

08,10

Образование кластеров калия в электрическом поле на поверхности монокристалла вольфрама

© Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bernatskii@ms.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 мая 2025 г.

В окончательной редакции 1 августа 2025 г.

Принята к публикации 6 августа 2025 г.

Обнаружено образование одноатомных (K^+) и кластерных ионов калия (K_2^+ , K_3^+ , K_4^+ , K_5^+ , K_6^+) при полевой десорбции со сферической поверхности монокристалла вольфрама. Исследования проводились в полевом эмиссионном микроскопе, в котором предусмотрено измерение массы десорбируемых электрическим полем ионов с помощью времяпролетного масс-спектрометрического анализа. Напряженность электрического поля, необходимая для десорбции ионов калия, соответствовала расчетным значениям, полученным в модели сил изображения для полевой десорбции щелочных металлов. Для всех обнаруженных кластерных ионов калия имеется минимум на зависимости количества десорбируемых ионов от напряженности электрического поля. Для одноатомных ионов такой минимум не наблюдается. Обнаруженные закономерности объясняются смещением зон десорбции кластеров от центра образца к периферии с увеличением напряжения.

Ключевые слова: адсорбция, полевая десорбция, микроскопия, ионы, масс-спектрометрия.

DOI: 10.61011/FTT.2025.08.61332.142-25

1. Введение

Взаимодействие адсорбированных на поверхности твердого тела различных атомов представляет интерес для многих областей науки и техники, в частности, таких как гетерогенный катализ, рост кристаллов, нанотехнология, микроэлектроника. Для большинства адсорбатов наблюдается образование двумерных и трехмерных ассоциатов (островков, кластеров) на поверхности. Кластеры из атомов и молекул различных веществ находят широкое применение в различных нанотехнологиях [1,2]. В частности, в работе [1] собраны и обсуждаются последние инновации в области нанотехнологий для применения в энергетике. Отмечается, что изменение размера нанокластера открывает интересные возможности для разработки материалов с определенной функциональностью. В работе [2] рассматривается применение металлических нанокластеров в технологиях хранения и преобразования энергии (солнечных элементов, суперконденсаторов и батарей). Также в этой работе большое внимание уделяется применению масс-спектрометрических методов исследований для определения массы и механизма роста металлических нанокластеров.

Образование кластеров из щелочных металлов на поверхности металлов считается маловероятным из-за диполь-дипольного взаимодействия между атомами щелочных металлов, адсорбированных на металлической поверхности. Наиболее отчетливо это проявляется в области субмонослойных покрытий, когда потенциал ионизации адсорбированного атома меньше работы выхода поверхности [3,4]. Квантово-механические и

квазиклассические теории адсорбции [4–7] подтвердили преобладающую роль кулоновского диполь-дипольного отталкивания во взаимодействии атомов щелочных металлов, адсорбированных на металлической поверхности в вакууме при малых покрытиях.

В работе [8] было обнаружено образование кластерных ионов цезия (Cs_2^+ , Cs_3^+ , Cs_4^+ , Cs_5^+) в процессе полевой десорбции с наноструктурированной квазисферической поверхности монокристалла рения в области субмонослойных покрытий в условиях высокого вакуума. Для определения масс десорбируемых ионов использовался масс-спектрометрический анализ, основанный на измерении времени пролета ионов от образца до регистрирующей системы. Была изучена зависимость количества образующихся атомов от напряженности электрического поля. В связи с этим представляет интерес изучения образования кластеров других щелочных металлов на других подложках.

В настоящей работе исследуется образование ионных кластеров калия в электрическом поле на неоднородной по структуре и работе выхода сферической поверхности монокристалла вольфрама. Исследования проводились с помощью полевой эмиссионной и десорбционной микроскопии и времяпролетного масс-спектрометрического анализа десорбирующихся электрическим полем ионов [9–11]. Известно, что образование ионов щелочных металлов в процессе полевой десорбции требует сравнительно низких десорбирующих полей ($\sim 10^7$ V/cm) [12]. В модели сил изображения для полевой десорбции это объясняется малым потенциалом ионизации атомов щелочных металлов и

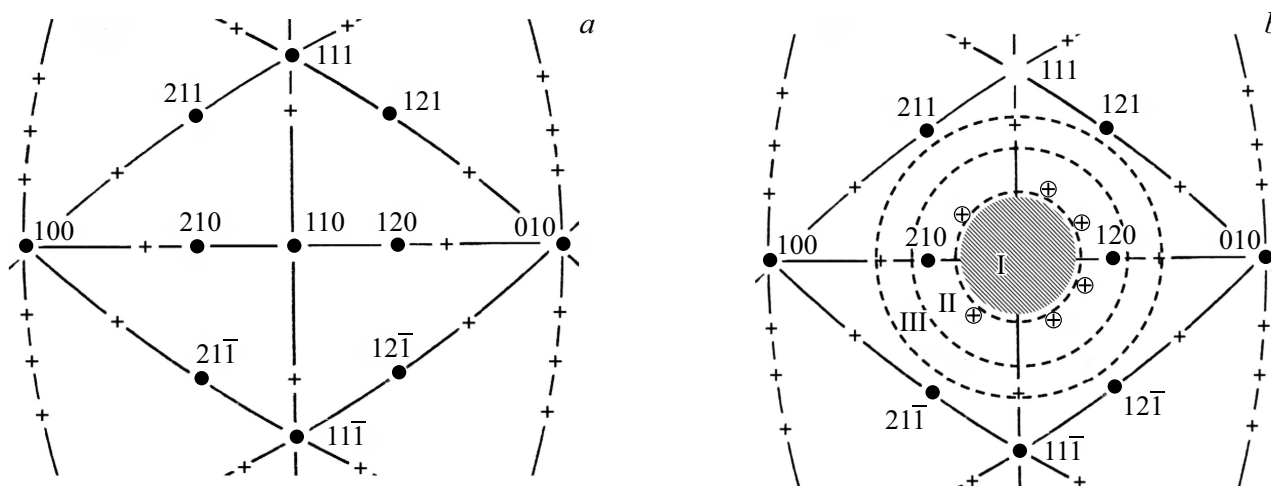


Рис. 1. Стандартная проекция для кубических кристаллов с центральной осью (110) (центральная часть).

слабой связью адсорбированных атомов с поверхностью металла [11].

Регистрация кластеров, изучение их состава, свойств и закономерностей образования осуществлялось с помощью полевой десорбции. Согласно модели сил изображения для полевой десорбции, образование кластерных ионов возможно, т.к. кластеры щелочных металлов имеют более низкие потенциалы ионизации по сравнению с атомами [13].

2. Методика эксперимента

Для проведения исследований использовался полевой электронный и полевой десорбционный микроскоп с времяпролетным масс-анализом десорбирующихся электрическим полем ионов [9]. Образец из вольфрама изготавливается в виде острия с радиусом закругления порядка $r_s \approx 500$ nm. Близкая по форме к полусфере вершина острия является монокристаллом. Поверхность монокристалла состоит из кристаллических плоскостей размером 1–100 nm и ступеней монокристаллической высоты.

Увеличенное изображение сферической поверхности вольфрамового образца образуется на люминесцентном экране за счет полевой эмиссии электронов (режим полевого электронного микроскопа) или полевой десорбции ионов адсорбата (режим полевого десорбционного микроскопа) с поверхности образца. Для регистрации слабых токов (электронных или ионных) с образца перед люминесцентным экраном располагалась сборка из двух микроканальных пластин (МКП, microchannel plate — МР) диаметром 56 mm. Расстояние от входной МКП до поверхности образца составляло $r = 18$ cm. Тогда коэффициент увеличения будет примерно равен отношению $r/r_s \approx 3.5 \cdot 10^5$ [14].

Образец изготавливался из вольфрамовой проволоки диаметром 0.1 mm, одним концом приваренной к вольфрамовой дужке. Другой конец вольфрамовой проволоки помещался в раствор для электрохимического травления. В результате электрохимического травления вольфрама образовывалось острие. Затем в высоком вакууме (давление $P \approx 5 \cdot 10^{-9}$ Torr) непосредственно в камере полевого эмиссионного микроскопа осуществляли отжиг образца при температуре $T = 2500$ K.

Во время отжига происходила очистка образца и формирование монокристаллической квазисферической вершины острия с радиусом закругления порядка 500 nm с плоскими низкоиндексными гранями кристалла вольфрама на поверхности. На рис. 1 приведена схема плоскостей в стандартной проекции для кристаллов с кубической решеткой с центральной осью (110) [15,16] и обозначением некоторых низкоиндексных граней, попадающих в зону регистрации полевого электронного микроскопа.

Образование монокристаллической вершины эмиттера сопровождалось появлением стандартного для кристаллов с кубической решеткой полевого электронного изображения вольфрама [14].

Путем измерения времени пролета (t) десорбированных ионов от поверхности образца до детектора, состоящего из двух МКП и люминесцентного экрана, можно было оценить массы десорбированных ионов. Для этого использовали формулу

$$t = r_0(2q\Sigma U/m)^{-1/2}, \quad (1)$$

где r_0 — расстояние от поверхности образца до детектора, q — заряд иона, $\Sigma U = U_0 + U_p$ — разность потенциалов между образцом и МКП, U_0 — величина постоянного напряжения поданного на образец, U_p — амплитуда импульсного напряжения, m — масса

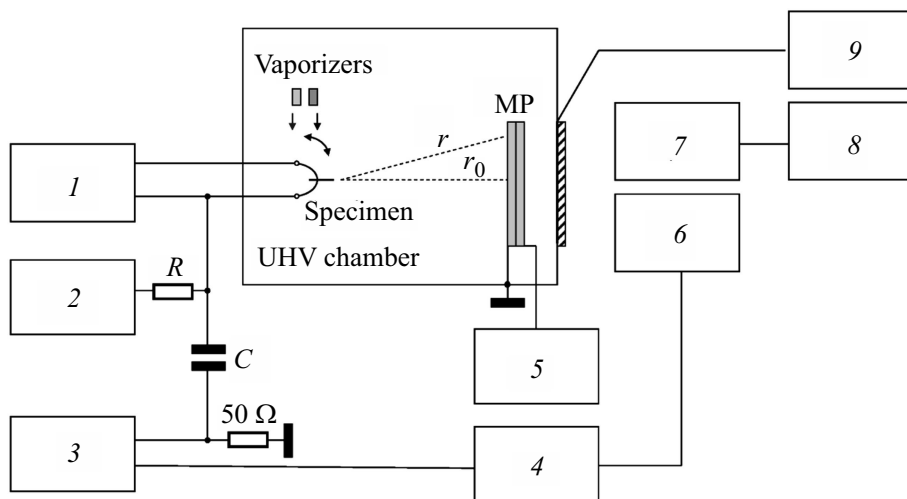


Рис. 2. Схема экспериментальной установки. 1 — блок нагрева образца, 2 — регулируемый высоковольтный источник постоянного напряжения, 3 — регулируемый генератор высоковольтных наносекундных импульсов, 4 — запоминающий осциллограф, 5 — регулируемый блок питания микроканальных пластин, 6 — фотоэлектронный умножитель, 7 — видеокамера, 8 — компьютер, 9 — регулируемый блок питания люминесцентного экрана.

регистрируемого иона [17]. Поскольку радиус полусферической поверхности образца (в виде острия) r_s (~ 500 nm) существенно меньше расстояния до МКП, можно считать, что всю энергию $q\Sigma U$ десорбированный ион набирает практически у поверхности образца.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.

Разность потенциалов ΣU между образцом и детектором создавалась с помощью постоянного регулируемого напряжения (0–30 kV) от источника 2 и импульсного напряжения от источника 3 через разделительную емкость C . Параметры импульса напряжения могли варьироваться по амплитуде (0–4 kV) и длительности (10–20 ns). С помощью изменения напряжения на МКП (0.6–2.5 kV) можно было регулировать коэффициент усиления в разных режимах, вплоть до регистрации единичных ионов.

Для полевой десорбции адсорбированного атома в виде однократно заряженного иона необходимо преодолеть энергетический барьер $Q(F)$, который в модели сил изображения определяется выражением [18]:

$$Q(F) = \Lambda(\vartheta) + I - \varphi(\theta) - e^{3/2} F^{1/2} + \Delta E_p(\theta), \quad (2)$$

где Λ — теплота десорбции атома, I — потенциал ионизации атома, φ — работа выхода поверхности, e — заряд электрона, F — напряженность приложенного электрического поля, θ — степень покрытия адсорбатом поверхности, ΔE_p — поляризационная поправка, равная $1/2(\alpha_a - \alpha_i)F^2$, где α_a — поляризуемость адсорбированного атома, α_i — поляризуемость десорбирующегося иона. Для адсорбированных атомов калия поляризуемость α_a мала и не превышает $5 \text{ \AA}^3$ [19], а для десорбированного иона калия α_i не превышает $1.2 \text{ \AA}^3$ [20]. Время τ ,

необходимое для полевой десорбции при термической активации, определяется уравнением Аррениуса

$$\tau = 1/\nu_0 \exp(Q/k_B T), \quad (3)$$

где ν_0 — вибрационная частота, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Из соотношений (2) и (3) можно написать выражение для оценки величины напряженности электрического поля F , необходимого для десорбции выбранного адсорбата:

$$e^{3/2} F^{1/2} = \Lambda + I - \varphi - k_B T \ln(\tau \nu_0). \quad (4)$$

Оценка величины температурной поправки $k_B T \ln(\tau \nu_0)$ при комнатной температуре $T = 300$ K лежит в пределах 0.5–0.78 eV в предположении $\nu_0 \approx 10^8 - 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [18].

При комнатной температуре образца за счет поверхностной диффузии адсорбированных атомов калия устанавливается миграционное равновесие атомов калия на неоднородной по структуре и работе выхода поверхности. Условие миграционного равновесия на поверхности означает, что концентрация адсорбата на разных участках поверхности образца может быть различной и будет зависеть от теплоты испарения адатома, Λ . Чем больше Λ , тем больше будет поверхностная концентрация адсорбата на данном участке поверхности [21]. Режим миграционного равновесия адсорбата на поверхности образца характеризуется тем, что при десорбции адатомов с поверхности происходит восстановление концентрации адсорбата на вершине образца вследствие диффузии адатомов в зону десорбции в неоднородном электрическом поле. Ввиду того, что образец представляет собой конус с квазисферической вершиной, электрическое поле на

его поверхности неоднородно, и наибольшая напряженность находится в области грани (110) (рис. 1).

Вследствие этого полевая десорбция адсорбата при достижении порогового значения начинается с этой области в виде лавинообразной вспышки (заштрихованная область на рис. 1, *b*). Это происходит из-за того, что при уменьшении концентрации атомов щелочных металлов на поверхности вследствие полевой десорбции растет работа выхода, уменьшается энергетический барьер $Q(F)$ и резко возрастает скорость десорбции, определяемая выражением (3). В результате центральная область образца лавинообразно освобождается от адсорбата. Вследствие диффузии адатомов калия в неоднородном электрическом поле на вершину (при условии миграционного равновесия адсорбата) они десорбируются на границе центральной области (рис. 1, *b*) т.е. там, где напряженность электрического поля имеет пороговое значение (зона I, рис. 1, *b*). При этом, если не менять напряжение на образце, процесс полевой десорбции может идти достаточно долго, вследствие диффузии адатомов с периферии образца. При увеличении напряжения на образце зона десорбции будет смещаться к периферии (зона II, зона III, рис. 1, *b*), и полевая десорбция может выйти за пределы регистрации.

Для измерения масс ионов калия, десорбирующихся в электрическом поле, к образцу прикладывается постоянное напряжение (по величине близкое к пороговому для десорбции значению) и импульс напряжения, стимулирующий десорбцию. Импульс напряжения от генератора 3 (рис. 2) поступает на образец и одновременно запускает развертку запоминающего осциллографа 4. Через время пролета t десорбированные ионы калия попадают на детектор, усиливаются в МКП, и на люминесцентном экране формируется световая вспышка, которая регистрируется фотоэлектронным умножителем 6, где формируется импульс напряжения, поступающий на запоминающий осциллограф. Измеряя время пролета ионов t на калиброванной развертке осциллографа, можно оценить массу десорбированных ионов. Вследствие того, что в полевом десорбционном микроскопе десорбируемые ионы движутся по радиальным траекториям с квазисферической поверхности образца, а детектор представляет собой плоскую поверхность МКП, то расстояния от образца до МКП для ионов, десорбирующихся с различных участков поверхности, будут разными (r_0 и r на рис. 2). Это будет вносить некоторую неопределенность в идентификации больших многоатомных кластеров ($N > 10$). В случае необходимости, эту неопределенность можно уменьшить, ограничивая область регистрации с помощью диафрагм.

3. Результаты и обсуждение

Для определения напряженности электрического поля F на исследуемой поверхности образца вычисляли фактор электрического поля β из экспериментально

полученных характеристик Фаулера–Нордгейма [15]. Величина β для полевого эмиттера, используемого в экспериментах, получилась равной $\beta = 5600 \text{ cm}^{-1}$. Напряженность электрического поля F определяли по формуле $F = \beta U$, где U — напряжение на образце. Напряжение на образце можно было повышать до 30 kV, что соответствовало максимальному значению F на поверхности образца $\sim 1.7 \cdot 10^8 \text{ V/cm}$. Для оценки степени покрытия θ поверхности образца калием снималась зависимость работы выхода ϕ от времени напыления калия. Эта зависимость, характерная для щелочных и щелочноземельных металлов, проходит через минимум в области оптимального покрытия. Работу выхода поверхности образца при напылении атомов щелочного металла можно определить по формуле

$$\phi = \phi_0 (U/U_0)^{2/3}, \quad (5)$$

где ϕ_0 — работа выхода поверхности чистого вольфрамового образца ($\phi_0 = 4.5 \text{ eV}$), U_0 — напряжение на чистом образце, U — напряжение на образце при адсорбции атомов калия, измеренные при одном и том же токе полевой электронной эмиссии с эмиттера [22].

Согласно выражению (4), величина десорбирующего поля имеет минимальное значение при большой работе выхода поверхности образца, что соответствует минимальным значениям покрытия поверхности калием (степень покрытия $\theta \approx 0.1$). Для теоретической оценки напряженности электрического поля, необходимой для десорбции при выбранном небольшом покрытии калием ($\theta \approx 0.1$), примем работу выхода поверхности вольфрамового образца $\phi = 4.5 \text{ eV}$, $\Lambda = 2.7 \text{ eV}$ [22].

На рис. 3 приведены примеры времяпролетных масс-спектров, полученных при полевой десорбции калия с вольфрама при комнатной температуре образца. На каждом спектре мог присутствовать один или несколько пиков. Масс-спектры были получены в диапазоне напряжений $\Sigma U = U_0 + U_p$ от 5 до 7 kV, что совпадает со значениями, полученными по формуле (4).

Обработка массивов спектров, полученных при разных напряжениях на образце для одноатомных ионов цезия [2] и калия, приведена на рис. 4. По оси абсцисс отложено суммарное напряжение $\Sigma U = U_0 + U_p$, приложенное к образцу, а по оси ординат показана частота появления пиков одноатомных ионов калия и цезия.

Подставляя значения ϕ , Λ , температурную поправку $\Delta E_T = 0.78 - 0.5 \text{ eV}$ и потенциал ионизации атома калия $I = 4.34 \text{ eV}$ в выражение (4), получим интервал напряженностей десорбирующего поля $F = 2.8 - 3.8 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$.

Как видно из приведенного графика, зависимости полевой десорбции калия на вольфраме и цезия на рении имеют одинаковый вид. Вначале пороговые значения напряженности электрического поля для десорбции достигаются в центральной области образца (область I, рис. 1, *b*). Происходит лавинообразная десорбция с этой

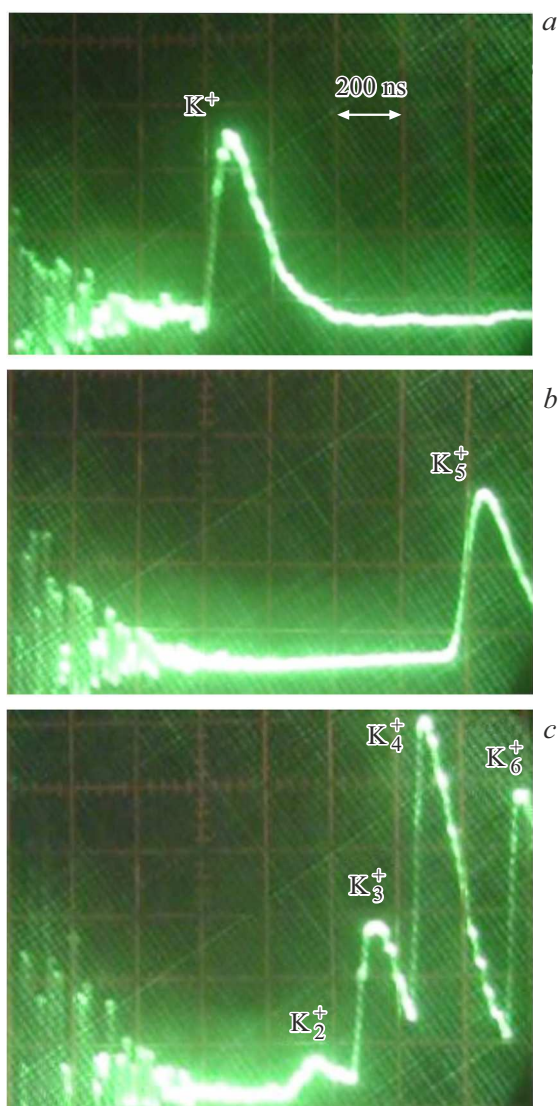


Рис. 3. Масс-спектры ионов калия. Спектры могли содержать *a)* одноатомные ионы, *b)* одиночные кластеры или *c)* несколько кластеров.

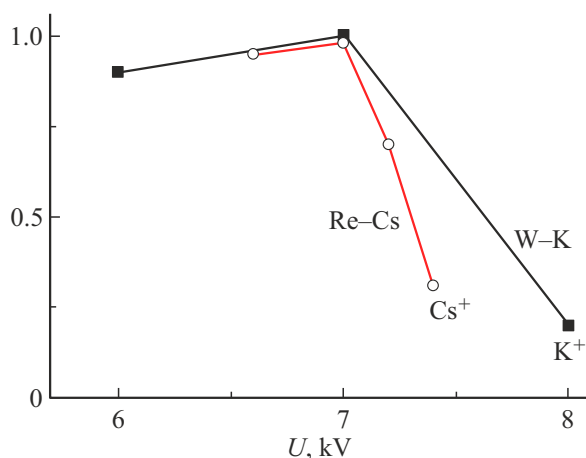


Рис. 4. Частота появления одноатомных ионов калия и цезия в спектрах в зависимости от напряжения на образце.

области, и далее она сохраняется с границы этой области за счет диффузии адатомов на вершину образца (острия) в неоднородном электрическом поле. При увеличении напряжения на образце граница десорбции смещается к периферии образца (области II и III, рис. 1, *b*). При некотором напряжении на образце наблюдается спад полевой десорбции, как для одноатомных ионов калия, так и для одноатомных ионов цезия. Это может быть обусловлено увеличением локального активационного барьера полевой десорбции $Q(F)$ на поверхности и выходом десорбции из области регистрации.

В условиях эксперимента давления паров калия много меньше 10^{-9} Torr, а значит, попадание атомов или кластеров калия из вакуума в область десорбции на поверхности во время десорбирующего импульса длительностью 10 ps практически невозможно. Поэтому все процессы образования кластерных ионов происходят на поверхности.

Для кластерных ионов цезия [2] и калия зависимости частоты появления пиков в масс-спектрах от напряжения на образце приведены на рис. 5 (*a* — для калия, *b* — для цезия). Из приведенных графиков видно, что в области регистрации десорбированных ионов с образца частота появления кластерного иона зависит не только от его массы, но и от зоны десорбции (локализации на поверхности) в зависимости от приложенного напряжения.

Разумно предположить, что одноатомные ионы образуются на тех участках поверхности, где достигается пороговое значение напряженности электрического поля для десорбции. В условиях миграционного равновесия адатомы калия располагаются везде на поверхности, и поэтому не следует ожидать сильной зависимости полевой десорбции одноатомных ионов от приложенного напряжения в области регистрации.

Для полевой десорбции кластеров пороговое значение напряженности электрического поля может быть даже меньше, чем для одноатомных ионов, вследствие меньших потенциалов ионизации кластеров. В частности, для калия это отражается в снижении десорбирующих напряжений на образце (рис. 5, *a*) по сравнению с одноатомными ионами. Но для калия наблюдается явная зависимость (минимум на графике) частоты появления многоатомных ионов от напряжения на образце в границах зоны регистрации. Для цезия она тоже проявляется, но слабее. По всей видимости, обнаруженная зависимость отражает тот факт, что помимо приложенного напряжения для полевой десорбции необходима достаточная концентрация многоатомных кластеров на поверхности. Поскольку при увеличении напряжения зона десорбции движется от центра к периферии, вполне вероятно, что изменение частоты появления пиков кластерных ионов свидетельствует об изменении их концентрации на поверхности.

Экспериментальное изучение структур адсорбированных атомов щелочных металлов на металлических поверхностях представлено в обзорной работе [23]. Проведенные исследования с помощью метода дифракции

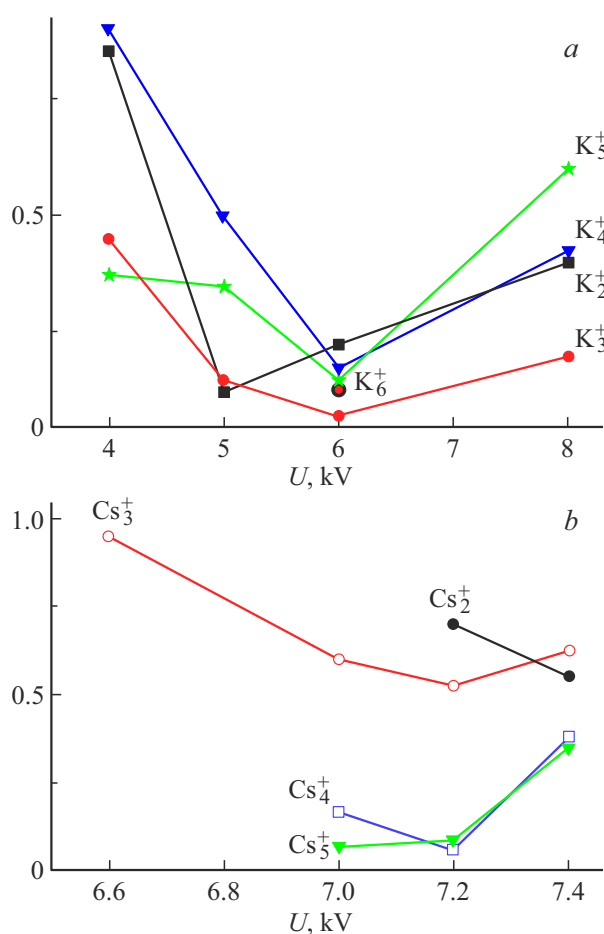


Рис. 5. Частота появления пиков кластерных ионов в масс-спектрах в зависимости от напряжения на образце: а) калия и б) цезия.

медленных электронов показали, что диполь-дипольное отталкивание является основным при межатомном взаимодействии для субмонослойных покрытий. Для бороздчатых граней в некоторых системах было обнаружено образование линейных цепочек, перпендикулярных направлению бороздок, что говорит о непрямом межатомном взаимодействии. Однако для адатомов калия такие структуры не наблюдались.

Возможно, на образование кластеров на сложной поверхности влияет наличие монокристаллических ступеней, а также наличие различных кристаллических плоскостей и диффузия адатомов в неоднородном электрическом поле.

4. Заключение

1. С помощью времяпролетного масс-спектрометрического анализа и полевой десорбционной микроскопии показано, что на квазисферической поверхности монокристалла вольфрама происходит образование кластеров калия.

2. Зарегистрированы одноатомные (K^+) и многоатомные ионы калия (K_2^+ , K_3^+ , K_4^+ , K_5^+ , K_6^+) при субмонослойном покрытии и напряженности электрического поля $\sim 10^7$ V/cm.

3. Обнаружена немонотонная зависимость количества образующихся ионных кластеров калия от напряженности электрического поля, что отражает различную эффективность образования кластеров при смене зон десорбции на поверхности.

4. Ионные кластеры калия образуются при меньшей напряженности электрического поля по сравнению с одноатомными ионами, что может быть связано с уменьшением потенциала ионизации кластеров.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания по теме FFUG-1024-0030.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Nano Tools and Devices for Enhanced Renewable Energy / Eds S. Devasahayam, C.M. Hussain. Elsevier, Amsterdam (2021). 598 p.
- [2] Luminescent Metal Nanoclusters. Synthesis, Characterization, and Applications / Eds S. Thomas, K. Joseph, S. Appukuttan, M.S. Mathew. Elsevier, Amsterdam (2022). 704 p.
- [3] Л.А. Большов, А.П. Напартович, А.Г. Наумовец, А.Г. Федорус. УФН **122**, 5, 125 (1977). [L.A. Bol'shov, A.P. Napartovich, A.G. Naumovets, A.G. Fedorus. Sov. Phys. Uspekhi **20**, 5, 432 (1977).]
- [4] A.G. Naumovets. Physica A **357**, 2, 189 (2005).
- [5] S.G. Davison, K.W. Sulston. Green-Function Theory of Chemisorption. Springer, Berlin (2006). 211 p.
- [6] С.Ю. Давыдов, А.А. Лебедев, О.В. Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем. Лань, СПб (2022). 192 с. ISBN 978-5-8114-1565-6
- [7] С.Ю. Давыдов, А.В. Зубов. ФТТ **62**, 8, 1302 (2020). [S.Yu. Davydov, A.V. Zubov. Phys. Solid State **62**, 8, 1469 (2020).]
- [8] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. ФТТ **66**, 7, 1208 (2024).
- [9] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Изв. РАН. Сер. физ. **73**, 5, 713 (2009). [D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov. Bull. RAS. Phys. **73**, 5, 673 (2009).]
- [10] Y. Suchorski. Field Ion and Field Desorption Microscopy: Principles and Applications. Springer-Verlag, Berlin (2015). 272 p.
- [11] Э.В. Мюллер, Т.Т. Цонг. Полевая ионная микроскопия, полевая ионизация и полевое испарение. Наука, М. (1980). 218 с. [E.W. Müller, T.T. Tson. Field Ion Microscopy, Field Ionization and Field Evaporation. Pergamon Press, Oxford, N.Y. (1973). 139 p.]
- [12] Д.П. Бернацкий, В.Г. Павлов. Письма в ЖТФ **44**, 4, 103 (2018). [D.P. Bernatskii, V.G. Pavlov. Tech. Phys. Lett. **44**, 2, 178 (2018).]

- [13] P.J. Foster, R.E. Leckenby, E.J. Robbins. J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **2**, 4, 478 (1969).
- [14] А.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. Эмиссионная электроника. Наука, М. (1966). 559 с.
- [15] Автоионная микроскопия / Под ред. Дж. Рена, С. Рангата. Мир, М. (1971). 270 с. [Field Ion Microscopy / Eds J.J. Hren, S. Rangathan. Plenum Press, N.Y. (1968).]
- [16] Э. Мюллер, Т. Цонь. Автоионная микроскопия. Металлургия, М. (1972). [E.W. Müller, T.T. Tsong. Field Ion Microscopy. Elsevier, N.Y. (1969).]
- [17] J.A. Panitz. Progress. Surf. Sci. **8**, 6, 219 (1978).
- [18] Э.В. Мюллер. УФН **77**, 7, 481 (1962). [E.W. Müller. Adv. Electron Phys. **13**, 83 (1960).]
- [19] Е.В. Клименко, А.Г. Наумов. ФТТ **13**, 1, 33 (1971).
- [20] A. Dalgarno. Adv. Phys. **11**, 44, 281 (1962).
- [21] В.Н. Шредник, Е.В. Снежко. ФТТ **6**, 11, 3409 (1964).
- [22] R. Schmidt, J. Gomer. J. Chem. Phys. **42**, 10, 3573 (1965).
- [23] О.М. Браун, В.К. Медведев. УФН **157**, 4, 631 (1989). [O.M. Braun, V.K. Medvedev. Sov. Phys. Uspekhi **32**, 4, 328 (1989).]

Редактор Е.В. Толстякова