 354 (1975)
100. Truby F K *Phys. Rev. A* **4** 613 (1971)
101. Biondi M A *Phys. Rev.* **109** 2005 (1958)
102. Truby F K *Phys. Rev.* **172** 241 (1968); **188** 508 (1969)
103. Chantry P J, in *Applied Atomic Collision Physics* (Pure and Applied Physics, Vol. 43, Eds H S W Massey, E W McDaniel, B Bederson) (New York: Academic Press, 1982) p. 35
104. Chen H-L et al. *J. Appl. Phys.* **48** 2297 (1977)
105. Nygaard K J et al. *Appl. Phys. Lett.* **32** 351 (1978)
106. Schneider B I, Brau C A *Appl. Phys. Lett.* **33** 569 (1978)
107. Trainor D W, Jacob J H *Appl. Phys. Lett.* **35** 920 (1979)
108. Chutjian A, Alajajian S H *Phys. Rev. A* **35** 4512 (1987)
109. Bethe H A *Phys. Rev.* **47** 747 (1935)
110. Wigner E P *Phys. Rev.* **73** 1002 (1948)
111. Shimamori H, Hatano Y *Chem. Phys.* **21** 187 (1977)
112. Chanin L M, Phelps A V, Biondi M A *Phys. Rev.* **128** 219 (1962)
113. Van Lint V A, Wickner E G, Trueblood D L *Bull. Am. Phys. Soc.* **5** 122 (1960)
114. Shimamori H, Hatano Y *Chem. Phys. Lett.* **38** 242 (1976)
115. Hirsch M H, Eisner P N, Slevin J A *Phys. Rev.* **178** 175 (1969)
116. Spence D, Schulz G J *Phys. Rev. A* **5** 724 (1972)
117. Goans R E, Christophorou L G *J. Chem. Phys.* **60** 1036 (1974)
118. Hackam R, Lennon J J *Proc. R. Soc. London A* **86** 123 (1965)
119. Mentzoni M H, Donohue J *Bull. Am. Phys. Soc.* **11** 199 (1968)
120. Parkes D A, Sugden T M *J. Chem. Soc. Far. Trans. Part 2* **68** 600 (1972)
121. Pack J L, Phelps A V *J. Chem. Phys.* **45** 4316 (1966)
122. Stockdale J A, Christophorou L G, Hurst G S *J. Chem. Phys.* **47** 3267 (1967)
123. Buby L, Adgal H, in *Proc. 5 Int. Conf. Phys. Electr. Atom. Collis.* (Leningrad, 1967) p. 584
124. Hurst G S, Bortner T E *Phys. Rev.* **114** 116 (1959)
125. Bloch F, Bradbury N E *Phys. Rev.* **48** 689 (1935)
126. Палкина Л А, Смирнов Б М, Фирсов О Б *ЖЭТФ* **61** 1394 (1971)
127. Pack J L, Phelps A V *J. Chem. Phys.* **44** 1870 (1966)
128. Gunton R C, Shaw T M *Phys. Rev.* **140** A748 (1965)
129. Weller C S, Biondi M A *Phys. Rev.* **172** 198 (1968)
130. Linder F, Schmidt H Z. *Naturforsch.* **26a** 1617 (1971)
131. Land J E, Raith W *Phys. Rev. Lett.* **30** 193 (1973)
132. Koike F, Watanabe T *J. Phys. Soc. Jpn.* **34** 1022 (1973)
133. Schulz G J, in *Electron-Molecule Scattering* (Ed. S C Brown) (New York: Wiley, 1979) p. 43
134. Roszak S *Chem. Phys. Lett.* **215** 427 (1993)
135. Roszak S *J. Chem. Phys.* **101** 2978 (1994)
136. Kaufman J J et al. *Chem. Phys.* **204** 233 (1996)
137. Roszak S et al. *J. Chem. Phys.* **106** 7709 (1997)
138. Illenberger E *Chem. Phys. Lett.* **80** 153 (1981)
139. Klar D, Ruf M W, Hotop H *Aust. J. Phys.* **45** 263 (1992)
140. Klar D, Ruf M W, Hotop H *Chem. Phys. Lett.* **189** 448 (1992)
141. Chutjian A, Alajajian S H *Phys. Rev. A* **31** 2885 (1985)
142. Chutjian A, Alajajian S H *Phys. Rev. A* **35** 4512 (1987)

143. Orient O J, Chutjian A *Phys. Rev. A* **34** 1841 (1986)
144. Christodoulides A A, Christophorou L G *J. Chem. Phys.* **54** 4691 (1971)
145. Christophorou L G, McCorkle D L, Anderson V E *J. Phys. B* **4** 1163 (1971)
146. Alajajian S H, Bernius M T, Chutjian A *J. Phys. B* **21** 4021 (1988)
147. Alajajian S H, Chutjian A *J. Phys. B* **20** 2117 (1987)
148. Mothes K G, Schlinder R N *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **75** 936 (1971)
149. Warman J M, Sauer M C *Int. J. Rad. Phys. Chem.* **3** 273 (1971)
150. Mothes K G, Schlutes E, Schlinder R N *Chem. Phys. Chem.* **76** 3758 (1972)
151. Davis F J, Compton R N, Nelson D R *J. Chem. Phys.* **59** 2324 (1973)
152. Wentworth W E, Becker R S, Tung R J *Phys. Chem.* **71** 1652 (1967)
153. Blaunstein R P, Christophorou L G *J. Chem. Phys.* **49** 1526 (1968)
154. Bouby L, Fiquet-Fayard F, Abgrall H *Sci. Acad. Paris* **261** 4059 (1965)
155. Lee T G *J. Phys. Chem.* **67** 360 (1963)
156. Shimamori H et al. *J. Chem. Phys.* **97** 6335 (1992)
157. Warman J M, Sauer M C *J. Chem. Phys.* **52** 6428 (1970)
158. Shimamori H, Nakatani Y *Chem. Phys. Lett.* **150** 109 (1988)
159. Orient O J et al. *Phys. Rev. A* **39** 4494 (1989)
160. Christopher J M, Cheng-ping T, David L M *J. Chem. Phys.* **91** 2194 (1989)
161. Fessenden R W, Bansal K M *J. Chem. Phys.* **53** 3468 (1970)
162. Christodoulides A A, Schumacher R, Schindler R N *Z. Naturforsch.* **30a** 811 (1975)
163. Bansal K M, Fessenden R W *Chem. Phys. Lett.* **15** 21 (1972)
164. Wentworth W E, George R, Keith H J *Chem. Phys.* **51** 1791 (1969)
165. Christophorou L G, Stockdale J A D *J. Chem. Phys.* **48** 1956 (1968)
166. Schumacher R et al. *J. Phys. Chem.* **82** 2248 (1978)
167. Crompton R W et al. *J. Phys. B* **15** L483 (1982)
168. Crompton R W, Haddad G N *Aust. J. Phys.* **36** 15 (1983)
169. Christophorou L G, McCorkle D L, Pittman D J *J. Chem. Phys.* **60** 1183 (1974)
170. Бучельникова Н С *ЖЭТФ* **35** 783 (1958)
171. Chen C L, Chantry P J *Bul. Am. Phys. Soc.* **17** 1133 (1972)
172. Bansal K M, Fessenden R W *J. Chem. Phys.* **59** 1760 (1973)
173. Christophorou L G, Blaunstein R P *Radiat. Res.* **37** 229 (1969)
174. Szamrej I et al. *Radiat. Phys. Chem.* **38** 541 (1991)
175. Datskos P G, Christophorou L G, Carter J G *J. Chem. Phys.* **97** 9031 (1992)
176. Petrovic Z Lj, Crompton R W *J. Phys. B* **20** 5557 (1987)
177. Alge E, Adams N G, Smith D J *Phys. B* **17** 3827 (1984)
178. Shimamori H, Tatsumi Y, Sunagawa T *Chem. Phys. Lett.* **194** 223 (1992)
179. Adams N G, Smith D, Herd C R *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* **84** 243 (1988)
180. Spence D, Schulz G J *J. Chem. Phys.* **58** 1800 (1973)
181. Sherwell J et al. *Aust. J. Chem.* **41** 1491 (1988)
182. Davis E J, Nelson D R *Chem. Phys. Lett.* **6** 277 (1969)
183. Davis E J, Nelson D R *Chem. Phys. Lett.* **7** 461 (1970)
184. Fehsenfeld F C *J. Chem. Phys.* **53** 2000 (1970)
185. Shimamori H, Fessenden R W *J. Chem. Phys.* **71** 3009 (1979)
186. Petrovic Z Lj, Crompton R W *J. Phys. B* **18** 2777 (1985)
187. Hunter S R, Carter J G, Christophorou L G *J. Chem. Phys.* **90** 4879 (1989)
188. Chen E, George R D, Wentworth W E *J. Chem. Phys.* **49** 1973 (1968)
189. Christophorou L G et al. *J. Phys. D* **14** 1889 (1981)
190. Mothes K G, Schlinder R N *Phys. Chem.* **75** 936 (1971)
191. Le Garrec J L et al. *J. Chem. Phys.* **107** 54 (1997)
192. Klots C E *Chem. Phys. Lett.* **38** 61 (1976)
193. Canosa A et al. *Chem. Phys. Lett.* **228** 26 (1994)
194. Miller T M et al. *J. Chem. Phys.* **100** 8841 (1994)
195. Mahan B H, Young C E *J. Chem. Phys.* **44** 2192 (1966)
196. Spanel P, Matejcik S, Smith D J *Phys. B* **28** 2941 (1995)
197. Matejcik S et al. *J. Chem. Phys.* **107** 8955 (1997)
198. Fenzlaff M, Gerhard R, Illenberger E *J. Chem. Phys.* **88** 149 (1987)
199. Lehmann B Z *Naturforsch.* **25a** 1755 (1970)
200. Lifshitz C, Weiss M *Chem. Phys. Lett.* **15** 266 (1972)
201. Chen C L, Chantry P J *J. Chem. Phys.* **71** 3897 (1979)
202. Hildenbrandt D L *J. Phys. Chem.* **77** 897 (1973)
203. Kiang T, Estler R C, Zare R N *J. Chem. Phys.* **70** 5925 (1979)
204. Babcock L M, Streit G E *J. Chem. Phys.* **74** 5700 (1981)
205. Tsang W, Herron J J *J. Chem. Phys.* **96** 4272 (1992)
206. Chu J H, Lin I *Phys. Rev. Lett.* **72** 4009 (1994)
207. Thomas H et al. *Phys. Rev. Lett.* **73** 652 (1994)
208. Hayashi Y, Tachibana K *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** L804 (1994)
209. Melzer A, Trottenberg T, Piel A *Phys. Lett. A* **191** 301 (1994)
210. Trottenberg T, Melzer A, Piel A *Plasma Sourc. Sci. Technol.* **4** 450 (1995)
211. Morfill G E, Thomas H J *Vac. Sci. Technol. A* **14** 490 (1996)
212. Фортгов В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **63** 176 (1996)
213. Фортгов В Е и др. *Письма в ЖЭТФ* **64** 86 (1996)
214. Märk T D et al. *Phys. Rev. Lett.* **55** 2559 (1985)
215. Walder G et al. *Z. Phys. D* **20** 201 (1991)
216. Hashemi R, Illenberger E *Chem. Phys. Lett.* **187** 623 (1991)
217. Matejcik S et al. *Phys. Rev. Lett.* **77** 3771 (1996)
218. Jaffke T et al. *Z. Phys. D* **25** 77 (1992)
219. Sanche L *Phys. Rev. Lett.* **53** 1638 (1984)
220. Huels M A et al. *Phys. Rev. A* **51** 337 (1995)
221. Hashemi R et al. *J. Phys. Chem.* **96** 10605 (1992)
222. Ingolfsson O, Illenberger E *Chem. Phys. Lett.* **241** 180 (1995)
223. Birtwistle D T, Herzenberg A J *Phys. B* **4** 53 (1971)
224. Allan M J *Electron. Spectrosc.* **48** 219 (1989)
225. Ayotte P et al. *J. Chem. Phys.* **106** 749 (1997)
226. Weik F, Illenberger E *J. Chem. Phys.* **103** 1406 (1995)
227. Illenberger E *Chem. Phys. Lett.* **80** 153 (1980)
228. Le Coat Y, Ziesel J-P, Guillotin J-P *J. Phys. B* **27** 965 (1994)
229. Mann A, Linder F J *Phys. B* **25** 545 (1992)
230. Christophorou L G, Olthoff J K, Rao M V S S *J. Chem. Phys. Ref. Data* **25** 1341 (1996)
231. Marsh E P et al. *J. Chem. Phys.* **92** 2004 (1990)
232. Rowntree P A, Scoles G, Ruiz-Suarez J C *J. Phys. Chem.* **94** 8511 (1990)
233. Lieberman M A, Lichtenberg A J *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing* (New York: Wiley, 1994)
234. *Plasma Science: from Fundamental Research to Technological Applications* (Washington, D.C.: National Academy Press, 1995)

Electron attachment to atomic systems

E. Illenberger

*Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Freie Universität Berlin,
Takustrasse 3, D-14195 Berlin, Germany
E-mail: iln@chemie.fu-berlin.de*

B.M. Smirnov

*Institute of High Temperatures,
ul. Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russia
E-mail: smirnov@termo.msk.su*

Electron attachment to diatomic and complex molecules, as well as to complexes, clusters, bulk particles, and surfaces is considered. The relevant theoretical concepts involving the formation of autodetachment states in negative ions, are presented. Experimental data on electron attachment parameters are analysed from a general theoretical viewpoint.

PACS numbers: 34.80.Lx, **34.90.+q**

Bibliography — 234 references

Received 28 January 1998