

В. М. ДУКЕЛЬСКИЙ и Н. И. ИОНОВ

ОТРИЦАТЕЛЬНЫЕ ИОНЫ СЕЛЕНА, ТЕЛЛУРА, СУРЬМЫ И ВИСМУТА

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 16 X 1951)

На основании ряда химических данных можно полагать, что атомы селена, теллура, сурьмы и висмута обладают электронным сродством. Б. И. Болтакс наблюдал отрицательные ионы сурьмы Sb^- , Sb_2^- и Sb_3^- в дуговом разряде в парах этого металла. Свободные отрицательные ионы селена, теллура и висмута до сих пор не были известны. Нам удалось установить, что отрицательные ионы последних трех элементов действительно существуют. Кроме того, мы произвели исследование образования отрицательных ионов в парах сурьмы.

В поставленных нами опытах пучок медленных (0,3—100 эв) электронов направлялся на струю молекул исследуемого элемента, получавшуюся нагреванием вещества в вакууме. Плотность пара в струе соответствовала давлению 10^{-5} — 10^{-3} тор; плотность электронного пучка не превышала 10^{-4} а/см². В этих условиях ионы должны были возникать, главным образом, за счет однократного взаимодействия электронов с молекулами; вторичные процессы не могли играть заметной роли. Образовавшиеся в струе пара ионы попадали через узкую щель в вакуум, ускорялись до энергии 600—1000 эв и затем анализировались с помощью магнитного масс-спектрометра (¹). Производилось наблюдение спектра как отрицательных, так и положительных ионов. Отождествление линий в спектре отрицательных ионов происходило путем сравнения с соответственными линиями в положительном спектре. Разрешающая сила масс-анализатора была достаточной для полного разделения линий Sb^{121} и Sb^{123} .

Для исследованных четырех элементов были получены следующие результаты.

Селен. В спектре отрицательных ионов были наблюдаемы линии Se^- , Se_2^- , Se_3^- и Se_4^- ; в спектре положительных ионов — линия Se^+ и линии всех молекулярных ионов, начиная с Se_2^+ и кончая Se_8^+ . Наличие таких ионов находится в согласии с данными о составе паров селена вблизи точки плавления, полученными из измерений плотности пара (смесь молекул Se_2 , Se_6 и Se_8 (², ³)). Отрицательные ионы Se_2^- могут образоваться путем присоединения электрона к молекуле Se_2 ; ионы же Se^- , Se_3^- и Se_4^- , очевидно, появляются в результате распада неустойчивых молекулярных ионов более сложного состава.

Измерения зависимости выхода ионов от энергии электронов, падающих на струю молекул селена, показали, что вероятность образования всех наблюдаемых отрицательных ионов селена имеет наибольшую величину при малых энергиях электронов (< 1 эв) и быстро

падает с увеличением этой энергии. Относительная интенсивность отдельных линий в спектре (при энергии электронов 1 эв) была следующей: Se^- 30%, Se_2^- 46%, Se_3^- 21%, Se_4^- 3%.

Теллур. При исследовании паров теллура были найдены только атомные отрицательные ионы Te^- *. В спектре положительных ионов были наблюдаемы линии Te^+ , Te_2^+ , Te_3^+ и Te_5^+ (последние две — малой интенсивности). Пары теллура состоят (при не очень высоких температурах), главным образом, из молекул Te_2 (4); наличие ионов Te_3^+ и Te_5^+ указывает на присутствие в небольшой концентрации молекул с большим числом атомов. Появление отрицательных ионов Te^- следует приписать процессу: $\text{Te}_2 + e \rightarrow \text{Te} + \text{Te}^-$. Наибольший выход ионов Te^- наблюдался при самых малых энергиях электронов; отсюда следует, что электронное сродство атома теллура должно быть величиной того же порядка, что и энергия диссоциации молекулы Te_2 ($D(\text{Te}_2) = 2,3$ эв (5)).

Сурьма. Образование ионов сурьмы исследовано с большей тщательностью, чем для других элементов. В спектре отрицательных ионов были наблюдаемы линии Sb^- , Sb_2^- и Sb_3^- ; в спектрах положительных ионов — линии Sb^+ , Sb_2^+ , Sb_3^+ и Sb_4^+ . Измерения были произведены при различных плотностях пара сурьмы; относительная интенсивность отдельных линий в положительном и отрицательном спектрах не изменялась с давлением пара (в исследованном интервале давлений). Этим доказывалась первичное происхождение наблюдаемых ионов.

Интенсивность линии Sb_4^+ была одного порядка с интенсивностью линии Sb_2^+ (при энергии электронов 65 эв); этот факт свидетельствует о том, что в парах сурьмы могут присутствовать в значительном относительном количестве четырехатомные молекулы. Ионы Sb^- и Sb_3^- , очевидно, являются продуктами распада неустойчивых молекулярных ионов Sb_2^- и Sb_4^- . Ион Sb_2^- может образоваться также путем стабилизации возбужденного иона (Sb_2^-)*.

Для иона Sb^- удалось снять кривую, показывающую зависимость выхода ионов от энергии электронов. Эта кривая имеет вид, обычный для случая резонансного захвата электрона двухатомной молекулой: максимум выхода лежит при 0,4 эв. Если приписывать появление ионов Sb^- только процессу $\text{Sb}_2 + e \rightarrow \text{Sb} + \text{Sb}^-$, то из вида полученной кривой можно заключить, что энергия электронного сродства атома сурьмы должна быть не меньше 2 эв ($D(\text{Sb}_2) = 3,0 \pm 0,5$ эв (5)).

Зависимость выхода ионов Sb_2^- и Sb_3^- от энергии электронов также выражается кривыми с максимумами при нескольких десятых электрон-вольта и с быстрым падением при возрастании энергии. Относительная интенсивность отдельных линий в спектре отрицательных ионов сурьмы при энергии электронов 0,4 эв выражалась следующими числами: Sb^- 3%, Sb_2^- 57%, Sb_3^- 40%. Интенсивность всех трех линий отрицательных ионов сурьмы, вместе взятых (при энергии электронов 0,4 эв), составляла около 3% общей интенсивности всех линий в спектре положительных ионов (при энергии электронов 65 эв). Абсолютная величина тока от ионов Sb_2^- , попадавших в приемник масс-спектрометра, достигала 10^{-10} а и увеличением плотности пара сурьмы легко могла быть доведена до 10^{-9} а.

Висмут. При исследовании паров висмута были обнаружены два ода отрицательных ионов: Bi^- и Bi_2^- ** . В спектре положительных ионов, кроме линий Bi^+ и Bi_2^+ , присутствовали также две слабые линии

* В газовом разряде в парах теллура наблюдались также ионы Te_2^- .

** В газовом разряде в парах висмута наблюдались также ионы Bi_3^- и Bi_4^- .

Bi_3^+ и Bi_4^+ . Интенсивность пучка отрицательных ионов в случае висмута была много меньше, чем в случае сурьмы. Поэтому снять сколько-нибудь точно кривые зависимости выхода отрицательных ионов от энергии электронов не оказалось возможным. Удалось только установить существование резонансного максимума для выхода ионов Bi^- при энергии электронов ~ 1 эв. Вероятно, ион Bi^- образуется, подобно другим атомным отрицательным ионам, в результате процесса $\text{Bi}_2 + e \rightarrow \text{Bi} + \text{Bi}^-$; энергетический баланс этого процесса требует, чтобы энергия электронного сродства атома висмута была не меньше 0,7 эв ($D(\text{Bi}_2) = 1,7$ эв⁵).

Приведенные результаты пополняют новыми данными перечень атомов и молекул, способных образовывать свободные отрицательные ионы. Существование отрицательных ионов у атомов Se и Te, расположенных в периодической системе Д. И. Менделеева в одном столбце с O и S (для последних отрицательные ионы давно известны), не является неожиданностью. Обнаружение же значительного электронного сродства у атомов и молекул Sb и Bi и вытекающая отсюда возможность получения довольно интенсивных пучков отрицательных ионов этих элементов является ценным результатом. Заслуживает также быть отмеченной доказанная теперь возможность образования отрицательных ионов даже для такого тяжелого атома, как атом висмута.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
12 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. М. Дукельский, Э. Я. Занберг и Н. И. Ионов, ЖЭТФ, 20, в. 10, 878 (1950). ² L. E. Dodd, Journ. Am. Chem. Soc., 42, 1579 (1920). ³ K. Neumann и E. Lichtenberg, Zs. phys. Chem., A, 184, 89 (1939). ⁴ H. Biltz, *ibid.*, 19, 417 (1896). ⁵ А. Гейдон, Энергии диссоциации и спектры двухатомных молекул, 1949.