

УДК 545.85; 541.11

## ПОИСК И ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛ С БОЛЬШИМ СРОДСТВОМ К ЭЛЕКТРОНУ

*Сидоров Л. Н.*

Систематизированы экспериментальные значения сродства к электрону неорганических соединений, полученные в 1975—1980 гг. Дана краткая характеристика следующих методов определения сродства к электрону: фотоотрыв и фотоэлектронная спектроскопия, электронный удар, ион-молекулярные реакции, ионизация атомами щелочных металлов, ион-молекулярные равновесия, а также методов, в основе которых лежат измерения частоты внутримолекулярного переноса заряда в спектрах поглощения комплексов и расчеты по термохимическому циклу. На основе анализа имеющихся литературных данных указаны те классы соединений, для которых сродство к электрону оказывается более высоким, чем у атомов галогенов.

Библиография — 147 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	625
II. Фотоотрыв и фотоэлектронная спектроскопия отрицательных ионов . . . . .	626
III. Электронный удар . . . . .	628
IV. Ион-молекулярные реакции . . . . .	629
V. Ионизация при столкновении нейтральных частиц . . . . .	631
VI. Равновесные методы . . . . .	663
VII. Расчет сродства к электрону из термохимических данных и из спектров поглощения комплексов . . . . .	636
VIII. Соединения со сродством к электрону более 3,0 эВ . . . . .	637

### I. ВВЕДЕНИЕ

К началу семидесятых годов в литературе почти отсутствовали сведения о существовании веществ, обладающих более высоким сродством к электрону, чем у атомов галогенов, и молчаливо признавалось, что положительные значения сродства к электрону лежат в интервале от нуля до четырех электрон-вольт. В то же время интенсивно развивались экспериментальные методы определения сродства к электрону [1, 2] и появились первые данные о соединениях с существенно более высокими значениями сродства к электрону [3]. Такие соединения являются наиболее сильными окислителями, легко образуют стабильные отрицательные ионы и снижают концентрацию электронов в пламенах и плазме.

В настоящем обзоре рассмотрены экспериментальные методы определения сродства к электрону, возможности этих методов в случае высоких значений сродства и результаты, полученные в 1975—1980 гг. Ссылки на более ранние работы можно найти в монографиях [1, 2]. Обзор [4] содержит описание экспериментальной техники исследования отрицательных ионов и результаты, полученные до 1974 г., кроме того, в нем дан перечень обзорных работ по отрицательным ионам, опубликованных с 1950 г. В работе [5] собраны наиболее достоверные сведения об электронном сродстве неорганических и органических молекул, полученные до 1975 г. В 1978—1980 гг. появились еще четыре обзора [6—9], в которых содержатся более поздние данные, частично перекрывающиеся с материалом настоящей работы.

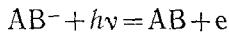
Среди существующих методов определения сродства к электрону можно выделить пороговые методы, где расчет сродства ведется по минимальной энергии сталкивающихся частиц, начиная с которой происходит образование или разрушение отрицательного иона. Сюда относятся методы фотоотрыва, электронного удара, а также методы, в основе которых лежат процессы образования отрицательных ионов при ион-моле-

кулярных реакциях или при столкновении нейтральных частиц. Другая большая группа методов может быть объединена названием «равновесные методы», так как экспериментально определяется температурная зависимость или абсолютная величина константы равновесия реакций с участием отрицательных ионов. Сюда относятся магнетронный метод и поверхностная ионизация; исследование равновесий в газах, пламенах и плазме, а также классический эффузионный метод, который лишь в последние годы удалось применить для решения задач определения сродства к электрону.

Теоретические расчеты сродства к электрону не будут рассматриваться в данном обзоре. Для знакомства с ними можно обратиться к [1, 2, 7]. Результаты теоретических расчетов сродства к электрону гексафторидов, выполненные в последние годы, приведены в [10—12]. Для знакомства с другими методами, которые пока еще не нашли широкого применения в работах по определению сродства к электрону молекул, можно обратиться к [1, 2]. В конце данного обзора будут рассмотрены два полуколичественных метода, которые позволяют оценивать величины сродства к электрону сложных молекул, например гексафторидов. Первый из них основан на расчете по термохимическому циклу Борна — Хабера (см., например, [1]), который включает теплоты реакций с участием заряженных и нейтральных частиц. Этот метод требует проведения теоретических расчетов энергии кристаллической решетки. В основе другого метода лежат исследования спектров поглощения комплексных молекул и экспериментальное определение частоты перехода, отвечающей внутримолекулярному переносу заряда. Соответствующая теория [13] связывает эту частоту с величинами потенциала ионизации донора и сродства к электрону акцептора. Это позволяет дать оценку величины сродства к электрону молекулы-акцептора.

## II. ФОТООТРЫВ И ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Для детального ознакомления с вопросами, затронутыми в данном разделе, можно рекомендовать наряду с [1, 2] работы 1979 г. [14, 15]. В основе обоих методов лежит подсчет баланса энергии в процессе фотоотрыва электрона от отрицательного иона:



Используются два методических подхода. В одном меняется частота излучения и находится пороговая энергия, при которой происходит фотоотрыв электрона; в другом — частота излучения фиксирована и производится регистрация спектра кинетических энергий выбитых электронов. Так как спектр кинетических энергий дает сведения об энергетических уровнях отрицательного иона, то для этого случая употребляется термин «фотоэлектронная спектроскопия отрицательных ионов». Для атомных анионов интерпретация результатов однозначна, и экспериментальные значения частоты и энергии выбитых электронов позволяют определить сродство атома к электрону с высокой точностью (см. табл. 1); в некоторых работах (см., например, [16]) указана точность  $\pm 0,0003$  эВ. Для молекулярных анионов рассчитанное значение отвечает вертикальному переходу и в общем случае не совпадает с величиной сродства к электрону молекулы, которая, по определению, представляет собой разность энергий основных состояний молекулы и иона. Разница между вертикальным и адиабатическим переходами может оказаться весьма существенной, особенно для молекул с большим сродством к электрону.

Экспериментальные исследования процессов фотоотрыва электронов от отрицательных ионов оказываются достаточно сложными, так как включают несколько этапов, начиная с получения интенсивного пучка отрицательных ионов. Первые работы были выполнены методом скрещенных пучков [1]. В этом методе источником ионов служит тлеющий разряд, и ионы выходят через отверстия в аноде с энергией  $\sim 300$ —

500 эВ и шириной энергетического спектра 25—50 эВ. Пучок ионов ускоряется, коллимируется и после прохождения масс-сепаратора поступает в область взаимодействия с фотонами. В работах применялся либо аргоновый ионный лазер, работающий на длинах волн 4880 и 5145 Å (2,5 и 2,4 эВ), либо лазер на красителях с непрерывно перестраиваемой частотой в интервале энергий 1,75—2,4 эВ. В ходе опыта проводится регистрация спектра кинетических энергий выбитых электронов и измерение порогового значения энергии фотонов, приводящего к фотоотрыву.

Например, в работе [17], интенсивный пучок ионов  $\text{FeO}^-$  и  $\text{O}^-$  был создан в электрическом разряде низкого давления, который зажигался при сгорании пентакарбонила железа в атмосфере кислорода или закиси азота. Ионы ускорялись до 680 эВ и разделялись по массе в фильтре Вина. Пучок ионов пересекался фотонами с энергией 2,5 эВ (4880 Å). Выбитые электроны анализировались по энергии в электростатическом монохроматоре с разрешением 0,06 эВ. Для калибровки шкалы энергии электронов использовался ион  $\text{O}^-$ , образованный в том же разряде. В результате авторам [17] удалось определить средство к электрону молекулы  $\text{FeO}$ , которое составило  $E(\text{FeO}) = 1,492 \pm 0,020$  эВ.

В другом типе установок используются приборы ион-циклотронного резонанса. Метод ион-циклотронного резонанса не требует для разделения по массам ускоряющего напряжения, и ионы движутся из области источника к анализатору со скоростями, близкими к тепловым. Время удерживания иона в приборе — порядка секунды; это обстоятельство определяет основные преимущества метода «ион-циклотронный резонанс+фотоотрыв». Возникает возможность использовать для получения отрицательных ионов ион-молекулярные реакции. Первичные отрицательные ионы образуются за счет столкновения нейтральных молекул с электронами, испускаемыми катодом прямого накала, а затем в процессе относительно медленного дрейфа в источнике вступают в ион-молекулярные реакции. Круг отрицательных ионов, доступных для исследования, сильно расширяется. В работе [18] выполнено определение средства к электрону радикала  $\text{C}_2\text{H}$  [18]. Экспериментальная установка включала в себя спектрометр ион-циклотронного резонанса марки V-5900. Давление в пространстве дрейфа составляло  $2 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст., время жизни ионов  $\sim 0,5$  с. Анионы  $\text{C}_2\text{H}^-$  были получены в ион-молекулярной реакции  $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{F}^- \rightarrow \text{C}_2\text{H}^- + \text{HF}$ . Источником  $\text{F}^-$  служил процесс диссоциативной ионизации трифтормида азота под действием электронного удара, протекающий по схеме  $\text{NF}_3 + \text{e}^- \rightarrow \text{NF}_2 + \text{F}^-$ . Полученное значение средства к электрону оказалось равным  $E(\text{C}_2\text{H}) = 2,94 \pm 0,10$  эВ.

Цикл работ, связанный с исследованием отрицательных молекулярных ионов, важных для химии  $D$ -зоны ионосферы, выполнен в лаборатории молекулярной физики Стенфордского научно-исследовательского института [19]. Эти работы в основном посвящены определению сечений фотодиссоциации и фотоотрыва ионов типа  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{CO}_4^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO} \cdot \text{O}_2^-$ ,  $\text{NO} \cdot \text{O}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Измерение сечений позволило в некоторых случаях получить пороговые значения энергий фотоотрыва и определить величины средства к электрону. Авторы использовали аппаратуру, которая включала масс-спектрометр с трубой дрейфа. Отрицательные ионы получались при столкновении с электронами, испускаемыми ториево-иридьевым катодом, и в процессе последующих ион-молекулярных реакций, протекающих в трубе дрейфа. Источник ионов и труба дрейфа заполнялись газом или смесью газов при давлении 0,05—1,0 мм рт. ст. Под действием слабого электрического поля ионы дрейфуют в камере со средней скоростью примерно на порядок ниже тепловой. За время дрейфа ионы претерпевают достаточно большое число соударений с нейтральными частицами, чтобы прийти в термическое равновесие с окружающей средой. При этом происходит релаксация избыточной энергии, которую отрицательные ионы могли получить в процессе их образования. Это одно из преимуществ данного метода, так как исключаются возможные ошибки, связанные с присутствием ионов, находящихся в возбужденном состоянии и имею-

ТАБЛИЦА 1

Значения сродства к электрону, определенные методами  
фотоотрыва (ФО) и фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС)

Молекула	$E$ , эв	Метод	Ссылки
AsH	$1,0 \pm 0,1$	ФО	[20]
As <sub>2</sub>	0	ФО	[21]
BeH	$0,7 \pm 0,1$	ФО	[20]
CD <sub>3</sub> O	$1,552 \pm 0,022$	ФЭС	[22]
CD <sub>3</sub> S	$1,858 \pm 0,006$	ФО	[23]
CH	$1,238 \pm 0,008$	ФЭС	[24]
CH <sub>2</sub>	$0,21 \pm 0,03$	ФЭС	[25]
CH <sub>3</sub>	$0,08 \pm 0,03$	ФЭС	[26]
CH <sub>3</sub>	$1,882 \pm 0,024$	ФЭС	[22]
CH <sub>3</sub> O	$1,570 \pm 0,022$	ФЭС	[22]
CH <sub>3</sub> O	$1,59 \pm 0,04$	ФО	[27]
CH <sub>3</sub>	$1,86 \pm 0,04$	ФО	[23]
CO <sub>3</sub>	$2,69 \pm 0,14$	ФО	[28]
CO <sub>3</sub>	$2,9 \pm 0,3$	ФО	[19]
CO <sub>3</sub>	$3,26 \pm 0,17$	ФО	[29]
C <sub>2</sub>	$3,391 \pm 0,017$	ФО	[30]
C <sub>2</sub> H	$2,97 \pm 0,10$	ФО	[18]
CaH	$0,93 \pm 0,05$	ФО	[20]
FeCO	$1,26 \pm 0,02$	ФЭС	[31]
Fe(CO) <sub>2</sub>	$1,22 \pm 0,02$	ФЭС	[31]
Fe(CO) <sub>3</sub>	$1,8 \pm 0,2$	ФЭС	[31]
Fe(CO) <sub>4</sub>	$2,4 \pm 0,3$	ФЭС	[31]
FeO	$1,492 \pm 0,020$	ФЭС	[17]
LiCl	$0,61 \pm 0,02$	ФЭС	[32]
MgH	$1,05 \pm 0,06$	ФО	[20]
NH	$0,381 \pm 0,014$	ФЭС	[33]
NO <sub>2</sub>	2,5	ФО	[34]
O <sub>3</sub>	$2,102 \pm 0,025$	ФО	[35]
PH	$1,028 \pm 0,010$	ФЭС	[36]
PH	$1,00 \pm 0,06$	ФО	[20]
PH <sub>2</sub>	$1,271 \pm 0,010$	ФЭС	[36]
PO	$1,092 \pm 0,010$	ФЭС	[36]
P <sub>2</sub>	0,65	ФО	[21]
S <sub>3</sub>	$2,00 \pm 0,15$	ФО	[21]
SiH	$1,277 \pm 0,009$	ФЭС	[37]
SiH <sub>2</sub>	$1,124 \pm 0,020$	ФЭС	[37]
ZnH	0,95	ФО	[20]

щих энергию возбуждения, существенно превышающую тепловую. Примерно за 2 мм от выходной щели трубы дрейфа ионы пересекают область модулированного пучка фотонов, источником которого является либо лазер на красителях с непрерывным спектром в интервале 4250—4600 Å, либо ионные лазеры на аргоне и криптоне с дискретным набором частот в интервале 4067—5309 Å. После выходной щели ионы попадают в область высокого вакуума и в квадрупольный масс-спектрометр. После масс-сепарации происходит регистрация двухканальным накопителем в режимах включения ( $I$ ) и выключения ( $I_0$ ) лазера. Процент деструкции ионов мал, и величина  $I/I_0$  близка к единице. Поэтому требуется значительное время интегрирования сигнала — от нескольких минут до нескольких часов в зависимости от сечения фотоотрыва.

Описанный метод был применен для определения сродства к электрону трехокиси углерода; полученное значение составило  $E(\text{CO}_3) = -2,9 \pm 0,3$  эВ [19]. Имеющиеся в литературе величины сродства к электрону, полученные методом фотоотрыва и фотоэлектронной спектроскопии в 1975—1980 гг., приведены в табл. 1.

### III. ЭЛЕКТРОННЫЙ УДАР

При электронном ударе имеется несколько возможных путей образования отрицательных ионов. Однако прямой захват электронов оказывается неэффективным в связи с необходимостью передачи энергии сродства третьему телу или ее диссипации по внутренним степеням свободы

Значения сродства к электрону, определенные методом электронного удара

Молекула	$E$ , эВ	Ссылки	Молекула	$E$ , эВ	Ссылки
AsBr	1,3	[40]	NaBO <sub>2</sub>	1,43±0,22	[47]
AsBr <sub>2</sub>	3,5	[40]	NbCl <sub>4</sub>	1,4	[50]
AsCl	1,3	[40]	PCl <sub>3</sub>	0,95	[51]
AsCl <sub>2</sub>	2,2	[40]	PF <sub>3</sub>	3,7	[52]
AsF	1,3	[40]	SiBr <sub>2</sub>	1,7; 1,9	[46]
AsF <sub>2</sub>	0,8—0,9	[40]	SiCl <sub>2</sub>	0,64; 0,90	[46]
C <sub>2</sub> F <sub>3</sub>	≥1,6	[41]	SnBr <sub>2</sub>	1,33	[53]
C <sub>3</sub> F <sub>5</sub>	~3,0	[41]	SnBr <sub>3</sub>	3,31	[53]
ClF	2,37±0,21	[42]	SnBr <sub>3</sub>	3,08	[51]
ClF <sub>2</sub>	≥0,9±0,2	[42]	SnCl <sub>2</sub>	1,04	[53]
ClF <sub>2</sub>	≥3,23±0,19	[43]	SnCl <sub>3</sub>	2,53	[53]
ClF <sub>3</sub>	≥2,40±0,10	[43]	SnF <sub>3</sub>	≥1,2	[53]
ClO	2,35±0,12	[44]	SnI <sub>2</sub>	1,74	[53]
ClOF	2,00±0,19	[44]	SnI <sub>3</sub>	3,21	[53]
ClO <sub>2</sub>	1,80±0,16	[44]	TaCl <sub>4</sub>	>1,4	[50]
(CrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,6	[45]	TiBr <sub>3</sub>	0,76	[51]
(CrO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1,8	[46]	TiCl <sub>3</sub>	0,61	[51]
GeBr <sub>2</sub>	1,6; 1,8	[46]	VOCl <sub>3</sub>	≥3,6	[54]
GeCl <sub>2</sub>	2,56	[46]	VOF <sub>3</sub>	3,1±0,3	[54]
GeCl <sub>3</sub>	1,83	[46]	WF <sub>4</sub>	2,6	[55]
KBO <sub>2</sub>	1,17±0,22	[47]	WF <sub>4</sub>	≥1,0	[56]
NF <sub>2</sub>	0,4±0,2	[48]	WF <sub>5</sub>	1,25±0,2	[55]
NF <sub>2</sub>	≥0,7±0,2	[49]	WF <sub>5</sub>	≥0,4	[56]
			WO <sub>3</sub>	≥0,3	[56]

молекулы. Процессы образования ионных пар в ряде случаев привели к хорошим результатам, но только для атомов [1]. Поэтому лишь процесс диссоциативного захвата электрона широко применяется для определения сродства к электрону. Наиболее поздний обзор работ по процессам диссоциативного прилипания электронов дан в [38], более ранние работы рассмотрены в [4, 39].

Процесс диссоциативного захвата электрона описывается схемой  $AB + e \rightarrow A + B^-$ . Нижний предел величины сродства к электрону молекулы  $E(B)$  может быть найден из порогового значения энергии электронов  $E_e$ , если известна энергия разрыва связи  $D(A-B)$ :

$$E(B) \geq D(A-B) - E_e + T$$

где  $T$  — суммарная кинетическая энергия осколков А и В. Знак неравенства обусловлен тем, что продукты диссоциации могут находиться в возбужденном состоянии. Величины сродства к электрону, полученные в 1975—1980 гг. методом электронного удара, приведены в табл. 2.

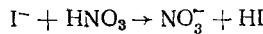
#### IV. ИОН-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

В тех случаях, когда при столкновении отрицательных ионов с нейтральными частицами протекают эндотермические реакции, появляется возможность определения энталпий образования отрицательных ионов и сродства к электрону. В простейшем случае, когда реакция сводится лишь к обмену электрона, пороговое значение энергии отталкивающихся частиц, приводящее к перезарядке, дает разность величин сродства к электрону молекул-участников реакции. Именно таким путем были получены величины сродства к электрону для молекул галогенов [57] и кислородных соединений [58]:

Молекула	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub>
$E$ , эВ	3,08	2,38	2,51	2,58	0,48	1,96	0,09	2,04	≥2,49

Определялась пороговая энергия процессов типа  $F^- + F_2 \rightarrow F_2^- + F$ , которая отвечает разности величин сродства к электрону атома и молекулы.

Процессы перезарядки могут сопровождаться химическими реакциями, приводящими к образованию новых ионов и молекул. Пороговое значение энергии сталкивающихся частиц дает энталпию протекающей реакции, и возможность расчета сродства к электрону зависит от того, насколько надежно известны энталпии образования остальных участников реакций. Хорошой иллюстрацией может служить работа [49], где экспериментально было найдено пороговое значение энергии (равное 0,64 эВ), при котором начинается процесс вида:



Эта величина является энталпией данной реакции, и так как энталпии образования  $\text{I}^-$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HI}$  известны, то была рассчитана энталпия образования иона  $\text{NO}_3^-$ , которая составила  $\Delta H_f^\circ(\text{NO}_3^-) = -3,04 \pm 0,09$  эВ. Для определения сродства к электрону необходимо знать  $\Delta H_f^\circ(\text{NO}_3)$ ; эта величина была известна в литературе, и авторы рассчитали  $E(\text{NO}_3) = -3,77 \pm 0,25$  эВ.

Другим примером, показывающим возможности, открываемые при изучении ион-молекулярных реакций, может служить работа [60], в которой исследована диссоциация отрицательных ионов при столкновении с атомами инертных газов. В этой работе использовалась более сложная техника получения пучка отрицательных ионов. Если в рассмотренной выше работе [49] выбор отрицательных ионов крайне ограничен, так как могут быть использованы лишь те процессы, которые приводят к образованию одного типа отрицательных ионов, то в работе [60] на первой стадии производится масс-сепарация отрицательных ионов. Поэтому могут быть использованы любые методы ионизации, приводящие к целому набору разных отрицательных ионов. После масс-сепарации ионный пучок проходит 90°-ный электростатический анализатор, который пропускает ионы с заданной энергией в диапазоне от 0,3 до 170 эВ и с разбросом по энергии 0,2—0,3 эВ. Эти ионы с известным значением кинетической энергии поступают в камеру столкновений, где в результате эндотермических ион-молекулярных реакций образуются новые ионы, масса и интенсивность которых определяется с помощью второго масс-спектрометра. В опытах определяется минимальная энергия налетающих ионов, начиная с которой образуются продукты реакции. С помощью описанной техники был исследован процесс диссоциации на газах А (Хе, Кг, Ar, Ne, He и N<sub>2</sub>) [61]. Среднее значение пороговой энергии для реакции  $\text{N}_2\text{O}^- + \text{A} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}^- + \text{A}$  составило 0,43 эВ, что с учетом литературных данных по энергии разрыва связи  $D(\text{N}_2-\text{O})$  и величине сродства  $E(\text{O})$  приводит к значению  $E(\text{N}_2\text{O}) = 0,22$  эВ.

При исследовании ион-молекулярных реакций широкое применение нашли приборы ион-циклотронного резонанса. Как правило, с их помощью исследуются экзотермические реакции, которые протекают при тепловых энергиях сталкивающихся частиц. Поэтому для оценки сродства к электрону необходимо подобрать пары частиц таким образом, чтобы в одном случае реакция перезарядки протекала, а в другом — нет. При этом удается определить верхний и нижний пределы величины сродства для исследуемой молекулы. В работе [62] найдено сродство к электрону для гексафторида вольфрама. Авторы установили, что реакция перезарядки протекает со фтором и не протекает с хлором; отсюда они сделали вывод, что  $E(\text{WF}_6) = 3,5 \pm 0,1$  эВ.

В более ранней работе [63] предпринята попытка перейти к прямым измерениям пороговых энергий ион-молекулярных реакций. Пучок отрицательных ионов  $\text{UF}_6^-$  получался путем поверхностной ионизации гексафторида урана на рениевой проволоке при 800—900 К, когда ток электронной эмиссии пренебрежимо мал. Энергия анионов  $\text{UF}_6^-$  менялась в пределах 0—40 эВ, и авторам [63] удалось найти пороговые значения энергии, при которых протекают следующие реакции:

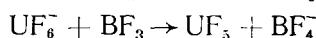
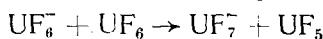


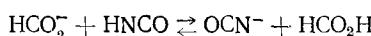
ТАБЛИЦА 3

Значения сродства к электрону, найденные по пороговым энергиям ион-молекулярных реакций

Молекула	$E$ , эВ	Ссылки	Молекула	$E$ , эВ	Ссылки
BrO	$>1,5 \pm 0,2$	[66]	NaCl	0,77	[71]
Cl	3,4	[67]	NaF	0,42	[71]
CO	1,37	[67]	OCN	$3,6 \pm 0,2$	[64]
$CO_3$	$>2,80$	[68]	$O_3$	$>1,8234$	[68]
$ClO$	$>1,6 \pm 0,2$	[66]	$O_3$	$\geq 2,26 + 0[04]$	[73]
IN	1,3	[69]		-0,06	
IO	2,6	[67]	$SF_2$	$3,4 \pm 0,2$	[74]
IO	2,3	[70]	$SF_5$	$>3,45$	[74]
IO	$>2,1 \pm 0,3$	[66]	SO	1,2	[70]
KBr	0,61	[71]	$SO_2$	1,05	[70]
KCl	0,63	[71]	$SO_2Cl$	$<3,17$	[75]
KF	0,23	[71]	$SO_2F$	$<2,34$	[75]
NO	$0,8 \pm 0,2$	[69]	$UF_5$	2,4	[63]
$NO_2$	2,1	[69]	$UF_6$	$4,9 \pm 0,5$	[63]
$NO_3$	$3,77 \pm 0,25$	[59]	$UF_6$	$\geq 3,61$	[76]
$N_2O$	$0,22 \pm 0,11$	[61]	$UF_6$	$>5,0$	[77]
NaBr	0,94	[71]	$UF_7$	$\leq 5,5$	[63]
			$WF_6$	$3,51 \pm 0,1$	[62]

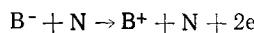
и получить для гексафторида урана величины сродства к электрону и к фтор-аниону (табл. 3).

Другой возможный путь определения термохимических величин с помощью приборов ион-циклотронного резонанса заключается в измерении констант равновесия ион-молекулярных реакций. В работе [64] исследована реакция:



Экспериментально были найдены константы скорости как прямой  $k_{\text{пр}}$ , так и обратной  $k_r$  реакций и рассчитана константа равновесия  $K = k_{\text{пр}}/k_r$ . Полученные значения константы равновесия совпали с результатами прямого ее определения путем измерения отношения концентраций ионов и молекул при больших временах пребывания ионов в зоне реакции. Используя литературные данные по энталпиям образования участников реакции, авторы [64] нашли величину сродства к электрону радикала OCN, которая равна  $E(OCN) = 3,62 \pm 0,2$  эВ.

Новый метод оценки сродства к электрону, в основе которого лежит изучение процесса отрыва электрона при скользящем ударе, предложен в [65]. Отрицательные ионы ( $B^-$ ) с высокой кинетической энергией  $\sim 6000$  эВ могут быть превращены в ионы  $B^+$  при скользящем столкновении с нейтральной молекулой:



Если  $B^-$  и  $B^+$  находятся в основных электронных состояниях, то разность их кинетических энергий равна сумме потенциала ионизации  $I(B)$  и сродства к электрону  $E(B)$  молекулы B. Если величина  $I(B)$  известна, то измерение разности кинетических энергий ионов  $B^-$  и  $B^+$  позволяет оценить энергию сродства к электрону. В качестве примера в работе [65] определены величины  $E(CN) = 3,3$  и  $E(S_2) = 2,15 \pm 0,5$  эВ в хорошем согласии с литературными данными. Величины сродства к электрону, полученные при исследовании ион-молекулярных реакций в 1975—1980 гг., приведены в табл. 3.

## V. ИОНИЗАЦИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

При столкновении нейтральных частиц может происходить образование ионной пары, что открывает возможности для определения сродства к электрону по пороговому значению энергии сталкивающихся частиц. При этом пороговая энергия непосредственно дает значение раз-

ности между потенциалом ионизации частиц и их сродством к электрону. Процессы образования ионных пар при соударении нейтральных частиц рассмотрены в обзоре [78].

При столкновении нейтральных частиц проблема заключается в том, как регулировать энергию сталкивающихся частиц. Если в случае ион-молекулярных реакций таких затруднений не возникает (так как энергия заряженных частиц легко регулируется электростатическим полем), то при соударении нейтральных частиц эта проблема требует специального решения. В настоящее время используются два подхода для получения пучков нейтральных частиц с энергией в несколько электрон-вольт. Первый подход заключается в применении техники сверхзвуковых потоков. Так, в работах [79, 80] исследовались процессы образования ионных пар  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{Cs}_2\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{CsCl}_2^-$  при столкновении молекул  $\text{CsCl}$  и  $\text{Cs}_2\text{Cl}_2$  с атомами  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  или молекулой  $\text{SF}_6$ , энергия которых могла меняться от тепловой вплоть до 18 эВ. Столь высокие энергии нейтральных частиц были получены газодинамическим методом. Правда, до настоящего времени количественных данных по сродству к электрону молекул этим методом не получено; одна из причин заключается в том, что образование ионных пар происходит при энергиях, существенно превышающих энергетический порог реакции.

Другой подход связан с ионизацией при столкновении с атомами щелочных металлов. При этом «быстрые» атомы щелочных металлов получаются путем перезарядки разогнанных в электрическом поле ионов  $M^+$  на нейтральных атомах  $M$ . Данная техника позволяет получать атомные

ТАБЛИЦА 4  
Значения сродства к электрону, определенные при ионизации атомами щелочных металлов

Молекула	$E$ , эВ	Ссылки	Молекула	$E$ , эВ	Ссылки
$\text{AuF}_6$	$10,0 \pm 0,5^*$	[82]	$\text{NO}_3$	$3,7 \pm 0,2$	[91]
$\text{BBr}_3$	$0,8 \pm 0,2$	[83]	$\text{O}_2$	$0,44$	[95]
$\text{BClBr}_2$	$0,9 \pm 0,2$	[83]	$\text{O}_3$	$2,14 \pm 0,15$	[96]
$\text{BCl}_2\text{Br}$	$0,7 \pm 0,2$	[83]	$\text{PBrCl}_2$	$1,5$	[97]
$\text{BCl}_3$	$0,3 \pm 0,2$	[83]	$\text{PBr}_2\text{Cl}$	$1,6$	[97]
$\text{BF}_3$	$0,0 \pm 0,2$	[83]	$\text{PBr}_3$	$1,6$	[97]
$\text{Br}_2$	$2,6 \pm 0,2$	[84]	$\text{PCl}_3$	$0,8$	[97]
$\text{CCl}_2$	$1,8 \pm 0,3$	[85]	$\text{POCl}_2$	$3,8$	[97]
$\text{CCl}_3$	$1,3 \pm 0,3$	[85]	$\text{POCl}_3$	$1,4$	[97]
$\text{CCl}_4$	$2,0 \pm 0,2$	[85]	$\text{PtF}_6$	$\geq 5,1 \pm 0,5$	[93]
$\text{CFCI}_2$	$1,1 \pm 0,3$	[85]	$\text{ReF}_6$	$>3,89$	[92]
$\text{CFCI}_3$	$1,1 \pm 0,3$	[85]	$\text{ReF}_6$	$\geq 5,1 \pm 0,5$	[93]
$\text{CF}_2\text{Cl}$	$1,6 \pm 0,3$	[85]	$\text{SF}_3$	$3,1 \pm 0,2$	[93]
$\text{CF}_2\text{Cl}_2$	$0,4 \pm 0,3$	[85]	$\text{SF}_4$	$0,8 \pm 0,2$	[93]
$\text{CF}_3$	$1,9 \pm 0,3$	[85]	$\text{SF}_5$	$2,9 \pm 0,1$	[98]
$\text{CF}_3\text{Br}$	$0,9 \pm 0,2$	[86]	$\text{SF}_5$	$2,7 \pm 0,2$	[93]
$\text{CF}_3\text{I}$	$1,6 \pm 0,2$	[86]	$\text{SF}_6$	$0,32 \pm 0,15$	[98]
$\text{CF}_3\text{I}$	$1,4 \pm 0,2$	[87]	$\text{SF}_6$	$0,46 \pm 0,20$	[93]
$\text{CHCl}_2$	$0,0 \pm 0,3$	[85]	$\text{SO}_2$	$1,14 \pm 0,15$	[96]
$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$0,4 \pm 0,2$	[86]	$\text{SO}_3$	$1,70 \pm 0,45$	[96]
$\text{COS}$	$0,46 \pm 0,20$	[88]	$\text{SbF}_6$	$6,0$	[82]
$\text{CS}_2$	$1,0 \pm 0,2$	[88]	$\text{SeF}_6$	$2,9 \pm 0,2$	[93]
$\text{CS}_2$	$0,6 \pm 0,2$	[89]	$\text{SnCl}_3$	$3,7 \pm 0,5$	[90]
$\text{Cl}_2$	$2,4 \pm 0,2$	[84]	$\text{SnCl}_4$	$2,49 \pm 0,15$	[90]
$\text{FCl}$	$1,5 \pm 0,3$	[85]	$\text{TeF}_6$	$3,3 \pm 0,2$	[93]
$\text{GeCl}_3$	$>2,61$	[90]	$\text{TiCl}_4$	$2,88 \pm 0,15$	[90]
$\text{HNO}_3$	$0,57 \pm 0,45$	[91]	$\text{UF}_5$	$>1,9$	[94]
$\text{IrF}_3$	$>4,34$	[92]	$\text{UF}_5$	$4,0 \pm 0,4$	[99]
$\text{IrF}_6$	$\geq 5,1 \pm 0,5$	[93]	$\text{UF}_6$	$>4,3$	[94]
$\text{MoF}_5$	$\geq 3,3$	[94]	$\text{UF}_6$	$5,1$	[99]
$\text{MoF}_5$	$\geq 3,5$	[93]	$\text{WF}_5$	$1,25$	[400]
$\text{MoF}_5$	$>3,89$	[92]	$\text{WF}_5$	$\geq 1,8 \pm 0,3$	[93]
$\text{MoF}_6$	$\geq 4,5$	[94]	$\text{WF}_6$	$>4,5$	[92]
$\text{MoF}_6$	$\geq 5,1 \pm 0,5$	[93]	$\text{WF}_6$	$>4,9$	[94]
$\text{NO}_2$	$2,5$	[95]	$\text{WF}_6$	$3,7$	[99]
			$\text{WF}_6$	$5,1 \pm 0,5$	[93]

\* Оценка.

пучки щелочных металлов с требуемой энергией, которая регулируется с точностью  $\sim 0,1$  эВ. Ионизация щелочными металлами широко используется для решения задач определения сродства к электрону как органических [81], так и неорганических молекул. Метод интенсивно разрабатывался несколькими группами исследователей и за последние годы получены интересные сведения о величинах сродства к электрону (табл. 4).

## VI. РАВНОВЕСНЫЕ МЕТОДЫ

Сродство к электрону может быть найдено, если при заданной температуре  $T$  измерена константа равновесия реакции  $A^- \rightarrow A + e$ :

$$K_p = p_A p_e / p_{A^-}$$

где  $p_A$ ,  $p_e$  и  $p_{A^-}$  — парциальные давления молекул А, электронов и ионов  $A^-$  в системе, находящейся в состоянии термодинамического равновесия. Величина сродства, численно равная  $\Delta H_0^\circ$  теплоте рассматриваемой реакции при  $T=0$  К, рассчитывается по уравнению

$$E(A) = \Delta H_0^\circ = RT \ln K_p + \Delta \Phi^\circ$$

где  $\Phi^\circ = S_t^\circ - (H_t^\circ - H_0^\circ)/T$  — приведенная энергия Гиббса.

Для газообразных молекул и ионов величина  $\Phi^\circ$  вычисляется методами статистической термодинамики на основе молекулярных постоянных. К сожалению, для отрицательных ионов данные по электронным состояниям, а также по структурам и частотам колебаний крайне ограничены, а для многоатомных ионов практически отсутствуют. Поэтому приходится проводить расчет на основе оцененных молекулярных параметров, что приводит к снижению точности получаемых результатов, но в допустимых пределах, так как изменение энтропии реакции слабо зависит от погрешностей определения молекулярных параметров исходных и конечных продуктов.

В большинстве случаев ошибки в оценке изменения энтропии газофазовых реакций лежат в пределах 1—4 э.е., что приводит к погрешности в определении сродства к электрону  $\sim 0,05$ — $0,20$  эВ. Основные трудности, возникающие при использовании данного метода, связаны с поиском экспериментальных методик, позволяющих получать надежные величины констант равновесия. Необходимо сочетание различных методов, чтобы проводить совместно измерения парциальных давлений молекул, ионов и электронов. Требуется также проводить отбор нейтральных и заряженных частиц из одного и того же места, где существует локальное равновесие между ними. Проблема одновременного измерения отношения давлений отрицательных ионов и электронов была успешно решена с помощью прибора, получившего название магнетрона [101].

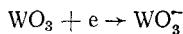
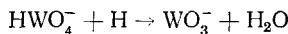
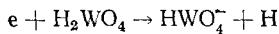
Методика, позволяющая исключить измерение концентрации электронов, осуществлена в методе поверхностной ионизации, где производится измерение интенсивностей двух ионных токов в зависимости от температуры поверхности ионизатора. В результате такого эксперимента определяется разность сродства к электрону двух атомов или молекул. Если одна из величин сродства известна, то легко находится другая. Метод поверхностной ионизации широко известен, и наиболее полное его изложение можно найти в работе [102]. Дальнейшее развитие техники поверхностной ионизации с целью определения сродства к электрону описано в [103]. Напыление вещества на поверхность ионизатора производится не с помощью молекулярного пучка (как общепринято), а с помощью пучка положительных ионов. Это позволяет строго контролировать чистоту поверхности и толщину напыляемого слоя. Положительные ионы нейтрализуются, а затем происходит захват электрона образовавшимися молекулами [103].

Наиболее существенные недостатки магнетронного метода и метода поверхностной ионизации обычно связывают с температурным и концентрационным градиентами между объемом газовой фазы и поверхностью раскаленной нити, а также с наличием локальных участков поверхности

с существенно различными работами выхода [104], что может приводить к неверным значениям сродства к электрону [1].

Более прямой путь определения сродства к электрону заключается в том, чтобы непосредственно измерять давления или концентрации ионов, электронов и молекул в объеме газа [64, 105, 106], пара [107, 108], пламени [109] или плазмы [110, 111]. Развитие экспериментальной техники с использованием пространственного дрейфа ионов в газе-носителе позволило исследовать ион-молекулярные реакции и определить константу скорости отрыва электрона в бимолекулярных реакциях, например, в реакции  $O_2^- + O_2 \rightarrow e + 2O_2$  [105] или  $NO^- + NO \rightarrow e + 2NO$  [106]. Одновременно были измерены константы скорости реакций захвата электрона при тройном соударении, т. е. в обратных реакциях. Знание констант прямой и обратной реакций позволило рассчитать константу равновесия и сродство к электрону молекул  $O_2$  [105] и  $NO$  [106]. Выше (в гл. III) был рассмотрен другой пример определения константы равновесия: путем измерения констант скоростей прямой и обратной реакций с помощью приборов ион-циклотронного резонанса. Измеренная величина константы равновесия позволила рассчитать сродство к электрону радикала  $OCN$  [64].

Цикл работ по исследованию ион-молекулярных равновесий в пламенах, состоящих из водорода, азота и кислорода, выполнен в [112–116]. Цель этих работ — исследование процессов захвата электронов различными добавками с предполагаемым высоким сродством к электрону. Вольфрам вводился в пламя в виде  $W(CO)_6$  или  $WF_6$ , хром — в виде  $Cr(NO_3)_3$  или  $Cr(CO)_6$ , рений — в виде водного раствора или  $ReF_6$ . Кроме того, в качестве доноров электронов вводились атомный калий или цезий. В ходе эксперимента определялись константы равновесия реакций с участием молекул, ионов и электронов



Определение концентрации отрицательных ионов и электронов проводилось с помощью масс-спектрометра и микроволнового резонатора; концентрация нейтральных участников реакций рассчитывалась на основании известных термодинамических функций, теплот образование и общей концентрации присадки, а именно: массы вводимого хрома, молибдена, вольфрама, рения. Найденные таким способом константы равновесия позволили провести расчет теплот соответствующих реакций и теплот образования ряда отрицательных ионов. Сродство к электрону определялось как разность теплот образования отрицательного иона и соответствующей нейтральной молекулы. Полученные данные приведены в табл. 5.

В последние годы предпринимаются попытки получать сведения о сродстве к электрону путем измерения электропроводности плазмы [110–111]. Метод основан на том, что образование молекул и радикалов с большим сродством к электрону приводит к существенному падению электропроводности плазмы. Модельные расчеты показывают, что такое снижение может достигать 10–40% в зависимости от типа и количества примесей; например, окислы железа, алюминия, фосфора приводят к образованию ионов  $FeO_2^-$ ,  $PO_2^-$ ,  $PO_3^-$ ,  $AlO_2^-$  [110]. В работе [111] измерялась электропроводность плазмы в зависимости от типа и количества присадок. Полученные результаты (табл. 5) показали, что некоторые гексафториды обладают высоким сродством к электрону ( $\sim 5$  эВ).

Первые попытки применить эффузионный метод для определения сродства к электрону были предприняты в 1971–1974 гг. [107, 108, 117].

Авторы исследовали равновесие между отрицательными ионами и нейтральными молекулами в ячейке Кнудсена. При этом для получения измеримых концентраций отрицательных ионов ячейка нагревалась до  $\sim 2000$  К. Исследуемые вещества находились при более низких температурах в отдельных камерах с регулируемой температурой. Путем нагрева исследуемые вещества подавались через соединительные каналы в

ТАБЛИЦА 5  
Значения сродства к электрону, определенные путем измерения  
констант равновесия ион-молекулярных реакций

Молекула	<i>E</i> , эВ	Ссылки	Молекула	<i>E</i> , эВ	Ссылки
BO	$\geq 2,49$	[109]	PO <sub>2</sub>	3,0	[110]
BO <sub>2</sub>	$4,07 \pm 0,21$	[109, 112]	PO <sub>3</sub>	3,5	[110]
CeF <sub>4</sub>	$3,6 \pm 0,3$	[124]	PtF <sub>4</sub>	$5,25 \pm 0,20$	[128]
CrO <sub>3</sub>	$2,38 \pm 0,52$	[109, 144]	PtF <sub>5</sub>	6,5	[128]
FeF <sub>3</sub>	$4,25 \pm 0,20$	[124]	PtF <sub>6</sub>	$8,0 \pm 0,3$	[126]
FeF <sub>4</sub>	$5,40 \pm 0,20$	[124]	ReO <sub>3</sub>	$2,85 \pm 0,55$	[109]
FeO <sub>2</sub>	2,85	[110]	ReO <sub>4</sub>	4,45	[115]
HCrO <sub>3</sub>	$4,04 \pm 0,52$	[109, 114]	UF <sub>5</sub>	$3,30 \pm 0,16$	[129]
HMnO <sub>4</sub>	4,25	[109, 176]	UF <sub>6</sub>	$4,89 \pm 0,25$	[129]
HWO <sub>4</sub>	4,15	[109, 113]	WF <sub>6</sub>	5,5	[111]
MnF <sub>2</sub>	$4,36 \pm 0,45$	[127]	WO <sub>3</sub>	$3,64 \pm 0,41$	[109, 113]
MnF <sub>3</sub>	$5,27 \pm 0,20$	[128]	WO <sub>3</sub>	3,6	[111]
MoO <sub>3</sub>	$2,58 \pm 0,41$	[109, 116]	MoF <sub>5</sub>	$3,63 \pm 0,20$	[72]
PO <sub>2</sub>	$3,68 \pm 0,41$	[115]	MoF <sub>6</sub>	$3,68 \pm 0,20$	[72]

камеру-смеситель, где происходила их частичная диссоциация на нейтральные и заряженные частицы. Производилась регистрация нейтральных частиц по стандартной схеме высокотемпературного масс-спектрального эксперимента. Регистрация отрицательных ионов, присутствующих в парах исследуемых соединений, проводилась также масс-спектрометрически, после «вытягивания» этих ионов электростатическим полем из эфузионной камеры.

Авторам удалось измерить константы равновесия ряда ион-молекулярных реакций с участием отрицательных ионов и определить сродство к электрону (эВ) следующих молекул и радикалов (эВ): AlF<sub>2</sub> (2,30), BF<sub>2</sub> (2,20) [117], BO (3,12), BO<sub>2</sub> (3,47) [107]; AlO (3,68); AlO<sub>2</sub> (4,11) [108]. Впоследствии оказалось, что не обязательно использовать перегрев пара и высокие температуры (2000—2500 К) для получения измеримых концентраций отрицательных ионов.

Отрицательные ионы были найдены в насыщенных парах целого ряда неорганических солей и бинарных систем на их основе уже при температурах 700—1200 К [118—122]. Это привело к быстрому развитию работ по исследованию ион-молекулярных равновесий и определению величин сродства к электрону и аниону F<sup>-</sup>. В работах [110—123] приведены экспериментальные доказательства существования ион-молекулярного равновесия в условиях реального эфузионного эксперимента и развиты методы определения активностей нейтральных компонентов, основанные на измерении парциальных давлений отрицательных ионов. Наиболее полное изложение методических вопросов содержится в [124], а также в [125], где рассмотрено влияние вытягивающего поля на процесс эфузии и работу выхода электрона с внутренней поверхности эфузионной камеры.

За последние два-три года с помощью эфузионного метода удалось измерить сродство к электрону и к аниону F<sup>-</sup> для целого ряда неорганических фторидов (табл. 5 и 6). Наиболее значительный результат — первое экспериментальное определение сродства к электрону гексафторида платины, наиболее высокого из всех известных значений [126].

## VII. РАСЧЕТ СРОДСТВА К ЭЛЕКТРОНУ ИЗ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ И ИЗ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ

Трудность прямого экспериментального определения сродства к электрону привели к сравнительно широкому развитию методов, которые позволяют дать оценку на основе измерения величин, косвенно связанных со сродством к электрону. Примером может служить расчет по термохимическому циклу Борна — Хабера, в который включены реакции с участием как заряженных, так и нейтральных частиц.

ТАБЛИЦА 6

**Теплоты  $\Delta H_{298}^0$  для газофазной  
реакции  $MF_n + F^- = MF_{n+1}^-$**

Молекула	$-\Delta H_{298}^0$ , эВ	Ссылки
AlF <sub>3</sub>	5,16 ± 0,10	[120, 123, 130]
BeF <sub>2</sub>	4,07 ± 0,19	[131]
CeF <sub>3</sub>	4,76 ± 0,09	[124]
FeF <sub>2</sub>	4,57 ± 0,11	[124, 132]
FeF <sub>3</sub>	4,55 ± 0,10	[124, 132]
HfF <sub>4</sub>	4,22 ± 0,09	[131]
KF	2,26 ± 0,06	[133]
LaF <sub>3</sub> *	4,94 ± 0,35	[122]
MnF <sub>2</sub>	4,45 ± 0,13	[124, 132]
MnF <sub>3</sub>	4,55 ± 0,13	[124, 132]
ScF <sub>3</sub>	5,05 ± 0,13	[133]
UF <sub>4</sub>	4,26 ± 0,09	[130]
UF <sub>4</sub>	4,83 ± 0,35*	[122]
ZrF <sub>4</sub>	4,23 ± 0,13	[124]

\* Рассчитано нами по данным [122].

ТАБЛИЦА 7

**Значения сродства к электрону,  
рассчитанные из термохимических и  
спектральных данных**

Молекула	$E$ , эВ	Ссылки
HO <sub>2</sub>	1,85 ± 0,12	[138]
IBr <sub>2</sub>	4,94	[139]
ICl <sub>2</sub>	5,35	[139]
ICl <sub>4</sub>	3,98	[139]
I <sub>3</sub>	5,27	[139]
IrF <sub>6</sub>	7,85 (6,8)*	[137]
MoF <sub>6</sub>	5,36 ± 0,06	[134]
MoF <sub>6</sub>	5,77 (4,8)*	[137]
ReF <sub>6</sub>	<6,33 (5,3)*	[137]
UF <sub>6</sub>	<5,81 (4,8)*	[137]
WF <sub>6</sub>	5,08 ± 0,05	[134]
WF <sub>6</sub>	4,63	[136]
WF <sub>6</sub>	4,51 (3,5)*	[137]

\* Рассчитано на основании спектров поглощения комплексов с учетом нового значения сродства к электрону WF<sub>6</sub>;  $E(WF_6) = 3,5$  эВ [62]; в остальных случаях — термохимический расчет.

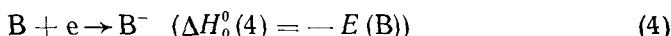
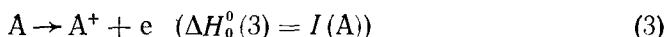
Для того чтобы выполнить оценку сродства к электрону по данному циклу, нужно провести экспериментальное определение теплоты ( $\Delta H_{0,i}^0(AB)$ ) образования кристаллического соединения AB из газообразных A и B и теоретически рассчитать энергию кристаллической решетки данного соединения (U). Энергия U равна теплоте реакции (1) ( $U = -\Delta H_0^0(1)$ ):



Теплота образования кристаллического соединения AB из газообразных A и B равна теплоте реакции (2)  $\Delta H_0^0(2)$ :



Реакции отрыва и присоединения электрона записываются в виде



где I(A) — энергия (потенциал) ионизации A, E(B) — сродство к электрону B. Энергия ионизации, как правило, известна из литературы, и сродство к электрону вычисляется как алгебраическая сумма теплот реакций (1), (2) и (3):

$$\Delta H_0^0(4) = \Delta H_0^0(2) - \Delta H_0^0(1) - \Delta H_0^0(3) \quad (3)$$

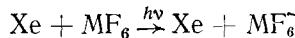
или

$$E(B) = I(A) - U - \Delta H_0^0(2)$$

В работах [134—136] выполнено определение теплот образования пентафторидов молибдена, вольфрама и их комплексных соединений MWF<sub>6</sub>, MMoF<sub>6</sub> (M=Li÷Cs); найдены параметры кристаллической ре-

шетки и на их основе рассчитана энергия образования кристаллов  $MWF_6$  и  $MMoF_6$  из ионов  $M^+$  и  $MoF_6^-$ ,  $WF_6^-$ . Полученные величины, а также известные теплоты образования пентафторидов, позволили провести расчет как сродства к электрону гексафторидов, так и сродства к аниону  $F^-$  пентафторидов. В более поздней работе [136] авторы уточнили расчет энергии кристаллической решетки и дали несколько иное значение сродства к электрону (см. табл. 7).

Первая попытка оценить сродство к электрону гексафторидов переходных металлов (W, Mo, U, Re, Ir) из спектров поглощения комплексов была предпринята в 1978 г. [137]. Авторы наблюдали новые частоты в спектре поглощения в видимой и близкой к ультрафиолетовой областях спектра кристаллов, образованных гексафторидами и ксеноном при температурах жидкого азота. Появление этих частот было приписано межмолекулярному переносу заряда между ксеноном и гексафторидом:



Теория переноса заряда в комплексах [13] приводит к выражению

$$h\nu = I(Xe) - E(MF_6) + G$$

где  $I(Xe)$  — потенциал ионизации донора ( $Xe$ ),  $E(MF_6)$  — сродство к электрону акцептора ( $MF_6$ ) и  $G$  — константа, которая определялась экспериментально с помощью стандарта (кристаллы  $XeWF_6$ ). Экспериментально была измерена величина  $h\nu$ , и расчет константы  $G$  проводился на основе полученного значения  $h\nu$  и литературных данных для потенциала ионизации ксенона и сродства к электрону гексафторида вольфрама. Значение  $G$  и проведенные измерения частот переноса заряда в ряде комплексов ксенона с гексафторидами позволили оценить сродство к электрону пяти гексафторидов (табл. 7). Напомним, что по последним данным [62] величина  $E(WF_6) = 3,5 \pm 0,1$ , в то время как авторы [137] использовали величину 4,5 эВ, поэтому все величины, полученные ими, следует уменьшить на  $\sim 1$  эВ.

### VIII. СОЕДИНЕНИЯ СО СРОДСТВОМ К ЭЛЕКТРОНУ БОЛЕЕ 3,0 эВ

Каждая из табл. 1—7 включает величины сродства к электрону, измеренные одним из экспериментальных методов. Сравнение этих данных позволяет сопоставить возможности различных подходов при решении задач, связанных с исследованием молекул с большим сродством к электрону.

Фотоотрыв занимает ведущее место среди существующих экспериментальных методов определения сродства к электрону и не имеет конкурентов с точки зрения точности получаемых результатов. В работах по фотоэлектронной спектроскопии отрицательных ионов указывается, как правило, точность 0,01—0,02 эВ, а в некоторых случаях, как, например, для атома углерода, точность равна 0,0003 эВ [16]. В работах по фотоотрыву, где фиксируется процент деструкции анионов, обычно указывается точность в интервале от 0,02 до 0,10 эВ. Несколько сложнее интерпретация полученных данных, так как необходимо учитывать различие в энергиях адиабатического и вертикального переходов. Фотоэлектронная спектроскопия отрицательных ионов позволяет определить наименьшую энергию фотона, при которой образуется свободный электрон. Эта энергия соответствует вертикальному переходу и превышает энергию адиабатического перехода, которая по определению равна сродству к электрону. Насколько серьезны эти различия, вероятно, выяснится при сравнении с результатами, полученными независимыми методами.

Интересные возможности открывает применение метода фотоэлектронной спектроскопии для определения энталпий образования газообразных соединений с высоким сродством к электрону. Данные соединения в газовой фазе легко образуют стабильные отрицательные ионы, и оказывается проще экспериментально определить энталпию образования

отрицательного иона, чем соответствующей нейтральной молекулы (радикала). Примеры многочисленны и в ряде случаев, как например, для  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{HfF}_4^-$  (табл. 6),  $\text{WF}_7^-$  [62],  $\text{UF}_7^-$  [63], энталпии образования отрицательных ионов надежно определены, а вопрос о существовании соответствующих нейтральных радикалов остается открытым. По-видимому, оценка энталпии образования таких радикалов может быть получена путем измерения энталпий образования соответствующих отрицательных ионов и энергии отрыва электрона.

Рассмотрим молекулу  $\text{CO}_3$  и ион  $\text{CO}_3^-$ . Для этого иона надежно определена энергия разрыва связи  $D(\text{O}_2\text{C}-\text{O}^-)$ , которая по последним данным составляет  $2,258 \pm 0,007$  эВ [29]. Сродство к электрону атома кислорода известно с еще более высокой точностью:  $E(\text{O}) = 1,462 \pm 0,003$  эВ [5]. Для нейтральной молекулы  $\text{CO}_3$  данные по энергии разрыва связи менее надежны:  $D(\text{O}_2\text{C}-\text{O}) = 0,46 \pm 0,17$  эВ [140]. Так как  $E(\text{CO}_3) = D(\text{CO}_2-\text{O}^-) + E(\text{O}) - D(\text{O}_2\text{C}-\text{O})$ , то получаем  $E(\text{CO}_3) = 3,26 \pm 0,17$  эВ. Прямое определение сродства к электрону методом фотоэлектронной спектроскопии отрицательных ионов позволит определить  $E(\text{CO}_3)$  с точностью до сотых долей электрон-вольта, а следовательно, обратным расчетом можно будет получить наиболее надежные данные для нейтральной молекулы  $D(\text{O}_2\text{C}-\text{O})$ . К сожалению, первая попытка окончилась неудачей [35]. Авторы указывают, что пучок ионов  $\text{CO}_3^-$  был недостаточно интенсивен, а также, что энергия фотонов была достаточно лишь для определения величин сродства, лежащих ниже 3,1 эВ.

Можно предполагать, что увеличение энергии фотонов приведет к желаемому результату и даст наиболее точное значение не только сродства к электрону, но и теплоты образования молекулы  $\text{CO}_3$ . К сожалению, до настоящего времени все результаты, полученные методом фототрыва, лежат в интервале 0–3 эВ (см. табл. 1). Принципиальных ограничений для перехода в область более высоких энергий нет, хотя, вероятно, он сопряжен с рядом технических трудностей. Дальнейшее развитие и применение метода фототрыва к исследованиям молекул с большим сродством к электрону может существенно расширить наши знания о термохимии не только отрицательных ионов, но и соответствующих молекул и радикалов.

Метод электронного удара занимает второе место по количеству определенных им значений сродства к электрону (см. табл. 2). Почти все результаты получены из измерения потенциалов появления отрицательных ионов при диссоциативном захвате электрона исследуемыми молекулами. Знакомство с табл. 2 показывает, что в большинстве случаев не указана точность получаемых величин, а иногда даны лишь предельные значения. В работе [90] содержится критика некоторых результатов, полученных методом электронного удара. Для определения сродства к электрону соединений высшей валентности метод диссоциативного захвата электрона пригоден лишь в тех случаях, когда ионизации подвергаются более сложные молекулы, как, например,  $\text{KMnF}_6$  или  $\text{KWF}_6$ . В этом случае, если при диссоциативном захвате электрона будут образовываться ионы  $\text{MF}_6^-$ , то можно определить величину сродства к электрону  $\text{MF}_6^-$ . К сожалению, такие данные пока отсутствуют, а предпринятая попытка получения иона  $\text{AlF}_4^-$  в процессе диссоциативного захвата электрона молекулами  $\text{NaAlF}_4$  оказалась безуспешной.

При исследовании ион-молекулярных реакций (гл. IV) лишь в десяти случаях были найдены величины сродства  $> 3$  эВ. Величина сродства вычислялась по пороговой энергии эндотермической ион-молекулярной реакции [59, 61], по двум пороговым энергиям экзотермических ион-молекулярных реакций [62] и, наконец, путем измерения скоростей прямой и обратной реакций [64], т. е. из величины константы равновесия. Последний случай может быть рассмотрен в гл. VI, посвященной равновесным методам. При исследовании ион-молекулярных реакций получено относительно небольшое количество данных по сродству к электрону, и указанная точность, как правило, колеблется в интервале 0,1–0,3 эВ (см. табл. 3).

Исследования ион-молекулярных реакций с участием отрицательных ионов до последнего времени были сравнительно немногочисленны. Ограничения связаны как с методами получения отрицательных ионов, так и с недостатком термохимических данных, в первую очередь по теплотам образования. По-видимому, положение заметно улучшится в ближайшие годы, так как быстро увеличивается число отрицательных ионов, которые могут быть получены в газовой фазе, с известными теплотами образования. Примером могут служить анионы (табл. 6), которые легко получаются при термическом нагреве комплексных солей типа  $MAlF_4$ , где  $M$  — щелочной металл [120]. Использование этих анионов при исследовании эндотермических ион-молекулярных реакций кажется весьма перспективным для получения термохимических данных по фторсодержащим соединениям.

В гл. V рассмотрен метод, в основе которого лежат процессы образования ионной пары при столкновении молекул с атомами щелочных металлов. Ионизация проводится при столкновении с атомами Cs, K и Na, и верхний предел величины сродства к электрону, который может быть измерен, составляет 5,14 эВ, т. е. равен потенциалу ионизации атома натрия; ограничения снизу практически не существует. За последние пять лет этим методом получено наибольшее количество данных, а именно 73 значения сродства, из которых 21 значение превышает 3,0 эВ. Метод интенсивно развивается несколькими группами авторов (см. табл. 4), и в работах указывается точность от 0,15 до 0,30 эВ. Имеется ряд количественных рассогласований между результатами, полученными немецкими и американскими учеными, например в случае  $WF_5$  [93, 100]. Обращается внимание на высокие значения энергии внутреннего возбуждения [141]. К сожалению, для большинства гексафторидов лишь указано, что величина сродства превышает 5,14 эВ, так как отрицательные ионы  $MF_6^-$  образуются уже при тепловых энергиях атомов натрия.

Определение термохимических величин по абсолютным значениям констант равновесия является одним из основных экспериментальных методов химической термодинамики. При исследовании равновесий с участием газовой фазы этот метод занимает ведущее положение и позволяет получать теплоты реакций с точностью  $\sim 4-12$  кДж/моль (0,05—0,15 эВ). Поэтому в последнее десятилетие происходит интенсивное развитие экспериментальных методик, позволяющих измерять константы ион-молекулярных равновесий с участием отрицательных ионов (см., например, работы по исследованию пламен [109], плазмы [110, 111] и процессов образования кластеров на отрицательных ионах [142, 143]).

Применение классического эффузионного метода к решению этих задач на первом этапе столкнулось с трудностями, связанными с большой величиной работы выхода электрона с внутренней поверхности эффузионной камеры Кнудсена и низкой концентрацией отрицательных ионов [144]. Однако для молекул с большим сродством к электрону, т. е. при  $E > 3$  эВ, данная проблема не столь существенна. Кроме того, оказалось возможным снижать работу выхода электрона с внутренней поверхности камеры Кнудсена при проведении эффузионных измерений [125]. Все это привело к тому, что сродство к электрону может быть измерено эффузионным методом в тех случаях, когда  $E > 3$  эВ, и вполне возможно, что граница может быть смешена в сторону более низких значений. Ограничения сверху здесь не существует, и чем выше величина сродства к электрону, тем легче получить измеримые концентрации отрицательных ионов в эффузионной камере.

В течение 1979—1981 гг. указанным методом были определены величины сродства к электрону для фторидов железа, марганца, платины, урана, церия и величины сродства к аниону  $F^-$  для ряда фторидов (см. табл. 6). Точность полученных величин лежит в интервале 0,1—0,3 эВ и во многих случаях лимитируется точностью определения теплоты образования соответствующих нейтральных соединений. Круг исследуемых объектов может быть легко расширен при переходе к другим галогенидам, оксигалогенидам, окислам и солям кислородсодержащих кислот.

В результате таких исследований могут быть получены не только величины сродства к электрону, но и сродство к различным анионам. Так, например, в работе [131] приведены величины сродства молекулы  $\text{BeF}_2$  к анионам  $\text{F}^-$ ,  $\text{BeF}_3^-$ ,  $\text{Be}_2\text{F}_5^-$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{BeAlF}_6^-$ . Здесь обнаруживается много общего с работами по образованию кластеров на отрицательных ионах, которые ведутся методом, получившим название масс-спектрометрия при высоких давлениях [142]: в [142] определены теплоты образования кластеров  $\text{A}(\text{SO}_2)_n$  на ионах  $\text{A}(\text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-)$ , где  $n=1 \div 4$ , а в [131] определены теплоты образования кластеров  $\text{F}^-(\text{BeF}_2)_n$ , где  $n=1, 2, 3$ .

Отметим, что эффузионная камера Кнудсена помимо своего прямого назначения (создание равновесных условий) может служить эффективным источником отрицательных ионов в таких методах, как фотоотрыв, фотоэлектронная спектроскопия и в других пороговых методах определения сродства к электрону. Эффузионная камера как источник ионов открывает наиболее простой путь для применения указанных методов к исследованию отрицательных ионов, играющих важную роль в высокотемпературных системах.

Методы, изложенные в гл. VII, занимают несколько особое положение, так как не могут быть отнесены к прямым экспериментальным методам определения сродства к электрону, а служат скорее для оценки этих величин. Поэтому результаты, представленные в табл. 7, носят качественный характер, а их появление обусловлено повышенным интересом к данному классу соединений, связанным с желанием выяснить, насколько реальны величины сродства к электрону, лежащие в интервале 4—8 эВ. К настоящему времени надежно установлены величины:

Молекула	$\text{WF}_6$	$\text{MoF}_6$	$\text{UF}_6$
$E, \text{ эВ}$	$3,5 \pm 0,1$ [62]	$3,7 \pm 0,2$ [100]	$3,6 \pm 0,2$ [72]
			$4,9 \pm 0,5$ [63]
		$4,89 \pm 0,25$ [129]	$\geqslant 5,14$ [99]

Сопоставление этих величин с данными табл. 7 дает расхождение, превышающее в ряде случаев один электрон-вольт. Наиболее серьезные рассогласования возникают с данными, полученными из спектров поглощения комплексов. При этом расхождения имеют место не только в абсолютных величинах (что может быть связано с выбором стандарта), но и в их разности. Так, например, разность  $E(\text{MoF}_6) - E(\text{WF}_6)$  по этим данным составляет 1,3 эВ, в то время как по результатам, полученным другими методами, она не превышает 0,1—0,3 эВ. Все это приводит к выводу, что данные табл. 7, могут служить лишь в качестве грубой оценки величины сродства к электрону с точностью  $\sim 1,5$  эВ.

Результаты экспериментальных исследований, представленные в табл. 1—7, дают сведения о величинах сродства к электрону неорганических молекул и позволяют наметить те классы соединений, для которых можно ожидать численные значения сродства более высокие, чем у атомов галогенов. Знакомство с табл. 5 показывает, что ряд кислородных соединений высшей валентности имеют величину сродства к электрону в интервале 3,5—4,3 эВ (радикалы  $\text{VO}_2$ ,  $\text{PO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{HWO}_4$ ,  $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{ReO}_4$ ). Еще более высокие значения (5,25—5,40 эВ) получены для тетрафторидов переходных металлов ( $\text{FeF}_4$ ,  $\text{MnF}_4$ ,  $\text{PtF}_4$ ). Выполненные для тетрафторида церия измерения привели к величине 3,6 эВ и позволяют предположить близкие величины для других тетрафторидов группы лантана. Еще более высокие значения найдены при исследовании гексафторидов.

Предсказание Бартлетта, сделанное в 1968 г. [145], нашло экспериментальное подтверждение — величины сродства к электрону гексафторидов второго и третьего рядов переходных металлов лежат выше 3,5 эВ, а у гексафторида платины — выше 6,8 эВ. По имеющимся в настоящее время данным,  $E(\text{PtF}_6) = 8,0 \pm 0,3$  эВ [126]. Для молекул  $\text{ReF}_6$  и  $\text{IrF}_6$  величина  $E > 5,14$  эВ, а для  $\text{WF}_6$  и  $\text{MoF}_6$  получены значения 3,5 [62], 3,7 [100], 3,6 эВ [72]. Поэтому высшие фториды и, вероятно, оксифториды второго и третьего рядов переходных металлов составляют тот класс химических соединений, который, по имеющимся на сегодняшний

день данным, обладает наиболее высоким сродством к электрону. Гексафторид урана имеет сродство  $\sim 5$  эВ, и, вероятно, близкие значения можно ожидать для гексафторидов трансурановых элементов. При переходе к другим галогенидам, а также оксигалогенидам, по всей вероятности, сохраняются высокие значения сродства в указанных классах соединений.

В табл. 6 представлены данные, позволяющие рассчитать энталпии образования отрицательных ионов  $\text{BeF}_3^-$ ,  $\text{AlF}_4^-$ ,  $\text{ScF}_4^-$ ,  $\text{LaF}_5^-$ ,  $\text{ZrF}_5^-$  и  $\text{HfF}_5^-$ . Аналогичные данные имеются для анионов  $\text{WF}_7^-$  [69] и  $\text{UF}_7^-$  [63]. Для радикала  $\text{UF}_7$  энергия присоединения седьмого атома фтора больше нуля [63], т. е. кривая потенциальной энергии системы частиц  $\text{UF}_6-\text{F}$  имеет минимум. Для радикалов  $\text{AlF}_4$ ,  $\text{ScF}_4$ ,  $\text{LaF}_4$ ,  $\text{ZrF}_5$ ,  $\text{HfF}_5$  и  $\text{WF}_7$  таких доказательств пока еще нет, и вполне возможно, что для некоторых из них минимум на кривой потенциальной энергии отсутствует. Энталпии образования этих радикалов неизвестны, и возможна лишь грубая оценка их сродства к электрону, которая приводит к величинам  $5\pm 8$  эВ [147, 148]. Имеются оценки, приводящие и к более высоким значениям сродства к электрону. Рекордсменом здесь является гексафторид золота, для которого предполагается значение 10 эВ [93]. Правда, прямые экспериментальные данные отсутствуют, а само соединение пока еще не синтезировано. Аналогичная ситуация встречается во многих случаях, когда можно ожидать высокое значение сродства к электрону. Примером могут служить гексафториды железа, кобальта, никеля, попытки синтеза которых пока еще не увенчались успехом.

Соединения с большим сродством к электрону являются наиболее сильными окислителями и оказывают заметное влияние на концентрацию свободных электронов в пламенах и плазме, и с их помощью существенно упрощается задача создания интенсивных пучков отрицательных ионов.

\* \* \*

\*

В период подготовки данной рукописи к печати были опубликованы новые работы, в которых содержатся сведения о сродстве к электрону и аниону  $\text{F}^-$ .

Фотоотрыв и фотоэлектронная спектроскопия позволили найти сродство к электрону следующих соединений:  $E(\text{CH}_2) = 1,055 \pm 0,015$  [148];  $3,374 \leq E(\text{C}_2) \leq 3,408$  [149];  $E(\text{HO}_2) = 1,19 \pm 0,01$  [150];  $E(\text{HS}) = 2,314 \pm 0,003$  эВ [151]. Наряду с указанными экспериментальными работами опубликован обзор под названием «Лазерная спектроскопия пучков отрицательных ионов» [152]. Методом электронного удара было найдено, что  $E(\text{OF}) \geq 2,2$ ;  $E(\text{NF}) \approx 0,5$ ;  $E(\text{ClO}_3) \geq 3,2$ ;  $E(\text{ClO}_2\text{F}) \geq 2,3$  эВ [153];  $E(\text{CCl}_2) = 2,5 \pm 0,3$ ;  $E(\text{CCl}_3) = 2,58 \pm 0,20$  эВ [154].

Исследование эндотермических ион-молекулярных реакций привело к определению величин сродства к электрону, к фтор-аниону  $E_{\text{F}}^-$ , а также к определению энергии отрыва кислород-аниона  $D(\text{MO}_n-\text{O}^-) \cdot E(\text{SF}_5) \geq 3,70 \pm 0,3$ ;  $E_{\text{F}}^-(\text{SF}_3) = 2,60 \pm 0,16$ ;  $E_{\text{F}}^-(\text{SF}_4) \geq 2,60 \pm 0,16$ ;  $E_{\text{F}}^-(\text{SF}_5) = 1,10 \pm 0,21$  [155];  $D(\text{N}-\text{O}^-) = 5,0 \pm 0,1$ ;  $E(\text{NO}) = 0,02 \pm 0,10$ ;  $D(\text{O}-\text{O}^-) = 4,1 \pm 0,1$ ;  $E(\text{O}_2) = 0,44 \pm 0,1$ ;  $D(\text{NO}-\text{O}^-) = 4,0 \pm 0,1$ ;  $E(\text{NO}_2) = 2,4 \pm 0,1$ ;  $D(\text{N}_2-\text{O}^-) = 0,43 \pm 0,1$ ;  $E(\text{N}_2\text{O}) = 0,22 \pm 0,1$ ;  $D(\text{CO}_2-\text{O}^-) = 2,0 \pm 0,1$ ;  $E(\text{CO}_3) = 3,1 \pm 0,2$  эВ [156].

Ионизация атомами калия была применена для получения отрицательных ионов  $\text{D}_2\text{S}^-$  и  $\text{H}_2\text{S}^-$ , и соответствующие величины сродства к электрону оказались отрицательными и равными  $E(\text{D}_2\text{S}) = -1,5 \pm 0,2$  и  $E(\text{H}_2\text{S}) = 1,6 \pm 0,2$  [157].

Измерение констант равновесия ион-молекулярных реакций позволило получить ряд дополнительных сведений о термохимических характеристиках отрицательных ионов. В работе [158] получены величины  $E(\text{UF}_5) = 3,78 \pm 0,40$  и  $E(\text{UF}_6) = 6,33 \pm 0,50$  эВ, а в [159]  $E(\text{RhF}_4) = 5,0 \pm 0,3$  эВ. Сродство к аниону  $\text{F}^-$  измерено для трифторида лантана  $E_{\text{F}}^-(\text{LaF}_3) = 4,42$  [160], трифторида ванадия  $E_{\text{F}}^-(\text{V}\text{F}_3) = 4,9 \pm 0,1$  [161], тетрафторида тория  $E_{\text{F}}^-(\text{ThF}_4) = 4,2 \pm 0,1$  [162], а также для оксифтори-

дов молибдена и вольфрама  $E_{F^-}(\text{MoO}_2\text{F}_2) = 4,08 \pm 0,17$  и  $E_{F^-}(\text{WO}_2\text{F}_2) = 4,30 \pm 0,17$  [163]. Подробное изложение результатов и методики определения сродства к электрону тетрафторида церия появилось в [164]. Результаты теоретических расчетов сродства к электрону некоторых гексафторидов можно найти в [165]. Полезно сравнить эти результаты с экспериментальными данными для гексафторидов молибдена [72] вольфрама [62] и платины [126]. Указанные экспериментальные и теоретические результаты получены с 1979 по 1981 год независимо друг от друга и в связи с этим особенно интересны для сопоставления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Meiss G. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1978.
2. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы. М.: Атомиздат, 1978.
3. Bartlett N., Johman D. H. J. Chem. Soc. (London), 1962, p. 5253.
4. Franklin J. J., Harland P. W. Ann. Rev. Phys. Chem., 1974, v. 25, p. 485.
5. Rosenstock H. M., Draxl K., Steiner B. W., Herron J. T. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1977 (Supplement), v. 6, p. 736.
6. Janousek B. K., Brauman J. I. Gas Phase Ion Chemistry. V. 2, New York — San Francisco — London: Acad. Press, 1979, p. 53.
7. Messey H. S. W. Adv. At. Mol. Phys., 1979, v. 15, p. 1.
8. Sugiyama T. Oyo Butsuri, 1980, v. 49, p. 52.
9. Johnstone R. A. W. Mass Spectrometr., 1979, v. 5, p. 1.
10. Compton R. N., Reinhardt P. W., Cooper C. D. J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2023.
11. Hay P. J., Wadt W. R., Kahl J. K., Raffenetti R. C., Phillips D. H. Ibid., 1979, v. 71, p. 1767.
12. Boring N., Wood J. H. Ibid., 1979, v. 71, p. 32.
13. Milliken R. S., Person W. B. Molecular Complexes, a Lecture and Reprint Volume. New York: Wiley, 1969; цит. по [137].
14. Berkowitz J. Photoabsorption, Photoionisation and Photoelectron Spectroscopy. New York — London: Acad. Press, 1979, p. 469.
15. Gorderman R. R., Lineberger W. C. Ann. Rev. Phys. Chem., 1979, v. 30, p. 347.
16. Feldmann D. Chem. Phys. Letters, 1977, v. 47, p. 338.
17. Engelking P. C., Lineberger W. C. J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 5054.
18. Janousek B. K., Braumann J. I., Simons J. Ibid., 1979, v. 71, p. 2058.
19. Smith G. F., Lee L. C., Moseley J. T. Ibid., 1979, v. 71, p. 4034.
20. Rackwitz R., Feldman D., Kaiser J. J., Heinicke E. Z. Naturforsch; 1977, B. 32A, S. 594.
21. Feldman D., Rackwitz R., Kaiser J. J., Heinicke E. Ibid., 1977, B. 32A, S. 600.
22. Engelking P. S., Ellison E. B., Lineberger W. C. J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 1826.
23. Janousek B. K., Brauman J. I. Ibid., 1980, v. 72, p. 694.
24. Kasdan A., Herbst E., Lineberger W. C. Chem. Phys. Letters, 1975, v. 31, p. 78.
25. Zittel F. F., Ellison G. B., O'Neil S. V., Herbst E., Lineberger W. C., Reinhardt W. P. J. Am. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 3731.
26. Ellison G. B., Engelking P. C., Lineberger W. C. Ibid., 1978, v. 100, p. 2556.
27. Janousek B. K., Zimmerman A. H., Reed K. J., Brauman J. I. Ibid., 1978, v. 100, p. 6142.
28. Hong S. F., Woo S. B., Helny N. M. Phys. Rev., 1977, v. 15A, p. 1563.
29. Hiller J. F., Nostal M. L. J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 4713.
30. Jones P. L., Mead R. D., Kohler B. E., Rosner S. D., Lineberger W. C. Ibid., 1980, v. 73, p. 4419.
31. Engelking P. C., Lineberger W. C. J. Am. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 5569.
32. Carlsten J. L., Peterson J. K., Lineberger W. C. Chem. Phys. Letters, 1976, v. 37, p. 5.
33. Engelking P. C., Lineberger W. C. J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 4323.
34. Smith G. P., Lee L., Cosby P. S. Ibid., 1979, v. 71, p. 4464.
35. Novick S. E., Engelking P. C., Jones P. L., Futrell J. H., Lineberger W. C. Ibid., 1979, v. 70, p. 2652.
36. Zittel F. F., Lineberger W. C. Ibid., 1976, v. 65, p. 1236.
37. Kasdan A., Herbst E., Lineberger W. C. Ibid., 1975, v. 62, p. 541.
38. Massey H. S. W. Endeavour, 1980, v. 4, p. 78.
39. DeCorpo J. J., Franklin J. L. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 1885.
40. Pabst R. E., Bennet S. L., Margrave J. L., Franklin J. L. Ibid., 1976, v. 65, p. 1550.
41. Sauers I., Christophorou J. G., Carter J. G. Ibid., 1979, v. 71, p. 3016.
42. Дудин А. В., Горохов Л. И., Балуев А. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2408.
43. Балуев А. В., Никитин З. К., Федорова Л. И., Россоловский В. Я. Там же, 1980, с. 487.
44. Балуев А. В., Никитин З. К., Федорова Л. И., Россоловский В. Я. Там же, 1980, с. 1963.
45. Wang J., Ling-Fai, Margrave J. L., Franklin J. L. J. Inorg. Chem., 1975, v. 37, p. 1107.
46. Pabst R. E., Margrave J. L., Franklin J. L. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1977, v. 25, p. 361.

47. Shevchenko V. E., Ilyin M. K., Nikitin O. T., Sidorov L. N., *Ibid.*, 1976, v. 21, p. 279.
48. Дудин А. В., Балуев А. В., Горохов Л. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1309.
49. Дудин А. В., Балуев А. В., Горохов Л. Н. Там же, 1979, с. 2172.
50. Bennet S. L., Margrave J. L., Franklin S. L. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, v. 37, p. 937.
51. Pabst R. E., Margrave J. L., Franklin J. L. *Adv. Mass Spectrom.*, 1978, v. 7B, p. 1217.
52. Bennet S. L., Wang J. Ling-Fai, Margrave J. L., Franklin J. L. *High Temp. Sci.*, 1975, v. 7, p. 142.
53. Pabst R. E., Perry D. L., Margrave J. L., Franklin J. L. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1977, v. 24, p. 323.
54. Flesch G. D., Svec H. J. *Inorg. Chem.*, 1975, v. 14, p. 1817.
55. De Wall R., Nuert H. Z. *Naturforsch.*, 1977, B. 32A, S. 1968.
56. Hildenbrand D. L. *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1977, v. 25, p. 121.
57. Chupka W. A., Berkowitz J., Gutman D. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 2724.
58. Berkowitz J., Chupka W. A., Gutman D. *Ibid.*, 1971, v. 55, p. 2733.
59. Refaei K. M. A., Franklin J. L. *Ibid.*, 1976, v. 64, p. 4810.
60. Tiernan T. O., Hughes B. M., Lifshitz C. *Ibid.*, 1971, v. 55, p. 5692.
61. Hopper D. G., Wahl A. C., Wu R. L. C., Tiernan O. *Ibid.*, 1976, v. 65, p. 5474.
62. George P. M., Beauchamp J. L. *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 36, p. 345.
63. Beauchamp J. L. *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 929.
64. Wight C. A., Beauchamp J. L. *J. Phys., Chem.*, 1976, v. 84, p. 250.
65. Howe I., Bowie J. H., Szulejko J. E., Beynon J. H. *Chem. Commun.*, 1979, v. 22, p. 983.
66. Vogt D., Drevo W., Mischa J. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1977, v. 24, p. 285.
67. Refaei K. M. A., Franklin J. L. *Ibid.*, 1976, v. 20, p. 19.
68. Dotan I., Davidson J. A., Streit G. E., Albritton D. L., Fehsenfeld F. C. *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 67, p. 2874.
69. Refaei K. M. A. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1976, v. 21, p. 21.
70. Refaei K. M. A., Franklin J. L. *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 1994.
71. De Vrengd C., Wijnaendts van Resandt R. W., Los J., Smith B. *Ibid.*, 1979, v. 42, p. 305.
72. Борицевский А. Я., Рудный Е. Б., Буцкий В. Д., Сидоров Л. Н. Материалы Все-союзн. симп. по химии неорганических фторидов. Новосибирск, 1981, с. 170.
73. Lifshitz C., Wu R. L. C., Tiernan T. O., Terwilliger D. T. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 247.
74. Lifshitz C., Tiernan T. O., Hughes B. M. *Ibid.*, 1980, v. 32, p. 789.
75. Sullivan S. A., Beauchamp J. L. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1978, v. 28, p. 69.
76. Streit G. E., Newton T. W. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 73, p. 3178.
77. Annis B. K., Stockdale J. A. D. *Chem. Phys. Letters*, 1980, v. 74, p. 365.
78. Wexler S., Parks E. K. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1979, v. 30, p. 179.
79. Parks E. K., Sheen S. H., Wexler S. J. *Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 190.
80. Sheen S. H., Dimoplon G., Parks E. K., Wexler S. *Ibid.*, 1978, v. 68, p. 4950.
81. Cooper C. D., Fray W. F., Compton R. N. *Ibid.*, 1978, v. 69, p. 2367.
82. Compton R. N., Reinhardt P. W. *Ibid.*, 1980, v. 72, p. 4655.
83. Rothe E. W., Mathur B. P., Reck G. P. *Inorg. Chem.*, 1980, v. 19, p. 829.
84. Dispert H., Lachman K. *Chem. Phys. Letters*, 1977, v. 47, p. 533—536.
85. Dispert H., Lachmann K. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1978, v. 28, p. 49.
86. Compton R. N., Reinhardt P. W., Cooper C. D. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 49.
87. Tang S. Y., Mathur B. P., Rothe E. W., Reck G. P. *Ibid.*, 1976, v. 64, p. 1270.
88. Compton R. N., Reinhardt P. W., Cooper C. D. *Ibid.*, 1975, v. 63, p. 3821.
89. Dispert H., Lachmann K. *Hahn-Meitner Inst. Kernforsch. Berlin HNI-B*, 1975, B. 198, S. 34; цит. по [6].
90. Mathur B. P., Rothe E. W., Reck G. P. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1979, v. 31, p. 77.
91. Mathur B. P., Rothe E. W., Tang S. Y., Mahajan K. *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 64, p. 1247.
92. Cooper C. D., Compton R. N., Reinhardt P. W. *Proc. IX Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions*. Seattle, 1975, v. 2, p. 922.
93. Compton R. N., Reinhardt P. W., Cooper C. D. *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 2023.
94. Mathur B. P., Rothe E. W., Reck G. P. *Ibid.*, 1977, v. 67, p. 377.
95. Dispert H., Lachmann K. *Hahn-Meitner Inst. Kernforsch. Berlin HNI-B*, 1975, B. 198, S. 32.
96. Rothe E. W., Tang S. Y., Reck G. P. *J. Chem. Phys.*, 1975, v. 62, p. 3829.
97. Mathur B. P., Rothe E. W., Tang S. Y., Reck G. P. *Ibid.*, 1976, v. 65, p. 565.
98. Hubers M. M., Los J. *Chem. Phys.*, 1975, v. 10, p. 235.
99. Compton R. N. *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66, p. 4478.
100. Dispert H., Lachmann K. *Chem. Phys. Letters*, 1971, v. 45, p. 311.
101. Page F. M., Good G. G. *Negative Ions and Magnetrom.* New York: Wiley, 1969.
102. Зандбера Э. Я., Ионов Н. И. *Поверхностная ионизация*. М.: Наука, 1969.
103. Blais J. C., Brunot A., Cottin M. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1976, v. 22, p. 71.
104. Kawano H. *Mass Spectroscopy (Japan)*, 1978, v. 26, p. 147.
105. Pack J. L., Pheleps A. V. *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 44, p. 1870.
106. Parkes E. A., Sugden T. M. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II*, 1972, v. 68, p. 600.
107. Srivastava R. D., Uy O. M., Farber M. *Trans. Faraday Soc.*, 1971, v. 67, p. 2941.

108. Srivastava R. D., Uy O. M., Farber M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 1972, v. 68, p. 1388.
109. Miller W. J. NBS Special Publ., 1979, № 561/1, p. 443.
110. Wormhoudt J. C., Kobb C. E. Ibid., 1979, № 561/1, p. 457.
111. Shui V. H., Singh P. I., Kivel B., Bressel E. R. AIAA J., 1979, v. 17, p. 1178.
112. Jensen D. E. Trans. Faraday Soc., 1969, v. 65, p. 2123.
113. Jensen D. E., Miller W. J. J. Chem., Phys., 1970, v. 53, p. 3287.
114. Miller W. J. Ibid., 1972, v. 57, p. 2354.
115. Gould B. K., Miller W. J. Ibid., 1974, v. 62, p. 644.
116. Jensen D. E., Miller W. J. XIII Symp. on Combustion. Pittsburg: The Combustion Institute, 1971, p. 363.
117. Srivastava R. D., Uy O. M., Farber M. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1974, p. 1033.
118. Dewing E. M. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 1260.
119. Ярым-Агаев Н. Л. Ж. неорган. химии, 1977, т. 22, с. 1443.
120. Никитин М. И., Скокан Е. В., Сорокин И. Д., Сидоров Л. Н. Докл. АН СССР, 1979, т. 247, с. 151.
121. Sidorova L. V., Gusarov A. V., Gorokhov L. N. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1981, v. 31, p. 367.
122. Gusarov A. V., Gorochov L. N., Pyatenko A. T., Sidorova I. V. Advances in Mass Spectrom., 1980, v. 8, p. 262.
123. Sidorov L. N., Nikitin M. I., Skokan E. V., Sorokin I. D. Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 1980, v. 35, p. 203.
124. Sidorov L. N., Sorokin I. D., Nikitin M. I., Skokan E. V. Ibid., 1981, v. 39, p. 311.
125. Sidorov L. N. Ibid., 1981, v. 38, p. 49.
126. Nikitin M. I., Sidorov L. N., Korobov M. V. Ibid., 1981, v. 37, p. 13.
127. Сидоров Л. Н., Губаревич В. Д. Коорд. химия, 1982, т. 8, с. 463.
128. Сидоров Л. Н., Никитин М. И., Коробов М. В. Докл. АН СССР, 1979, т. 248, с. 1387.
129. Sidorov L. N., Skokan E. V., Nikitin M. I., Sorokin I. D. Int. Mass Spectrom. Ion Phys., 1980, v. 35, p. 215.
130. Гусаров А. В., Пятенко А. Т., Горохов Л. Н. Теплофизика высоких температур, 1980, т. 18, с. 961.
131. Никитин М. И., Сорокин И. Д., Скокан Е. В., Сидоров Л. И. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 1337.
132. Sorokin I. D., Nikitin M. I., Sidorov L. N., Korobov M. V., Skokan E. V. VI Int. Conf. on Thermodynamics. Abstracts of Poster Papers. Mersburg, 1980, p. 164.
133. Никитин М. И., Сидоров Л. Н., Скокан Е. В., Сорокин И. Д. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1871.
134. Burgess J., Haigh I., Peacock R. D., Taylor P. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1974, p. 1064.
135. Burgess J., Haigh I., Peacock R. D., Taylor P. Ibid., 1974, v. 10, p. 1062.
136. Burgess J., Peacock R. D. J. Fluorine Chem., 1977, v. 10, p. 479.
137. Webb J. D., Bernstein E. R. J. Am. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 483.
138. Benson S. W., Nangia P. S. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 2843.
139. Finch A., Gates P. N., Peake S. J. J. Inorg. Nucl. Chem., 1977, v. 39, p. 2135.
140. Benson S. W. Thermochemical Kinetics. New York: Wiley, 1976.
141. Stockdale J. A. D., Warmack R. D., Compton R. N. Chem. Phys. Letters, 1979, v. 63, p. 621.
142. Keesel R. G., Lee N., Castleman A. W. J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 2195–2202.
143. Włodek S., Luczynski Z., Wincel H. Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys., 1980, v. 35, p. 39.
144. Chupka W. A. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 458.
145. Bartlett M. N. Angew. Chem., Int. Ed., 1968, v. 7, p. 433.
146. Сидоров Л. Н. Коорд. химия, 1977, т. 3, с. 1128.
147. Краснов К. С. Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 3027.
148. Engelking P. E., Corderman R. R., Wendkoski J. J., Ellison G. B., Neil S. V. O., Lineberger W. C. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 5460.
149. Benson S. W. Thermochemical Kinetics. New York: Wiley, 1976. v. 73, p. 4419.
150. Bierbaum V. M., Schmitt R., De Puy C. H., Mead R. D., Schulz P., Lineberger W. J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 103, p. 6262.
151. Janousek B. K., Brauman J. I. Phys. Rev. (A), 1981, v. 23, p. 1673.
152. Mead R. D., Schultz P. A., Feigler C. S., Lineberger W. C. LEEE Trans. Nucl. Sci., 1981, NS 28, p. 1194.
153. Балуев А. В., Волков В. М. III Всесоюзная конф. по масс-спектрометрии, Тезисы докл., Л., 1981, с. 111.
154. Scheunemann H. U., Illenberger E. Ber. Bunsenges Phys. Chem., 1980, B 84, S. 580.
155. Babcock L. M., Street G. E. J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 3864.
156. Tiernan T. O., Wu R. L. C. Advances in Mass Spectrometry, v. 74 London: Appl. Sci. Publ., 1978, p. 136.
157. Stockdale J. A. S., Reinhardt P. W. Chem. Phys. Letters, 1980, v. 71, p. 274.
158. Пятенко А. Т., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. Теплофизика высоких температур, 1980, т. 18, с. 1154.
159. Чилингаров Н. С., Коробов М. В., Рычкова И. Е., Бадтиев Э. Б. III Всесоюз. конф. по масс-спектрометрии, Тезисы докл., Л., 1981, с. 159.

160. Пятенко А. Т., Гусаров А. В., Горохов Л. Н. Термофизика высоких температур, 1981, т. 19, с. 329.
161. Иголкина Н. А., Скокан Е. В., Сорокин И. Д., Сидоров Л. Н. IV Всесоюзн. симп. по химии неорганических фторидов. Тезисы докл., Новосибирск, 1981, с. 168.
162. Сорокин И. Д., Скокан Е. В., Никитин М. И., Сидоров Л. Н. Там же, с. 162.
163. Борщевский А. Я., Рудный Е. Б. III Всесоюзн. конф. по масс-спектрометрии, 1981, Тезисы докл. Л., с. 158.
164. Badtiev E. B., Chilingarov N. S., Korobov M. V., Sidorov L. N., Sorokin I. D. High Temp. Sci., 1982, v. 15, N 1.
165. Bloor J. E., Sherrod R. E. J. Am. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 4333.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова,  
Химический факультет

---