

ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ АТОМНЫХ
СТОЛКНОВЕНИЯХ*Я. М. Фогель*

1. ВВЕДЕНИЕ

Со времени второго издания монографии Месси¹, посвященной отрицательным ионам, было выполнено значительное число экспериментальных и теоретических исследований, давших значительный вклад в эту область физики.

Повышенный интерес к отрицательным ионам, выявившийся в последние годы, объясняется тем, что элементарные процессы, приводящие к образованию и разрушению отрицательных ионов, играют значительную роль в астрофизике и физике высоких слоев атмосферы, в газовом разряде и радиационной химии, в масс-спектрометрии и технике ускорения заряженных частиц.

Отрицательные ионы образуются:

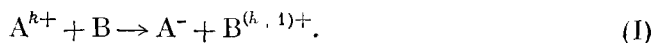
а) на поверхности твердого тела при взаимодействии с ней газа, молекулярных и ионных пучков (отрицательная поверхностная ионизация, вторичная отрицательная ионная эмиссия);

б) при соударениях медленных электронов с молекулами газов;

в) при соударениях ионов и атомов с молекулами газов.

Результаты изучения процессов а) и б) достаточно полно изложены в ряде монографий и обзорных статей²⁻⁵, поэтому в настоящей статье будут рассмотрены только процессы образования отрицательных ионов при соударениях тяжелых частиц, изучение которых началось совсем недавно.

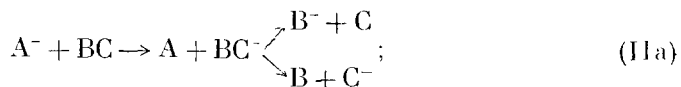
Процессы образования отрицательных ионов при атомных столкновениях можно подразделить на два класса. К первому классу относятся процессы образования быстрых отрицательных ионов, возникающих при прохождении быстрых положительных ионов или атомов через разреженный газ, в результате элементарных процессов захвата быстрой частицей одного или нескольких электронов из электронной оболочки молекулы газа. Процессы этого класса могут быть представлены схематической формулой



В этой формуле A^{k+} представляет собой быструю частицу, которая в зависимости от значения k может быть положительным ионом или нейтральным атомом ($0 < k < z_A$), а B представляет частицу газа. Естественно, что такие процессы могут иметь место только для частиц A , обладающих положительным электронным сродством.

Ко второму классу относятся процессы образования медленных отрицательных ионов. Такими процессами являются:

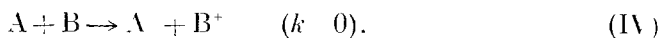
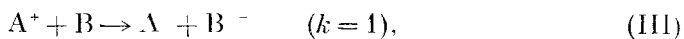
1) перезарядка отрицательных ионов с молекулами газов



2) диссоциация молекулы газа на положительный и отрицательный ионы ударом быстрой тяжелой частицы



Процессы второго класса, несмотря на их важность для радиационной химии, изучены еще слабо, поэтому настоящая статья главным образом будет посвящена процессам первого класса. Среди процессов этого класса, вплоть до настоящего времени, были изучены только два, а именно: захват двух электронов однозарядными положительными ионами (двухэлектронная перезарядка) и захват одного электрона нейтральными атомами. На основании формулы (I) эти процессы могут быть представлены следующим образом:



Как выяснится из дальнейшего изложения, эффективные сечения процессов (III) и (IV) меньше, чем эффективные сечения других процессов захвата электронов положительными ионами. В частности, они гораздо меньше сечений весьма подробно изученного процесса захвата одного электрона однозарядными положительными ионами (обычная или одноэлектронная перезарядка). В связи с этим возникает вопрос о том, какими соображениями можно оправдать изучение этих явлений, обладающих сравнительно небольшой вероятностью, и что может дать для физики атомных столкновений их изучение. Для ответа на этот вопрос необходимо кратко изложить современное состояние этой области атомной физики.

Одной из главных задач при изучении некоторого процесса атомного столкновения является вычисление или экспериментальное определение функции $\sigma(v)$, т. е. зависимости эффективного сечения процесса от относительной скорости сталкивающихся частиц. Теоретический расчет эффективных сечений неупругих процессов при столкновениях тяжелых частиц может быть проведен только в ограниченном числе случаев, а именно для частиц с небольшим числом электронов в оболочке. Даже в этих случаях расчет возможен либо при медленных столкновениях, когда $v \ll v_0$, либо при быстрых столкновениях, когда $v \gg v_0$ (v — относительная скорость сталкивающихся частиц, v_0 — скорость электронов в сталкивающихся частицах) (см. обзор⁶).

Вычисление эффективных сечений захвата электронов может быть сделано также в тех немногочисленных случаях, когда известны кривые потенциальной энергии для начального и конечного состояний сталкивающихся частиц. В этих случаях для расчета сечений используется метод, предложенный Л. Д. Ландау⁷⁻⁹. Во всех остальных случаях некоторые суждения о кривой $\sigma(v)$ могут быть сделаны, исходя из адиабатической гипотезы Месси¹⁰. Основные положения этой гипотезы связаны с величиной так называемого адиабатического параметра $\frac{a|\Delta E|}{hv}$ (постоянная a — расстояние, на котором действуют силы взаимодействия между

сталкивающимися частицами *), ΔE —дефект резонанса, т. е. изменение внутренней энергии частиц в результате процесса, h — постоянная Планка). Эти положения следующие:

1) в области малых скоростей (адиабатическая область), когда имеет место условие $\frac{a|\Delta E|}{h\nu} \gg 1$, эффективные сечения неупругих процессов очень малы и растут с увеличением скорости соответственно формуле

$$\sigma = \sigma_0 e^{-k \frac{a|\Delta E|}{h\nu}}; \quad (1)$$

2) максимальное значение эффективного сечения σ_{\max} достигается при скорости v_{\max} , удовлетворяющей условию

$$\frac{a|\Delta E|}{h\nu_{\max}} \cong 1. \quad (2)$$

После прохождения максимума эффективное сечение монотонно убывает с дальнейшим увеличением скорости, и, следовательно, с точки зрения адиабатической гипотезы кривая $\sigma(v)$ должна представлять собой простую кривую с одним максимумом.

Работами Хастеда и его сотрудников¹²⁻¹⁷ было показано, что адиабатическая гипотеза Месси полностью применима ко многим процессам захвата одного электрона однозарядными положительными ионами. В частности, было установлено, что кривые $\sigma_{10}(v)$ **) для многих пар ион—молекула имеют простой характер и положение максимума на них определяется адиабатическим критерием (2). В случаях одноэлектронной перезарядки в благородных газах величина a , входящая в критерий (2), мало изменяется при переходе от одной пары ион—молекула к другой и в среднем равна 8 Å. Ход сечения $\sigma_{10}(v)$ в адиабатической области соответствует формуле (1). Однако для некоторых пар ион—молекула имелось место явное несоответствие хода кривой $\sigma_{10}(v)$ с требованиями адиабатической гипотезы. Это несоответствие двоякого рода: 1) кривая $\sigma_{10}(v)$ имеет сложную структуру с двумя, а иногда даже с тремя максимумами; 2) в области малых скоростей эффективные сечения σ_{10} имеют аномально большие значения. Наличие нескольких максимумов на кривой $\sigma_{10}(v)$ в действительности не противоречит адиабатической гипотезе и объясняется тем, что в изучаемом процессе, помимо частиц, находящихся в основных состояниях, участвуют также и возбужденные частицы. Аномально большие сечения в области малых скоростей связаны с нарушением условия адиабатичности $\frac{a|\Delta E|}{h\nu} \gg 1$ в этой области. Такое нарушение, как показали Бэйтс и Месси¹⁸, может возникнуть в тех случаях, когда кривые потенциальной энергии начального и конечного состояний системы сталкивающихся частиц сближаются при некотором междудерном расстоянии R_m настолько, что минимальная разность потенциалов энергий $\Delta V(R_m)$ делается много меньше, чем ΔE . Характер потенциальных кривых зависит от природы сталкивающихся частиц, и поскольку в подавляющем большинстве случаев потенциальные кривые неизвестны, то вопрос о применимости адиабатической гипотезы к данному неупругому процессу может быть разрешен только с помощью эксперимента.

Из вышесказанного следует, что на современной стадии развития физики атомных столкновений, когда не существует теории, позволяющей

*) Другое истолкование величины a , входящей в адиабатический параметр, дано в работе¹¹.

**) σ_{ik} —эффективное сечение процесса, при котором частица с зарядом ie превращается в частицу с зарядом ke .

вычислять эффективные сечения различных процессов, очень важно накопление нового экспериментального материала, на основе которого будет возможно в дальнейшем создание такой теории. Еще очень трудно сказать, какие экспериментальные исследования окажутся наиболее полезными для создания будущей теории атомных столкновений, однако некоторые общие положения можно попытаться сформулировать.

Прежде всего желательно исследование возможно большего числа различных процессов атомных столкновений, так как сопоставление свойств различных процессов может оказаться весьма поучительным. Очень важно при этом выяснить применимость адиабатической гипотезы к изучаемому процессу. Объектом изучения должны быть как полные сечения процесса, так и дифференциальные сечения рассеяния. Большой интерес представляют потери энергии быстрой частицы, а также угловое и энергетическое распределение образующихся при столкновении медленных частиц. Желательно также, как нам кажется, изучение таких процессов, для которых форма кривой $\sigma(v)$ для изучаемого процесса не искажена наличием возбужденных частиц в начальном состоянии системы либо их возникновением в ее конечном состоянии. Следует также отметить, что для теории могут оказаться интересными процессы с малой величиной сечений, а также процессы, сопровождающиеся слабым рассеянием.

Можно указать на следующие особенности процессов (III) и (IV), оправдывающие интерес к их изучению.

- 1) Эти процессы ранее не изучались.
- 2) В случае процесса (III) для некоторых пар ион—молекула (H^+ в H_2 и He, ионы щелочных металлов от термоионного источника в H_2 и He) получаемая кривая $\sigma(v)$ не искажается участием частиц в возбужденном состоянии. Форма такой «чистой» кривой может представить для теории атомных столкновений значительный интерес.
- 3) Дефект резонанса процесса (III) в том случае, когда все участвующие в процессе частицы находятся в основных состояниях, вычисляется по формуле

$$\Delta E_0 = (S_A + V_A^I) - (V_B^I + V_B^{II}), \quad (3)$$

где S_A и V_A^I —электронное сродство и первый ионизационный потенциал частицы A, V_B^I и V_B^{II} —первый и второй ионизационные потенциалы частицы B. Из формулы (3) следует, что ΔE_0 всегда отрицательно (процесс эндотермический) и имеет большую величину, достигающую во многих случаях нескольких десятков эв. Большая величина ΔE_0 для процесса (III) делает мало вероятным сближение потенциальных кривых начального и конечного состояния системы при тех междядерных расстояниях, которые достигаются при энергиях порядка десятков кэв, а отсюда возникает возможность применения адиабатической гипотезы к процессу $A^+ \rightarrow A^-$. С другой стороны, большая величина ΔE_0 облегчает изучение адиабатической области, определяемой значением величины $\frac{a|\Delta E|}{hv}$, поскольку при больших значениях ΔE эта область соответствует большим скоростям частиц первичного пучка, чем, например, для одноэлектронной перезарядки, для которой ΔE в большинстве случаев невелико.

4) Процесс (IV) интересен тем, что в отличие от захвата электронов одно- и многозарядными положительными ионами в нем захват электрона происходит на уровень электронного сродства с малой энергией связи.

Следует также указать на то, что изучение процессов (III) и (IV) представляет также и практический интерес с точки зрения создания источника отрицательных ионов для электростатических ускорителей перезарядного

типа¹⁹. В этих источниках используется преобразование положительных ионов в отрицательные при прохождении пучка положительных ионов через вещество, причем весьма существенную роль играют процессы (III) и (IV).

В настоящей статье дается описание аппаратуры и методики, применяемых для измерения эффективных сечений образования отрицательных ионов при атомных столкновениях, обсуждаются результаты измерений эффективных сечений процессов (III) и (IV) и рассматриваются следующие вопросы:

а) зависимость формы кривой $\sigma(v)$ от природы пары сталкивающихся частиц;

б) интерпретация формы кривой $\sigma(v)$ на основании адиабатического критерия Месси с учетом участия в процессе возбужденных частиц;

в) ход кривой $\sigma(v)$ в области малых скоростей $\left(\frac{a|\Delta E|}{h\nu} \gg 1\right)$;

г) ход кривой $\sigma(v)$ в области $v > v_{\max}$;

д) зависимость сечения в максимуме от различных факторов;

е) сопоставление сечений различных процессов захвата электронов.

В заключение статьи приводятся некоторые данные по образованию медленных отрицательных ионов при атомных столкновениях.

II. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИИ

Для измерения сечений σ_{1-1} и σ_{0-1} процессов (III) и (IV) неприменимы широко использовавшиеся ранее (и в настоящее время) методы Вина²⁰ ослабления пучка и собирания медленных ионов на измерительный электрод, подробно разобранные в обзорной статье Аллисона²¹. В этом легко убедиться на примере наиболее простых процессов $H^+ \rightarrow H^-$ и $H^0 \rightarrow H^-$. Пучок, образующийся при прохождении частиц H^+ и H^0 через вещество, представляет собой трехкомпонентную систему, содержащую водородные частицы в трех зарядных состояниях (H^+ , H^0 , H^-), а метод Вина пригоден только для определения сечений σ_{1-1} и σ_{0-1} двухкомпонентной системы H^+ и H^0 . Метод ослабления пучка дает для пучка H^+ сумму сечений $\sigma_{10} + \sigma_{1-1}$, а для пучка H^0 — сумму сечений $\sigma_{01} + \sigma_{0-1}$. Метод собирания медленных ионов на измерительный электрод в сочетании с масс-спектральным анализом состава медленных ионов дает сумму сечений $\sigma_{1-1} + \sigma_{0-1}^1$ (σ_{0-1}^1 — сечение ионизации с отщеплением двух электронов от молекулы газа мишени).

Измерение сечений σ_{1-1} и σ_{0-1} производилось с помощью масс-спектрометрического метода, который был впервые применен Корсунским и со-трудниками²² для измерения сечений потери электронов ионами Li^+ и Na^+ , а затем одновременно и независимо разрабатывался Я. М. Фогелем с со-трудниками²³⁻²⁸ и В. М. Дукельским и Н. В. Федоренко^{29,30}.

Сущность масс-спектрометрического метода проще всего иллюстрировать примером трехкомпонентной системы, которая возникает при прохождении протонов через вещество. Состав пучка, образовавшегося в результате прохождения протонов через вещество, описывается дифференциальными уравнениями:

$$\frac{dN^+}{d(nx)} = -(\sigma_{10} + \sigma_{1-1})N^+ + \sigma_{01}N^0 + \sigma_{-11}N^-, \quad (4a)$$

$$\frac{dN^0}{d(nx)} = \sigma_{10}N^+ - (\sigma_{01} + \sigma_{0-1})N^0 + \sigma_{10}N^-, \quad (4б)$$

$$\frac{dN^-}{d(nx)} = \sigma_{1-1}N^+ + \sigma_{0-1}N^0 - (\sigma_{-11} + \sigma_{-10})N^-, \quad (4в)$$

где N^+ , N^0 , N^- — количество протонов, нейтральных атомов водорода и отрицательных ионов водорода в пучке; n — число атомов газа мишени в 1 см^3 , X — длина пути в газе.

Из уравнения (4в) при использовании начальных условий $nX=0$, $N^+=N_0^+$, $N^0=0$, $N^-=0$ легко получается следующая формула для определения эффективного сечения захвата протоном двух электронов:

$$\sigma_{1-1} = 1,08 \cdot 10^{-19} \left(\frac{T}{L} \right) \left[\frac{d \left(\frac{I^-}{I_0^+} \right)}{dp} \right]_{p=0}, \quad (5)$$

где L — эффективная длина камеры столкновений, T — температура и давление газа в камере столкновений, I^- — ток отрицательных ионов водорода в прошедшем пучке, I_0^+ — ток пучка протонов, поступающих в камеру столкновений.

Метод измерения сечения σ_{1-1} , вытекающего из формулы (5), заключается в том, что изучается зависимость отношения $\frac{I^-}{I_0^+}$ от давления газа p в камере столкновений. По линейному участку этой зависимости, наличие которого обуславливается образованием отрицательных ионов при однократных столкновениях протонов с молекулами газа, определяется стоящая в (5) производная, и затем по формуле (5) вычисляется искомое сечение.

В некоторых случаях, для того чтобы удовлетворить условию однократности столкновений, необходимо изучить зависимость от давления газа при очень низких давлениях. Однако сечение σ_{1-1} может быть определено также и в том случае, когда условие однократности столкновений не удовлетворено. Для этого надо воспользоваться решениями дифференциальных уравнений (4), имеющими следующий вид:

$$\left. \begin{aligned} N^+ &= a_0 + a_1 e^{-r_1 nx} + a_2 e^{-r_2 nx}, \\ N^0 &= b_0 + b_1 e^{-r_1 nx} + b_2 e^{-r_2 nx}, \\ N^- &= c_0 + c_1 e^{-r_1 nx} + c_2 e^{-r_2 nx}, \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

где величины r_1 , r_2 , a_0 , a_1 , a_2 и т. д. — функции шести сечений, входящих в дифференциальные уравнения (4). При достаточно малых значениях $r_1 nx$ и $r_2 nx$ выражения (6) для N^+ и N^- могут быть разложены в ряд. Поделив N^- на N^+ и пренебрегая степенями nx выше второй, мы получаем:

$$\frac{I^-}{I^+} = \sigma_{1-1} nx + \frac{1}{2} (\sigma_{10} \sigma_{0-1} + \sigma_{1-1} \sigma_{10} + \sigma_{1-1}^2 - \sigma_{1-1} \sigma_{-10} - \sigma_{1-1} \sigma_{-11}) (nx)^2. \quad (7)$$

Таким образом, в области давлений газа в камере столкновений, когда, с одной стороны, уже начинают сказываться многократные столкновения частиц пучка с молекулами газа, а с другой, эти давления еще не очень велики, зависимость отношения $\frac{I^-}{I^+}$ от давления выражается формулой

$$\frac{I^-}{I^+} = \gamma p + \delta p^2, \quad (8)$$

где

$$\gamma = \sigma_{1-1} \frac{L}{kT}, \quad \delta = \frac{1}{2} (\sigma_{10} \sigma_{0-1} + \sigma_{1-1} \sigma_{10} + \sigma_{1-1}^2 - \sigma_{1-1} \sigma_{-10} - \sigma_{1-1} \sigma_{-11}) (nx)^2. \quad (9)$$

Обработав экспериментальные данные по методу наименьших квадратов, можно определить коэффициент γ при линейном члене в формуле (8) и, следовательно, вычислить сечение σ_{1-1} .

Отбор точек, удовлетворяющих формуле (8), можно сделать, построив зависимость выражения $\frac{I^-/I^+}{p}$ от p . Легко видеть, что точки, лежащие на прямолинейной части этой зависимости, будут удовлетворять формуле (8).

Наличие или отсутствие линейного участка зависимости $\frac{I^-}{I^+} = f(p)$ в исследованной области давлений определяется величиной выражения $\frac{\delta}{\gamma} p$. Если во всей исследованной области давлений условие $\frac{\delta}{\gamma} p \ll 1$ не удовлетворяется, то линейный участок отсутствует. При выполнении этого условия в исследованной области давлений будет иметь место линейная зависимость I^-/I^+ от p .

Для однозарядных ионов, более сложных, чем протон, метод определения сечения σ_{1-1} остается тем же самым. Разница заключается только в том, что прошедший через газ пучок перестает быть трехкомпонентной системой, так как в этом пучке могут содержаться, кроме однозарядных положительных ионов, нейтральных атомов и отрицательных ионов, также двухзарядные, трехзарядные и т. д. ионы, возникшие благодаря процессам потери электронов при столкновениях частиц первичного пучка с молекулами газа. В этом случае увеличивается как число членов в каждом уравнении системы (4), так и число самих уравнений, равное числу зарядных состояний в прошедшем через вещество пучке. Однако формула (5) для вычисления сечения σ_{1-1} и выражение (8) для отношения I^-/I^+ остаются в силе с тем только различием, что коэффициент δ в формуле (8) будет функцией большего числа сечений.

Большим преимуществом масс-спектрометрического метода является то, что он пригоден для измерения сечений σ_{ik} любых процессов, при которых частица первичного пучка с зарядом ie превращается в частицу с зарядом ke . Это обстоятельство позволяет определять сечения σ_{1-1} и σ_{01} на одной и той же установке. Разница в условиях эксперимента при определении этих сечений заключается в том, что для определения сечения σ_{0-1} в камеру столкновений входит пучок нейтральных атомов, а в прошедшем пучке определяется зависимость отношения $\frac{N^-}{N^0}$ от давления в камере столкновений.

Как вытекает из предыдущего рассмотрения масс-спектроскопического метода, экспериментальная установка, позволяющая производить этим методом измерения эффективных сечений процессов, сопровождающихся изменением зарядного состояния быстрых частиц, должна состоять из следующих основных узлов: 1) системы, создающей моноэнергетический и однородный по составу пучок первичных частиц, направляемых в камеру столкновений, 2) камеры столкновений, представляющей собою проточную газовую мишень с толщиной nx , которую можно изменять и измерять с достаточной точностью, и 3) системы, производящей разделение пучка, вышедшего из камеры столкновений, на компоненты с различными зарядными состояниями и обеспечивающей измерение интенсивности каждой компоненты.

Схема установки, примененной для измерения сечений σ_{1-1} и σ_{0-1} , приведена на рис. 1. Пучок однозарядных положительных ионов создавался пистолетом, состоявшим из высокочастотного ионного источника 1, трехэлектродной линзы 2 и ускорительной трубки 3. С помощью плоского шлифа и электростатического корректора 4 можно было смещать и поворачивать ионный пучок. Магнитный масс-монокроматор 5 выделял из ионного пучка моноэнергетическую и однородную по величине $\frac{m}{e}$ компоненту и направлял ее в камеру паро-ртутной мишени 6. Паро-ртутная мишень

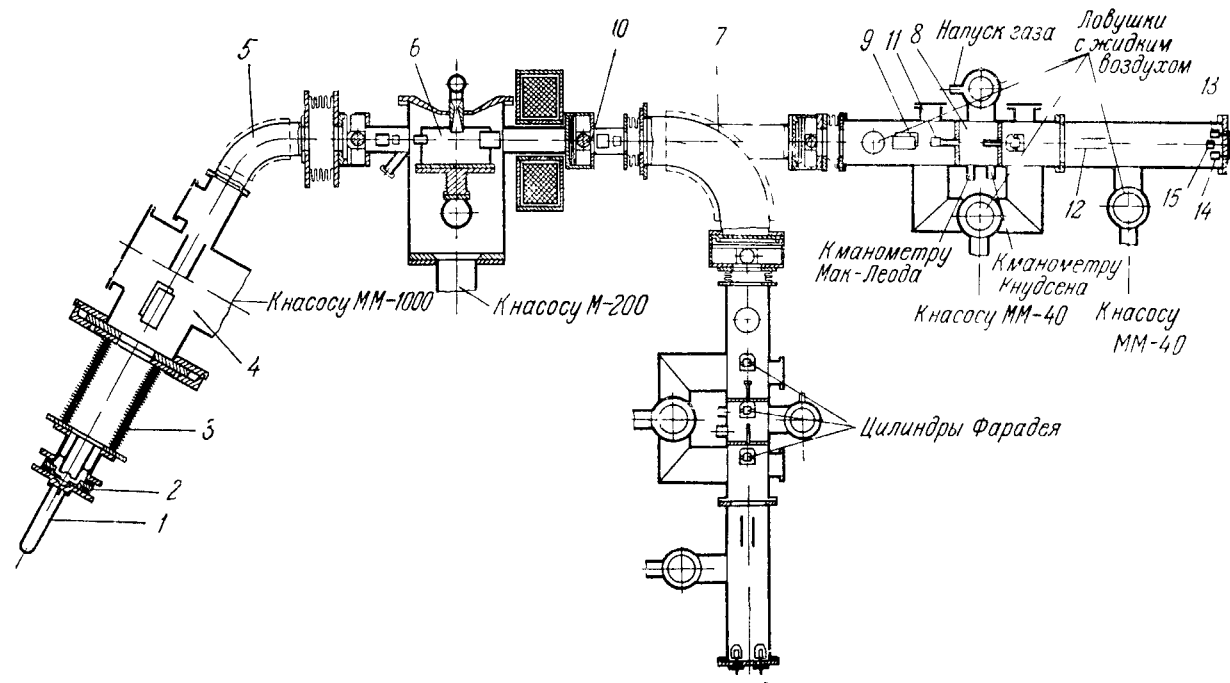


Рис. 1.

представляет собой сверхзвуковую струю паров ртути, вытекающую в вакуум. Подробное описание паро-ртутной мишени содержится в работах ^{31,32}, поэтому здесь мы на нем останавливаться не будем. В результате захвата и потери электронов при столкновениях ионов пучка с атомами ртути в струе, вышедший из нее пучок, кроме частиц, сохранивших первоначальное зарядное состояние, будет содержать также частицы в других зарядных состояниях, в частности, нейтральные атомы и отрицательные ионы. Второй магнитный анализатор 7 отделяет заряженные частицы от нейтральных. Пучок нейтральных частиц, коллимированный двумя диафрагмами 10 и 11 с диаметрами 3 и 2 мм соответственно, направлялся в камеру столкновений 8. Небольшая примесь заряженных частиц в атомном пучке появляется благодаря столкновениям атомов пучка с молекулами остаточного газа на пути от магнитного анализатора 7 до входной диафрагмы камеры столкновений 8. Для удаления этих заряженных частиц из нейтрального пучка, поступающего в камеру столкновений, перед входом в нее расположен плоский конденсатор 9. Пучок входил и выходил из камеры столкновений через каналы диаметром 5 мм и длиной 50 мм. Расстояние от выходной плоскости входного канала до входной плоскости выходного канала было равно 50 мм.

Разделение пучка, вышедшего из камеры столкновений, на нейтральную, положительную и отрицательную компоненты, производилось электрическим полем плоского конденсатора 12. Измерение токов заряженных компонент производилось при помощи цилиндров Фарадея 13 и 14, соединенных с ламповыми электрометрами ЭМУ-3 с максимальной чувствительностью 10^{-14} а/дел. Для абсолютных измерений интенсивности нейтрального пучка применялся вакуумный термоэлемент 15, соединенный с зеркальным гальванометром М107/3 чувствительностью $2 \cdot 10^{-8}$ в/дел. Конструкция этого термоэлемента и методика работы с ним описаны в работах ^{27,33}.

Вторая камера столкновений, ось которой перпендикулярна к оси первой камеры, предназначена для изучения процессов захвата и потери электронов положительными и отрицательными ионами. Ее конструкция и размеры такие же, как и у первой камеры. Для получения пучка протонов и He^+ в баллон источника напускается водород и гелий, ионов C^+ и O^+ — углекислый газ, ионов B^+ и F^+ — BF_3 , ионов Cl^+ — CCl_2F_2 и ионов Li^+ , Na^+ и K^+ — пары LiCl , NaCl и KCl . Ионы Li^+ , Na^+ , K^+ на установке, описанной в работе ³⁴, получались от термоионного источника, представлявшего собой вольфрамовую спираль, на которую были нанесены алюминосиликаты Li , Na и K .

При измерении сечений σ_{1-1} масс-спектрометрическим методом ряд причин может привести к систематическим ошибкам. Эти причины следующие:

- а) ПРИМЕСЬ К ПЕРВИЧНОМУ ПУЧКУ ИОНОВ ДРУГОЙ ПРИРОДЫ, НО С ТЕМИ ЖЕ МАССОЙ И ЗАРЯДОМ

Единственным таким случаем в описанных ниже опытах была возможная примесь к пучку ионов F^+ ионов H_3O^+ , которые могли образоваться в плазме ионного источника благодаря ионно-молекулярной реакции $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}$ ³⁵. Однако в масс-спектре высокочастотного разряда в VF_3 ионы H_2O^+ не были обнаружены. С другой стороны, изучение масс-спектра ионов, полученных из высокочастотного разряда в парах воды, показало, что интенсивность пучка ионов H_3O^+ примерно в 7—8 раз меньше интенсивности пучка ионов H_2O^+ . Кроме того, было измерено сечение σ_{1-1} для ионов H_3O^+ в Ag при энергии 30 кэв, которое оказалось на

два порядка меньше сечения σ_{1-1} для ионов F^+ при тех же условиях. Все это позволяет сделать вывод, что результаты измерения эффективных сечений σ_{1-1} для ионов F^+ не могут быть искажены за счет примеси к пучку ионов H_3O^+ .

б) ПРИМЕСЬ ОСКОЛОЧНЫХ ИОНОВ К ПЕРВИЧНОМУ ПУЧКУ

В случае использования в качестве рабочего вещества ионного источника сложных химических соединений возможно загрязнение первичного пучка осколочными ионами, возникающими благодаря диссоциации более тяжелых молекулярных ионов в пространстве между ионным источником и масс-монохроматором. Такое загрязнение возможно, когда кажущаяся масса m^* осколочного иона близка к массе иона первичного пучка ($m^* = \frac{m_1^2}{M}$, где m_1 — масса осколочного иона, M — масса молекулярного иона до диссоциации). Такое загрязнение было возможно только в одном случае, а именно при получении ионов Cl_2^+ из разряда в CCl_2F_2 . Кажущуюся массу, близкую к 35, могли иметь ионы ClF^+ и CCl^+ , возникающие вследствие диссоциации ионов $CClF_2^+$ и $CClF^+$. Чтобы убедиться в отсутствии этих ионов в пучке ионов Cl^+ , этот пучок пропусклся через камеру столкновений, и вышедший из нее пучок подвергался анализу с помощью электростатического анализатора. Так как электростатический анализатор разделяет ионы по энергиям, то ионы ClF^+ и CCl^+ , имеющие энергию, меньшую, чем ионы Cl^+ , должны были отделиться от таковых. В энергетическом спектре пучка с массой 35 эти ионы не были обнаружены. Таким образом, величина сечения процесса $Cl^+ \rightarrow Cl^-$ не могла быть искажена примесью осколочных ионов. Этот вывод подтверждается, кроме того, контрольными измерениями сечения σ_{1-1} с использованием ионов Cl^+ , полученных из разряда в парах CCl_4 . В этом случае загрязнение первичного пучка осколочными ионами невозможно, а величина сечения σ_{1-1} получилась такой же, как и для пучка Cl^+ , полученного из разряда в CCl_2F_2 .

в) ПРИМЕСЬ НЕЙТРАЛЬНЫХ АТОМОВ К ПЕРВИЧНОМУ ПУЧКУ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

В первичном пучке всегда имеется некоторая примесь нейтральных атомов, образовавшихся вследствие нейтрализации ионов на входной диафрагме камеры столкновений, а также при столкновениях ионов с молекулами остаточного газа на их пути от масс-монохроматора до входной диафрагмы. Если концентрация нейтральных атомов в первичном пучке равна K , то измеряемое сечение σ_{1-1} будет больше истинного в $\left(1 + K \frac{\sigma_{0-1}}{\sigma_{1-1}}\right)$ раз, т. е. систематическая ошибка, связанная с примесью нейтральных атомов, будет малой при условии $K \frac{\sigma_{0-1}}{\sigma_{1-1}} \ll 1$.

С целью уменьшения этой ошибки в пространство между масс-монохроматором и камерой столкновений помещается ловушка с жидким азотом, понижающая давление остаточного газа в этом пространстве; кроме того, применяются входные диафрагмы с достаточно острыми краями.

Помимо этого, проводились контрольные опыты с целью выяснения величины рассматриваемой систематической ошибки. Эти опыты заключались в том, что с помощью помещенного непосредственно после входного канала камеры столкновений плоского конденсатора, создающего поперечное электрическое поле, из входящего в камеру пучка устранялись заряженные компоненты. Примешанные к пучку нейтральные атомы проходили через камеру столкновений и, захватывая при соударениях с молеку-

лами газа один электрон, превращались в отрицательные ионы. Количество этих отрицательных ионов I_1^- могло быть сравнено с общим количеством отрицательных ионов I_0^- , образовавшихся при том же давлении в камере столкновений в том случае, когда в камеру впускается весь первичный пучок (пластины конденсатора заземлены). Отношение $\frac{I_1^-}{I_0^-}$ сразу же дает величину рассматриваемой систематической ошибки. Для большинства исследованных пар ион—молекула величина этой ошибки не превышает 10% и только для одной пары $C^+—Kг$ при энергии 50 кэв достигала 14%. Таким образом, примесь нейтральных атомов к первичному пучку оказывает незначительное влияние на результаты измерений. На установке, предназначенной для измерения очень малых сечений двухэлектронной перезарядки ионов щелочных металлов, примесь нейтральных атомов к первичному пучку устраняется помещением плоского конденсатора между входной диафрагмой и входным каналом камеры столкновений.

г) НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ И ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ НА ВХОДНОЙ ДИАФРАГМЕ И В КАМЕРЕ АНАЛИЗАТОРА

В формулу (8) для определения величины сечения σ_{1-1} входят величины I^- и I^+ токов отрицательных и положительных ионов непосредственно на выходе из камеры столкновений. Однако фактически измеряемые цилиндрами Фарадея анализатора токи I^- и I^+ должны быть несколько уменьшены за счет нейтрализации ионов как на диафрагме выходного канала камеры столкновений, так и при столкновениях с молекулами остаточного газа в камере анализатора.

Сопоставление величин $\frac{I_1^-}{I_0^-}$ с данными измерения сечений σ_{0-1} позволяет произвести оценку количества атомов, появляющихся благодаря нейтрализации положительных ионов на краях диафрагмы. Такая оценка для ионов H^+ , C^+ и O^+ дает для примеси нейтральных атомов величины 0,1%, 2,5 и 3% соответственно. Нейтрализация отрицательных ионов на краях диафрагмы не может быть существенно больше. Что же касается нейтрализации положительных и отрицательных ионов на молекулах остаточного газа в камере анализатора, то было установлено, что вымораживание конденсируемых при температуре жидкого азота паров в камере анализатора (т. е. уменьшение в несколько раз давления остаточного газа в камере анализатора) не оказывает никакого влияния на величину σ_{1-1} .

д) ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ С МОЛЕКУЛАМИ ОСТАТОЧНОГО ГАЗА В КАМЕРЕ СТОЛКНОВЕНИЙ

При измерениях σ_{1-1} масс-спектрометрическим методом следует учесть, что часть отрицательных ионов в прошедшем пучке образуется на остаточном газе камеры столкновений. Учет этого обстоятельства производится путем определения сечения σ_{1-1} из графика $\frac{I^-}{I^+} - \left(\frac{I^-}{I^+}\right)_\phi = f(p - p_\phi)$, где $\left(\frac{I^-}{I^+}\right)_\phi$ — отношение $\frac{I^-}{I^+}$ в пучке, прошедшем через остаточный газ камеры столкновений, а p_ϕ — давление остаточного газа. Легко показать, что такой учет влияния остаточного газа («фона») приводит к правильным результатам только тогда, когда в исследуемой области давлений разность $\frac{I^-}{I^+} - \left(\frac{I^-}{I^+}\right)_\phi$ линейно зависит от $p - p_\phi$. Если эта зависимость параболическая, то несложный подсчет показывает, что

измеряемое сечение σ_{1-1} может быть выражено в следующем виде:

$$\sigma_{1-1} \text{ изм} = \sigma_{1-1} \text{ ист} + \frac{1}{2} \left[\sigma_{1-1} \sum_{i=1}^N (\sigma_{10}^i + \sigma_{1-1}^i) p_i + (\sigma_{10} + \sigma_{1-1}) \sum_{i=1}^N \sigma_{1-1}^i p_i \right] \frac{L}{kT}, \quad (10)$$

где p , σ_{10} , σ_{1-1} — давление и сечения захвата одного и двух электронов для исследуемого газа, а p_i , σ_{10}^i и σ_{1-1}^i — соответствующие величины для одного из газов, входящих в состав остаточного газа камеры столкновений.

Наличие второго члена в формуле (10) показывает, что измеряемая величина сечения σ_{1-1} , вследствие присутствия в камере столкновений остаточного газа, оказывается больше истинного значения этой величины. Благодаря этому обстоятельству наличие конденсируемых паров в остаточном газе камеры столкновений оказывает существенное влияние на величину измеряемого сечения. Конденсация паров органических веществ в камере столкновений на поверхности ловушки с жидким азотом существенно уменьшает в ней давление остаточных газов и тем самым уменьшает рассмотренную выше систематическую ошибку.

Для всех исследованных пар ион—молекула было экспериментально установлено, что дальнейшее уменьшение величины $\left(\frac{I^-}{I^+}\right)_\Phi$, по сравнению с его значением при вымораживании конденсируемых паров, не приводит к уменьшению измеренного значения σ_{1-1} . Это означает, что при вымораживании конденсируемых паров в камере столкновений систематическая ошибка, связанная с наличием в камере столкновений газов, не конденсируемых при температуре жидкого азота, мала.

е) НЕОДИНАКОВОЕ РАССЕЯНИЕ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗЕ КАМЕРЫ СТОЛКНОВЕНИЙ

Как указывалось выше, для создания необходимого перепада давления, камера столкновений отделяется от пространства анализа прошедшего пучка каналом. Наличие этого канала приводит к тому, что первичная или вторичная частица, испытывавшая рассеяние в некоторой точке своего пути в камере столкновений, может не выйти из нее, если только угол рассеяния окажется большим, чем максимальный угол выхода частицы из камеры, определяемый расстоянием точки пути частицы, где происходит рассеяние, от выходной плоскости канала и диаметром канала.

Первичные частицы либо испытывают упругое рассеяние, либо рассеиваются при неупругих процессах, в которых заряд первичной частицы не изменяется (возбуждение или ионизация атома газа ударом первичной частицы); что касается вторичных частиц, то они рассеиваются в самом процессе их возникновения, а также могут упруго рассеиваться при втором столкновении.

Зависимость дифференциального сечения рассеяния от угла рассеяния может быть различной для различных процессов³⁸, что может повлечь за собой ошибку при измерении отношения $\frac{N^-}{N^+}$. Фактически может изменяться величина $\frac{N^{-1}}{N^{+1}}$, связанная с величиной $\frac{N^-}{N^+}$ соотношением

$$\frac{N^{-1}}{N^{+1}} = \frac{C_1}{C_3} \frac{N^-}{N^+}, \quad (11)$$

где постоянные C_1 и C_2 являются мерой того, какая часть первичных и вторичных частиц выходит через канал камеры столкновений. Легко видеть, что равенство $\frac{N^{-1}}{N^{+1}} = \frac{N^-}{N^+}$ справедливо в двух случаях: 1) $C_1 = C_2 = 1$,

т. е. все первичные и вторичные частицы выходят через канал камеры столкновений, и 2) $C_1 = C_2 \neq 1$, т. е. первичные и вторичные частицы рассеиваются одинаковым образом. В том случае, когда ни одно из вышеуказанных условий не выполняется, рассеяние частиц в камере столкновений приводит к систематической ошибке при измерении эффективных сечений с помощью масс-спектрометрического метода.

Оценка этой ошибки расчетным путем возможна, если для различных процессов столкновения, сопровождающихся рассеянием первичных и вторичных частиц, известны зависимости дифференциального сечения рассеяния в единичный телесный угол от угла отклонения в системе центра инерции. Поскольку эти сечения для рассматриваемого процесса неизвестны, такой расчет невозможен.

Экспериментально степень влияния неодинакового рассеяния первичных и вторичных частиц на величину измеряемого сечения оценивалась следующим образом. Изменялся средний телесный угол выхода частиц из камеры столкновений путем диафрагмирования выходного канала и измерялось сечение при различных значениях этого среднего телесного угла. Очевидно, что в том случае, когда неодинаковое рассеяние частиц влияет на величину измеряемого сечения, должна наблюдаться зависимость измеряемой величины сечения от среднего телесного угла выхода частиц из камеры столкновений, причем с увеличением этого угла измеренное сечение должно стремиться к своему истинному значению. Если же указанного влияния нет, то измеренное сечение не зависит от среднего телесного угла выхода частиц из камеры столкновений. Опыты подобного рода производились для многих ионов и атомов и во всех случаях показали отсутствие зависимости измеряемого сечения от среднего телесного угла выхода частиц из камеры столкновений. Из этих опытов можно было вывести заключение, что в исследованных случаях первичные и вторичные частицы рассеиваются на углы, не превышающие 1° , и поэтому их рассеяние не оказывается на величине измеряемого сечения. Этот вывод был подтвержден измерениями сечений σ_{1-1} другим методом²⁸, в котором влияние неодинакового рассеяния сказывается на величине измеряемого сечения несравненно меньше, чем в масс-спектрометрическом методе.

Рассмотренные выше систематические ошибки имеют место и при измерениях сечения σ_{0-1} . Анализ, подобный вышеприведенному, показал, что эти ошибки не могут существенно исказить результаты измерений сечения σ_{0-1} .

Значения сечений для каждой энергии частицы получались усреднением двух измерений. В области максимума кривых $\sigma(\epsilon)$ в каждой энергетической точке производилось пять-шесть измерений. Величина случайных ошибок, вычисленных для индивидуального измерения, зависела от отношения $\frac{I^- I^+ - (I^- I^+)_{\Phi}}{(I^- I^+)_{\Phi}}$ и для сечений величиной $10^{-16} - 10^{-17} \text{ см}^2$ составляла примерно $\pm 7\%$, а для сечений 10^{-18} см^2 и меньше была $\pm 30\%$. Статистическая ошибка для сечений, полученных усреднением большого числа измерений, не превышала $\pm 3\%$. Ошибка измерения энергии частиц была $\pm 3\%$.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Процесс $A^+ \rightarrow A^-$ исследовался для 59 пар ион—молекула, а процесс $A^0 \rightarrow A^-$ —для 39 пар атом—молекула. Кривые $\sigma(\nu)$ были получены в основном для первого процесса в интервале 5—60 кэв, и для второго процесса в интервале 10—60 кэв. Исследованные пары видны из таблицы I. Результаты этих исследований изложены в работах^{25-27 34, 37-44}.

Таблица I

$A^+ \rightarrow A^-$		$A^0 \rightarrow A^-$	
Газ	Ион	Газ	Ион
Гелий	$H^+, He^+, Li^+, C^+, O^+, F^+$	Гелий	H, He, B, C, O, F
Неон	$H^+, He^+, Li^+, C^+, O^+, F^+$	Неон	H, He, B, C, O, F
Аргон	$H^+, He^+, Li^+, C^+, O^+, F^+, Na^+, Cl^+, K^+$	Аргон	H, He, B, C, O, F
Криптон	$H^+, He^+, Li^+, B^+, C^+, O^+, F^+, Na^+, Cl^+, K^+$	Криптон	H, He, B, C, O, F
Ксенон	$H^+, Li^+, B^+, C^+, O^+, F^+, Na^+, Cl^+, K^+$	Ксенон	H, He, B, C, O, F
Водород	$H^+, Li^+, B^+, C^+, O^+, F^+, Na^+, Cl^+, K^+$	Водород	H, C, O
Азот	$H^+, Li^+, C^+, O^+, Cl^+$	Азот	H, C, O
Кислород	$H^+, Li^+, C^+, O^+, Cl^+$	Кислород	H, C, O

Из 19 ионов от H^+ до K^+ , процесс III был исследован для 9 ионов, в основном относящихся к атомам второй строки периодической системы Менделеева. Ионы Be^+ , Mg^+ , Ne^+ и Ar^+ не исследовались, поскольку соответствующие атомы не образуют отрицательных ионов. Хотя ион N^- и существует, но сечение процесса $N^+ \rightarrow N^-$ очень мало⁴⁰, поэтому этот процесс подробно не исследовался. Остались не исследованными ионы Al^+ , Si^+ , P^+ и S^+ . Довольно большой набор масс исследованных ионов позволял надеяться, что для наиболее легких ионов (H^+ , Li^+) удастся исследовать область скоростей $v > v_{\max}$, а для тяжелых ионов изучить адиабатическую область. Кроме того, предполагалось, что для ряда исследованных пар ион—молекула в доступном для измерения интервале скоростей будет расположен максимум сечения. Как будет видно ниже, эти ожидания оправдались. Следует также отметить, что исследованные ионы обладают разнообразными структурами электронных оболочек, сильно различаются энергиями нейтрализации, а соответствующие им атомы обладают сильно различающимися величинами электронного сродства.

Учитывая то, что трактовка результатов проще для атомарных газов мишени, процесс исследовался в пяти инертных газах. Из молекулярных газов наибольший интерес представляет водород, поскольку при двухэлектронной перезарядке в водороде образуется два медленных протона, т. е. частицы, которые не могут быть в возбужденных состояниях. Для некоторых ионов процесс (III) был исследован в азоте и кислороде.

Выбор атомов, для которых был исследован процесс (IV), помимо вышеизложенных соображений, определялся тем, что электронное сродство изученных атомов He, B, H, C, O и F монотонно растет.

а) ЗАВИСИМОСТЬ ФОРМЫ КРИВОЙ $\sigma(v)$ ОТ ВЫБРАННОЙ ПАРЫ СТАЛКИВАЮЩИХСЯ ЧАСТИЦ

Процесс $A^+ \rightarrow A^-$

Форма кривой $\sigma_{1-1}(v)$ весьма существенно зависит от природы партнеров пары сталкивающихся частиц.

Различие в форме кривых $\sigma_{1-1}(v)$ связано также и с тем, что исследованный интервал скоростей различен для ионов с разной массой. Наиболее

простая форма кривой $\sigma_{1-1}(v)$ с одним довольно узким симметричным максимумом получается для пар $H^+ - H_2$, $H^+ - He$ и $Li^+ - H_2$ (рис. 2), у которых в процессе двухэлектронной перезарядки не могут участвовать частицы в возбужденных состояниях. Форма кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для процесса $H^+ \rightarrow H^-$ в Ne, Ar, Kr и Xe (рис. 3) усложняется по сравнению с соответствующей кривой для He. В Ne кривая делается асимметричной: спад в сторону боль-

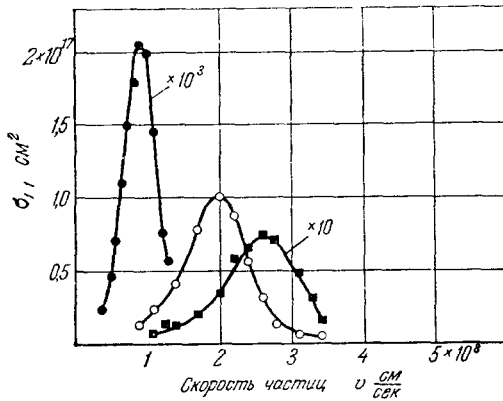


Рис. 2.

● — $Li - H_2$, ○ — $H^+ - H_2$, ■ — $H^+ - He$.

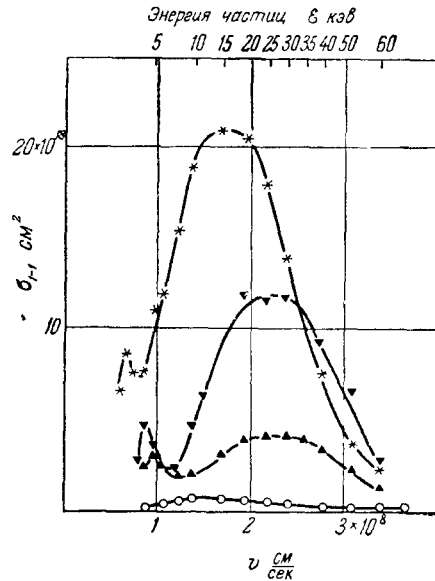


Рис. 3.

○ — Ne, ▲ — Ar, ▼ — Kr, * — Xe.

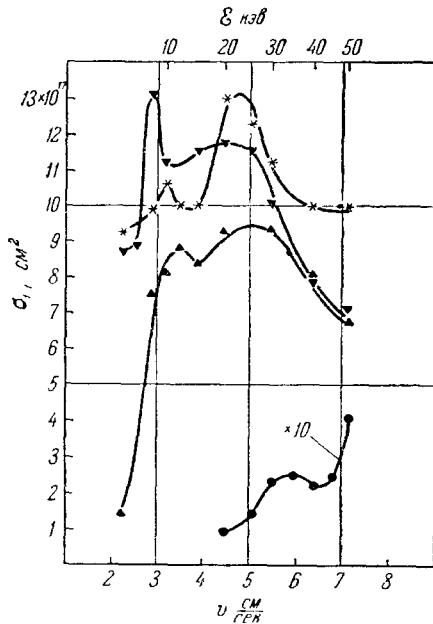


Рис. 4.

● — Ne, ▲ — Ar, ▼ — Kr, * — Xe ($v \times 10^7$ см/сек).

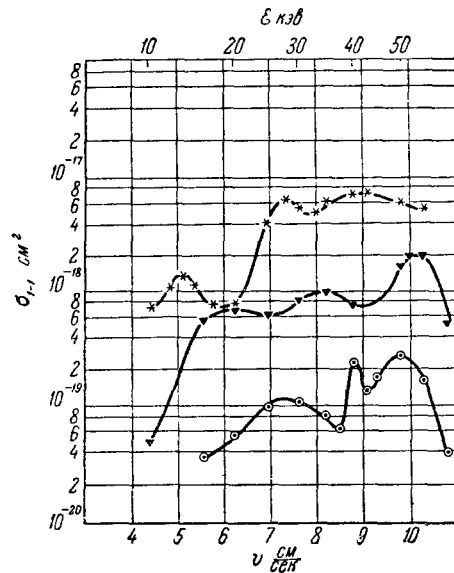


Рис. 5.

○ — H_2 , ▼ — Kr, * — Xe ($v \times 10^7$ см/сек).

ших скоростей менее крутой, чем в сторону меньших скоростей. На кривых для Ar, Kr и Xe появляются два максимума — узкий при меньшей

скорости и широкий при большей скорости. Сложную структуру с двумя максимумами имеет кривая $\sigma_{1-1}(\nu)$ для процесса $F^+ \rightarrow F^-$ в Ne, Ar, Kr и Xe *)

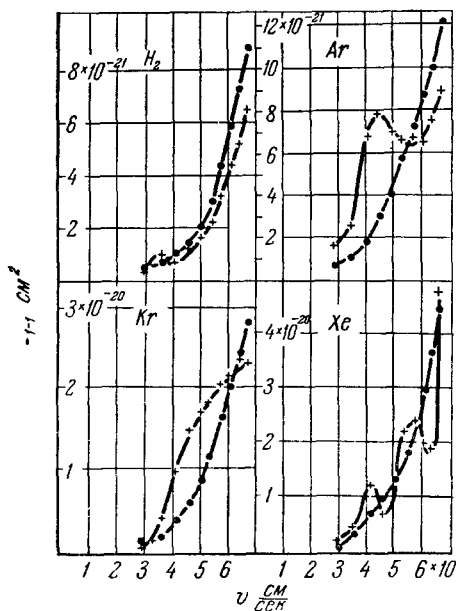


Рис. 6.

Процесс $Na^+ \rightarrow Na^-$, \bullet — термоионный источник, $+$ — высокочастотный источник.

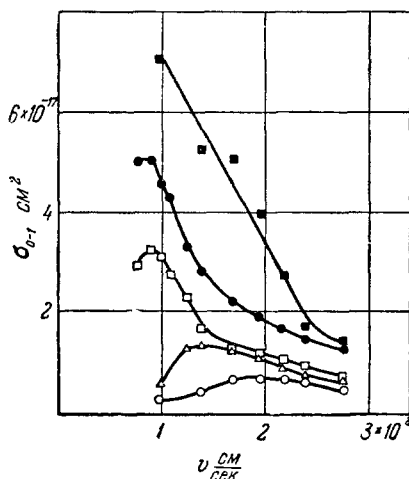


Рис. 7

\circ — He, \triangle — Ne, \square — Ar, \bullet — Kr, \blacksquare — Xe.

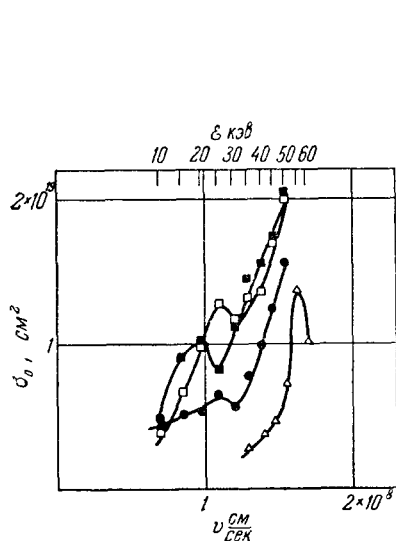


Рис. 8.

\triangle — Ne, \square — Ar, \bullet — Kr, \blacksquare — Xe.

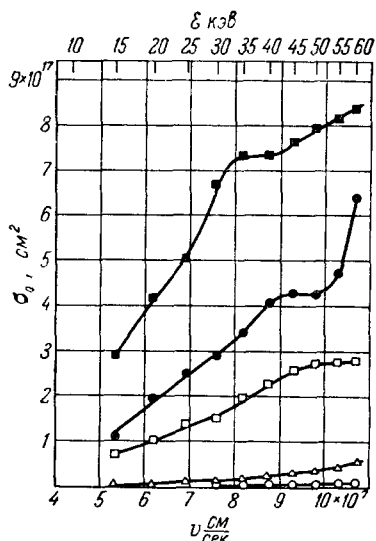


Рис. 9.

\circ — He, \triangle — Ne, \square — Ar, \bullet — Kr, \blacksquare — Xe.

(рис. 4). Кривая с двумя максимумами получается также для процессов $F^+ \rightarrow F^-$ в H_2 и $O^+ \rightarrow O^-$ в Xe.

*) Хотя второй максимум на кривой $\sigma_{1-1}(\nu)$ для Ne и не выявлен, но ее ход показывает, что он должен существовать.

Еще более сложную структуру с тремя максимумами имеют кривые для процесса $B^+ \rightarrow B^-$ в Kr, Xe и H_2 (рис. 5).

В тех случаях, когда максимум сечения соответствует скорости, большей, чем наибольшая скорость исследованного интервала скоростей, кривая $\sigma_{1-1}(v)$ монотонно и быстро растет с увеличением скорости. Такая ситуация имеет место для процесса $Na^+ \rightarrow Na^-$ в Ar, Kr, Xe и H_2 (кривая для термоионного источника на рис. 6).

Процесс $A^0 \rightarrow A^-$

Для процесса $A^0 \rightarrow A^-$ главным образом наблюдаются кривые $\sigma_{0-1}(v)$ простой формы с одним максимумом. В качестве примера на рис. 7 приведены кривые $\sigma_{0-1}(v)$ для процесса $H^0 \rightarrow H^-$ в He, Ne, Ar, Kr и Xe. Более сложную форму имеют кривые для процесса $He^0 \rightarrow He^-$ в Ar, Kr и Xe (рис. 8) и процесса $B^0 \rightarrow B^-$ в Kr и Xe (рис. 9). Ход этих кривых показывает на наличие второго максимума в области скоростей, больших, чем наибольшая скорость исследованного интервала скоростей.

б) ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ФОРМЫ КРИВОЙ $\sigma(v)$ НА ОСНОВАНИИ АДИАБАТИЧЕСКОГО КРИТЕРИЯ МЕССИ С УЧЕТОМ УЧАСТИЯ В ПРОЦЕССЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ

Процесс $A^+ \rightarrow A^-$

Сначала произведем анализ кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для двухэлектронной перезарядки ионов в инертных газах. Этот анализ естественно начать с наиболее простого случая, когда частицы, участвующие в процессе, могут быть только в основных состояниях. Такой простой случай имел место только для одной пары $H^+ - He$.

Дефект резонанса процесса (III) вычисляется по формуле (3) и для пары $H^+ - He$ он оказывается равным 64,4 эв. Определив v_{\max} из кривой $\sigma_{1-1}(v)$ на рис. 2, можно, исходя из условия (2), вычислить величину a . Для пары $H^+ - He$ она оказывается равной 1,6 Å.

Рассмотрение кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для процесса $H^+ \rightarrow H^-$ в Ne, Ar, Kr и Xe осложняется тем, что в этих случаях двухэлектронная перезарядка протона может сопровождаться образованием возбужденного медленного двухзарядного иона. Иначе говоря, при двухэлектронной перезарядке протонов, кроме процесса (III), может осуществляться процесс



дефект резонанса которого должен вычисляться по формуле

$$\Delta E_1 = (S_A + V_A^I) - (V_B^I + V_B^{II} + E_{B^{++}}), \quad (12)$$

где $E_{B^{++}}$ — энергия возбуждения иона B^{++} .

Из сопоставления формул (3) и (12) следует, что

$$|\Delta E_0| < |\Delta E_1|. \quad (13)$$

Неравенство (13) показывает, что если постоянная a для процессов (III) и (V) имеет одинаковую величину, то максимум кривой $\sigma_{1-1}(v)$ для процесса (III) должен располагаться при меньшей скорости, чем максимумы для процессов (V). Имея это в виду, можно объяснить форму кривых на рис. 3 следующим образом: наблюдающаяся на опыте кривая $\sigma_{1-1}(v)$ является результирующей ряда кривых, соответствующих двухэлектронной перезарядке протонов с образованием двухзарядного иона в основном

состоянии и в различных возбужденных состояниях. Если принять такую интерпретацию кривых на рис. 3, то узкий максимум при меньшей скорости соответствует процессу (III), а широкий максимум возникает из-за наложения ряда кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для процессов (V), дающих ионы B^{++} с различными энергиями возбуждения.

Обращает на себя внимание убывание относительной высоты второго максимума для пар H^+-Xe , H^+-Kr , H^+-Ar и H^+-Ne с уменьшением атомного номера газа. У Ne этот максимум уже не проявляется, а влияние процессов (V) приводит только к асимметрии кривой $\sigma_{1-1}(v)$, о чем говорилось выше.

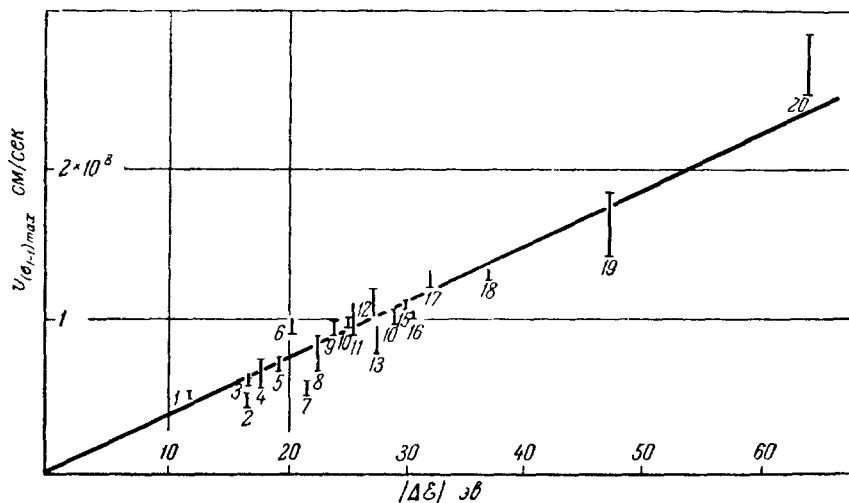


Рис. 10.

1— F^+-Xe ; 2— F^+-Kr ; 3— Cl^+-Xe ; 4— O^+-Xe ; 5— H^+-Xe ; 6— C^+-Xe ;
7— F^+-Ar ; 8— O^+-Kr ; 9— H^+-Kr ; 10— B^+-Xe ; 11— C^+-Kr ; 12— Li^+-Xe ;
13— O^+-Ar ; 14— H^+-Ar ; 15— B^+-Kr ; 16— C^+-Ar ; 17— Li^+-Kr ; 18— Li^+-Ar ;
19— H^+-Ne ; 20— H^+-Ne .

Исходя из предположения о том, что максимумы при меньшей скорости для пар H^+-Ar , H^+-Kr и H^+-Xe , а также максимум для пары H^+-Ne соответствуют процессу двухэлектронной перезарядки, когда все частицы находятся в основных состояниях, можно, пользуясь адиабатическим критерием (2), рассчитать величины a для всех этих пар. Расчет показывает, что эта величина для процесса H^+-H^- в пяти благородных газах примерно одинакова и колеблется около среднего значения 1,5 Å.

Такая независимость постоянной a от природы пары сталкивающихся частиц имеет место и для других ионов, что видно, если построить график зависимости $v_{max} = f(|\Delta E|)$. Из критерия (2) следует, что если a одинакова для различных пар ион—атом, то $v_{max} \sim |\Delta E|$. Насколько хорошо выполняется линейная зависимость между величинами v_{max} и $|\Delta E|$, видно из рис. 10, где приведен график зависимости для 20 пар ион—атом, для которых на кривых $\sigma_{1-1}(v)$ наблюдался максимум*). Вертикальные «усы» показывают ошибку при определении v_{max} . Как видно из рис. 10, точки для рас-

*) При построении графика зависимости $v_{max} = f(|\Delta E|)$ точки для процессов $F^+ \rightarrow F^-$ и $B^+ \rightarrow B^-$ были нанесены в предположении, что максимум при наибольшей скорости соответствует процессу двухэлектронной перезарядки, когда все частицы находятся в основных состояниях. Из дальнейшего изложения будут ясны основания для такого выбора.

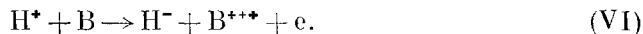
смаатриваемых пар группируются около прямой линии, соответствующей $a \cong 1,5 \text{ \AA}$. Такой же результат, т. е. приблизительное постоянство величины a для различных пар ион—атом, был получен в работе ¹⁴ для одноэлектронной перезарядки, с той только разницей, что в этом случае величина $a \cong 8 \text{ \AA}$.

Исходя из предположения, что постоянная a для процессов двухэлектронной перезарядки с участием возбужденных частиц имеет такое же значение, как и для процессов с невозбужденными частицами, можно, по положению максимума при большей скорости на кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для пар $\text{H}^+ - \text{Xe}$, $\text{H}^+ - \text{Kr}$ и $\text{H}^+ - \text{Ar}$, определить энергию возбуждения двухзарядного иона. Действительно, из формул (3) и (12) следует, что

$$|\Delta E_1| - |\Delta E_0| = E_{\text{B}^{++}}. \quad (14)$$

Считая, что для процесса (V) $a = 1,5 \text{ \AA}$, можно вычислить, пользуясь адиабатическим критерием (2), величину $|\Delta E_1|$ и, следовательно, величину $E_{\text{B}^{++}}$. Оказалось, что для рассматриваемых пар величина $E_{\text{B}^{++}}$, в пределах ошибки измерения, совпадает с третьим потенциалом ионизации атомов Ar, Kr и Xe (см. таблицу II).

Таким образом, при сделанном выше предположении приходится допустить, что второй максимум на кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для указанных выше пар обусловлен процессом



Процесс (VI) по терминологии, предложенной в работе ⁴⁵, можно назвать процессом ионизации с захватом, когда из трех электронов, отщепленных от частицы B, два захватываются протоном, а третий электрон уходит в континуум.

На рис. 3 видно, что на кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для пар $\text{H}^+ - \text{Xe}$, $\text{H}^+ - \text{Kr}$ высота максимума при большой скорости больше, чем высота максимума при меньшей скорости. Этот факт на первый взгляд кажется мало понятным, так как трудно думать, что процесс (VI), обладающий значительно большим дефектом резонанса, чем процесс (III), может иметь большую вероятность. Однако следует иметь в виду, что форма кривой $\sigma_{1-1}(v)$ в области между двумя максимумами определяется не только процессами (III) и (VI), но, по-видимому, и рядом процессов (V) с различными энергиями возбуждения ионов B^{++} . Поэтому высота второго максимума, определяющаяся суммой сечений процессов (V) и процесса (VI), может быть такого же порядка или даже больше, чем высота первого максимума.

Более детальное представление о различных процессах двухэлектронной перезарядки протонов в тяжелых инертных газах, определяющих форму кривой $\sigma_{1-1}(v)$, можно будет получить путем исследования потерь энергии, которые имеют место при эндотермическом процессе превращения положительного иона в отрицательный *).

*) Легко показать, что при условии $\theta = 0$, $\Delta E \ll T_0$ и $\frac{m_1}{m_2} \ll 1$ имеет место соотношение $\Delta T = |\Delta E|$, где θ и ΔT — угол рассеяния и потеря энергии при двухэлектронной перезарядке, m_1 и m_2 — массы иона и атома газа и T_0 — кинетическая энергия первичного иона. Исследуя спектр потерь энергии при превращении $A^+ \rightarrow A^-$, можно, пользуясь приведенным выше соотношением, вычислить энергии возбуждения двухзарядных ионов, образующихся при двухэлектронной перезарядке.

Таблица II

Пара	$ \Delta E_1 - \Delta E_0 $ в эв	$V_{\text{B}}^{\text{III}}$ в эв
$\text{H}^+ - \text{Xe}$	30,0	31,3
$\text{H}^+ - \text{Kr}$	33,5	35,7
$\text{H}^+ - \text{Ar}$	39,0	40,9

Выясним далее причины появления на кривых $\sigma_{1-1}(v)$ двух максимумов для пар $F^+ - H_2$, $F^+ - Ar$, $F^+ - Kr$, $F^+ - Xe$, $O^+ - Xe$ и трех максимумов для пар $B^+ - H_2$, $B^+ - Kr$ и $B^+ - Xe$.

Прежде всего следует подчеркнуть, что для процессов $F^+ \rightarrow F^-$ и $B^+ \rightarrow B^-$ появление нескольких максимумов на кривой $\sigma_{1-1}(v)$ нельзя объяснить, как в случае процессов $H^+ \rightarrow H^-$ в Ar , Kr и Xe , образованием возбужденных двухзарядных ионов. Такая возможность исключается тем, что кривые $\sigma_{1-1}(v)$ для пар $F^+ - H_2$ и $B^+ - H_2$ имеют два и соответственно три максимума, как и соответствующие кривые для процессов $F^+ \rightarrow F^-$ и $B^+ \rightarrow B^-$ в благородных газах. Однако при двухэлектронной перезарядке в водороде образование медленных возбужденных ионов невозможно, поэтому сложная структура кривых $\sigma_{11}(v)$ в рассматриваемых случаях имеет другую причину. Этой причиной является примесь метастабильных возбужденных ионов в первичном пучке. Процесс



(двухэлектронная перезарядка возбужденного иона) имеет дефект резонанса

$$\Delta E_2 = (S_A + V_A^I + E_{A^+}) - (V_B^I + V_B^{II}), \quad (15)$$

где E_{A^+} — энергия возбуждения иона.

Из сопоставления формул (3) и (15) следует, что для всех $E_A^+ < 2|\Delta E_0|$ имеет место неравенство

$$|\Delta E_0| > |\Delta E_2|. \quad (16)$$

Неравенство (16) показывает, что если постоянная a для процессов (III) и (VII) имеет одинаковую величину, то максимум кривой $\sigma_{1-1}(v)$ для процесса (III) должен располагаться при большей скорости, чем максимумы для процессов (VII). Исходя из этого, при построении графика зависимости $v_{\max} = f(|\Delta E|)$ (рис. 10) точки для процессов $F^+ \rightarrow F^-$ в Ar , Kr и Xe , $B^+ \rightarrow B^-$ в Kr и Xe и $O^+ \rightarrow O^-$ в Xe были нанесены в предположении, что максимум при большей скорости соответствует процессу двухэлектронной перезарядки, когда все частицы находятся в основных состояниях.

На основании формул (3) и (15) имеет место следующее равенство:

$$E_{A^+} = |\Delta E_0| - |\Delta E_2|. \quad (17)$$

По скоростям, соответствующим дополнительным максимумам, пользуясь адиабатическим критерием (2), можно вычислить $|\Delta E_2|$ и затем по формуле (17) энергии возбуждения ионов.

В таблице III сопоставлены энергии возбуждения ионов, вытекающие из расчета по формуле (17) и энергий соответствующих термов по спектроскопическим данным *). Как видно из этой таблицы, вычисленные значения энергий возбуждения ионов во всех случаях, кроме пары $F^+ - H_2$, в пределах ошибки измерения, совпадают с энергиями термов по спектроскопическим данным. На кривой для пары $F^+ - Xe$ появляется максимум, связанный с состоянием $2s^2 2p^4 {}^1D$. На кривых для $F^+ - Kr$ и $F^+ - Ar$ максимум, связанный с этим состоянием, не отделен от основного, зато появляется максимум от состояния $2s^2 2p^4 {}^1S$. Наконец, для пары $F^+ - Ne$ появляется максимум от состояния $2s^2 2p^5 {}^3P^0$. Все эти состояния являются метастабильными.

На кривых $B^+ - Xe$, $B^+ - Kr$ и $B^+ - H_2$ появляются два дополнительных максимума, связанных с состояниями $2s^2 2p^3 P^0$ и $2p^2 {}^3P$. Согласно

*) Энергии возбуждения ионов взяты из 46.

Таблица III

Пара	Рассчитанная энергия возбуждения иона в эв	Обозначение термина возбужденного иона	Энергия термина по спектроскопическим данным в эв	Метастабильные термы возбужденного иона
F ⁺ —Xe	3,6±0,9	2s ² 2p ⁴ ¹ D	2,6	2s ² 2p ⁴ ¹ D
F ⁺ —Kr	6,5±1,6	2s ² 2p ⁴ ¹ S	5,6	2s ² 2p ⁴ ¹ S
F ⁺ —Ar	6,3±1,9	2s ² 2p ⁴ ¹ S	5,6	2s2p ⁵ ³ P ₀
F ⁺ —Ne	20,4±2,0	2s2p ⁵ ³ P ₀	20,5	
F ⁺ —H ₂	10,0±2,0			
B ⁺ —Xe	5,0±0,9	2s2p ³ P ₀	4,6	2s2p ³ P ₀
B ⁺ —Xe	11,3±1,0	2p ² ³ P	12,1	
B ⁺ —Kr	5,6±1,6	2s2p ³ P ₀	4,6	
B ⁺ —Kr	11,7±1,6	2p ² ³ P	12,1	
B ⁺ —H ₂	4,4±0,3	2s2p ³ P ₀	4,6	
B ⁺ —H ₂	11,0±2,0	2p ² ³ P	12,1	
O ⁺ —Xe	24,2±0,5	2s2p ³ ² S	24,4	2s ² 2p ³ ² D _{5/2, 3/2} 2s ² 2p ³ ² P _{3/2, 1/2} 1s2s ³ S 1s2s ¹ S
Li ⁺ —Kr	59,9±2,0	1s2s ³ S 1s2s ¹ S	59,0 60,7	
Li ⁺ —Ar	61,3±2,0	1s2s ³ S 1s2s ¹ S	59,0 60,7	

правилам запрета только первое из этих состояний является метастабильным. Наличие максимума, связанного с возбужденным состоянием 2p²3P иона В⁺, позволяет оценить порядок времени жизни T этого состояния.

Легко показать, что

$$T = \frac{t}{\ln \frac{K_0}{K}}, \quad (18)$$

где t — время пролета ионов от источника до камеры столкновений, K_0 и K — соответственно концентрации возбужденных ионов в пучке, выходящем из источника, и в пучке, входящем в камеру столкновений. Некоторые данные (см. ниже) показывают, что концентрация $K \approx 5\%$ достаточна для того, чтобы максимум от возбужденных ионов проявился на кривой $\sigma_{1-1}(v)$. Положив $K_0 \approx 100\%$, что, конечно, явно завышено, мы можем весьма грубо оценить нижний предел T . Для состояния 2p²3P иона В⁺ этот нижний предел равен $5 \cdot 10^{-7}$ сек.

У пары О⁺—Хе проявляется максимум, связанный с возбужденным неметастабильным состоянием 2p⁴2S. Нижний предел времени жизни этого состояния, согласно вышеприведенной грубой оценке, порядка 10^{-6} сек. Поскольку на кривой $\sigma_{1-1}(v)$ для пары О⁺—Хе проявляется максимум от неметастабильного состояния иона О⁺, то, очевидно, в первичном пучке ионы О⁺ должны быть в метастабильных состояниях 2s²2p³ ²D_{5/2, 3/2} и 2s²2p³ ²P_{3/2, 1/2}. Однако максимумы, связанные с этими состояниями, отстоят от основного максимума всего на 3,3 и 5 эв соответственно, и поэтому не отделены от него. Наличие ионов в этих возбужденных состояниях в первичном пучке приводит только к расширению основного максимума, что действительно наблюдается на кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для процесса О⁺ → О⁻.

В основу проведенного выше анализа кривых $\sigma_{1-1}(v)$ положено допущение о применимости адиабатического критерия Мессии к процессам А⁺ → А⁻.

с дополнительным предположением об одинаковости постоянных a для этих процессов, в независимости от того, участвуют или не участвуют в этих процессах возбужденные частицы. Эти предположения получают косвенное подтверждение в вышеизложенных экспериментах. Однако возможен прямой эксперимент, позволяющий судить о справедливости предположений, сделанных при интерпретации формы кривых $\sigma_{1-1}(\nu)$. Этот эксперимент заключается в сравнении кривых $\sigma_{1-1}(\nu)$ для одной и той же пары сталкивающихся частиц, но для ионов, полученных от различных ионных источников — термоионного и высокочастотного. Идея этого эксперимента основана на том, что ионный пучок, полученный от термоионного источника, заведомо не содержит возбужденных ионов, в то время

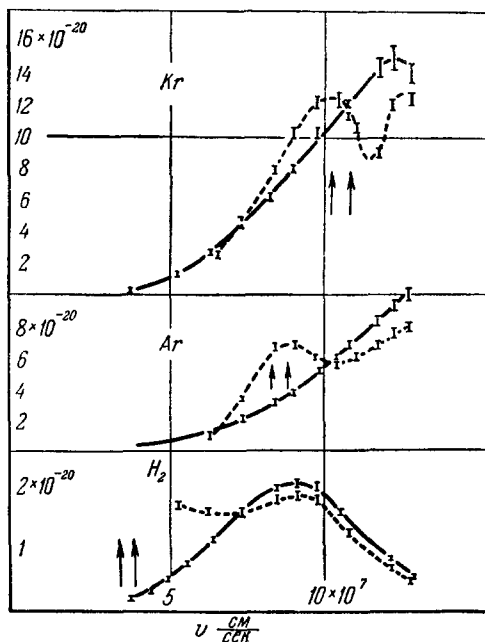


Рис. 11.

Процесс $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$. — термоионный источник,
----- высокочастотный источник.

как в пучке, полученном от высокочастотного источника, могут содержаться возбужденные ионы. Благодаря указанному обстоятельству на кривой $\sigma_{1-1}(\nu)$, полученной с ионным пучком от термоионного источника, не должно быть дополнительных максимумов, связанных с наличием в пучке ионов в возбужденных состояниях, а на соответствующей кривой, полученной с пучком от высокочастотного источника, эти максимумы могут появиться.

Наиболее однозначные результаты при таком сравнении должны дать кривые $\sigma_{1-1}(\nu)$ для процесса $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}$, поскольку ион Li^+ имеет только два метастабильных состояния $2s^3S$ и $2s^1S$ с близкими энергиями возбуждения 59 и 60,7 эв, дающих для некоторых пар дополнительные максимумы, расположенные неподалеку от основного максимума. Результаты сравнения кривых $\sigma_{1-1}(\nu)$ для процесса $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}$ в Kr, Ar и H_2 приведены на рис. 11. На кривой, полученной с помощью термоионного источника, наблюдается только один максимум, связанный с процессом $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}$ для иона Li^+ в основном состоянии. На кривой, полученной с помощью высокочастотного источника (проведена пунктиром), появляется дополнительный

максимум, связанный с наличием в пучке Li^+ ионов в возбужденных состояниях $2s\ ^3S$ и $2s\ ^1S$. На рисунке стрелками показаны положения максимумов *) для процессов $\text{Li}^+ (^3S) \rightarrow \text{Li}^-$ и $\text{Li}^+ (^1S) \rightarrow \text{Li}^-$, вычисленные на основании адиабатического критерия Мессе, в предположении, что постоянная a для этих процессов имеет такое же значение, порядка $1,5\ \text{\AA}$, как и для процесса $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$, определяющего положение основного максимума. Как видно из рис. 11, дополнительные максимумы для Kг и Ag в пределах ошибки измерения появляются в тех местах, которые им приписываются адиабатическим критерием Мессе **). Из этого факта следует вывод, что предположение об одинаковости постоянной a для процессов двухэлектронной перезарядки невозбужденных и возбужденных ионов является правильным. Заслуживает внимания тот факт, что дефект резонанса процесса $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$ вследствие большой энергии возбуждения иона Li^+ имеет положительное значение, а это означает, что постоянная a имеет одинаковое значение для эндотермических и экзотермических процессов двухэлектронной перезарядки. Результаты исследования процесса $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$ прямо доказывают возможность применения адиабатического критерия Мессе к процессам двухэлектронной перезарядки этих ионов, а также подтверждают справедливость объяснения природы дополнительных максимумов на кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для процессов $\text{F}^+ \rightarrow \text{F}^-$, $\text{V}^+ \rightarrow \text{V}^-$ и $\text{O}^+ \rightarrow \text{O}^-$.

Сопоставление кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для пучка с примесью ионов в возбужденных состояниях и без нее дает возможность оценить концентрацию возбужденных ионов в первичном пучке. Действительно, если первичный пучок содержит возбужденные ионы только с одной энергией возбуждения, то сечение σ'_{1-1} для такого пучка будет выражаться формулой

$$\sigma'_{1-1} = K\sigma_{1-1}^* + (1 - K)\sigma_{1-1}, \quad (19)$$

где K — концентрация возбужденных ионов, σ_{1-1}^* и σ_{1-1} — сечения двухэлектронной перезарядки возбужденных и невозбужденных ионов. Если ввести обозначение $\alpha = \frac{\sigma_{1-1}^*}{\sigma_{1-1}}$, то формула (19) перепишется в виде

$$\frac{\sigma'_{1-1}}{\sigma_{1-1}} = 1 + K(\alpha - 1). \quad (20)$$

Из формулы (20) следует, что при $\alpha \ll 1$ величина $K = 1 - \frac{\sigma'_{1-1}}{\sigma_{1-1}}$. Оценку K лучше всего производить для таких пар, для которых скорости в основном и дополнительном максимуме сильно отличаются. Для процесса $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$ наибольшее различие в величине этих скоростей — у пары $\text{Li}^+ - \text{H}_2$. Оценка K по кривым $\sigma_{1-1}(v)$ для этой пары при скоростях $v > v'_{\text{max}}$ (v'_{max} — скорость в основном максимуме) дает величину около 0,2.

Как показывает формула (20), вид кривой $\sigma_{1-1}(v)$ существенно зависит от величины K . Было экспериментально установлено, что изменение режима высокочастотного источника приводит к изменению вида кривой $\sigma_{1-1}(v)$, а именно, при неизменном положении основного и дополнительного максимумов изменяется величина сечений в этих максимумах. Очевидно, что этот результат связан с изменением относительного содержания возбужденных ионов в первичном пучке ионов Li^+ при изменении режима высокочастотного источника.

*) Ввиду небольшого различия в энергиях термов $2s\ ^3S$ и $2s\ ^1S$ дополнительные максимумы, связанные с этими состояниями, не разделяются.

**) На кривой $\sigma_{1-1}(v)$ для H_2 не удалось установить положение дополнительного максимума вследствие малой интенсивности пучка Li^+ при малых энергиях, однако из хода кривой видно, что этот максимум существует.

Различие в форме кривых $\sigma_{1-1}(\nu)$, полученных с пучками от термоионного и высокочастотного источников, наблюдается также для процесса $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^-$ (рис. 6). Основной максимум для этого процесса расположен при энергии 130 *кэв* ($\text{Na}^+ - \text{Xe}$) и выше, т. е. не попадает в исследованный интервал энергий. Наиболее простой парой является $\text{Na}^+ - \text{H}_2$, так как в этом случае невозможно образование возбужденных ионов газа мишени. Максимум на кривой в случае высокочастотного источника связан с примесью ионов Na^+ в возбужденных метастабильных состояниях $3s_5\ ^3P_2$ и $3s_3\ ^3P_0$ с очень близкими энергиями возбуждения. Форма кривых $\sigma_{1-1}(\nu)$ для процесса $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^-$ в Ar , Kr и Xe , полученных с пучком от высокочастотного источника, может быть объяснена протеканием процессов двухэлектронной перезарядки возбужденных ионов Na^+ в состояниях $3s_5\ ^3P_2$ и $3d^3F_4$ с одновременным образованием возбужденных двухзарядных ионов газа мишени. Примесь ионов Na^+ в состоянии $3s_5\ ^3P_2$ и $3s_3\ ^3P_0$ к первичному пучку, оцененная по кривым $\sigma_{1-1}(\nu)$, для пары $\text{Na}^+ - \text{H}_2$ составляет примерно 0,25.

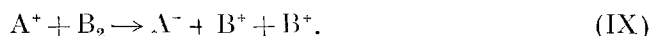
При изучении процесса $\text{K}^+ \rightarrow \text{K}^-$ было обнаружено, что на кривых $\sigma_{1-1}(\nu)$ для газов H_2 , Kr и Xe , полученных с пучком от термоионного и высокочастотного источников, появились максимумы, связанные с наличием метастабильных возбужденных ионов K^+ в первичном пучке. Специальными опытами было установлено, что примесь возбужденных ионов в пучке, полученном от термоионного источника, не связана с возбуждением ионов K^+ при их соударениях с молекулами остаточного газа. Не исключена возможность, что появление возбужденных ионов K^+ в пучке от термоионного источника вызвано рассеянием части ионов пучка на краях диафрагм и крышках камеры масс-монокроматора, сопровождающимся возбуждением рассеянных ионов. Отсутствие этого эффекта для ионов Li^+ и Na^+ связано с тем, что энергии возбуждения метастабильного состояния ионов Li^+ , Na^+ и K^+ равны соответственно 60; 33; 20; 3 *эв*, т. е. у K^+ сечение возбуждения иона K^+ будет больше, чем сечения возбуждения ионов Li^+ и Na^+ *), и следовательно, примесь возбужденных ионов в пучке K^+ будет больше, чем в пучках Li^+ и Na^+ . Обнаружение побочного максимума на кривых $\sigma_{1-1}(\nu)$ для процесса $\text{K}^+ \rightarrow \text{K}^-$ облегчается тем обстоятельством, что побочный максимум лежит очень далеко от основного (у пары $\text{K}^+ \rightarrow \text{K}^-$ эти максимумы расположены при энергиях 40 и 306 *кэв* соответственно). Благодаря этому в области побочного максимума $\alpha \gg 1$, и поэтому из формулы (20) следует, что $\frac{\sigma_{1-1} - \sigma_{1-1}}{\sigma_{1-1}} = K\alpha$, т. е. побочный максимум можно обнаружить даже при малом K , если только α достаточно велико.

Проведенный выше анализ показывает, что для всех исследованных пар, у которых кривая $\sigma_{1-1}(\nu)$ имеет сложную структуру, эту структуру можно объяснить с помощью адиабатического критерия Месси, исходя из того, что наряду с процессом двухэлектронной перезарядки, когда все частицы находятся в основных состояниях, идут также процессы двухэлектронной перезарядки с участием возбужденных частиц.

Максимумы на кривых $\sigma_{1-1}(\nu)$ наблюдаются также для нескольких случаев двухэлектронной перезарядки в молекулярных газах (процессы $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^-$, $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$, $\text{B}^+ \rightarrow \text{B}^-$, $\text{F}^+ \rightarrow \text{F}^-$, $\text{O}^+ \rightarrow \text{O}^-$ в H_2 и $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^-$ и $\text{Cl}^+ \rightarrow \text{Cl}^-$ в N_2). При обсуждении двухэлектронной перезарядки в

*) Утверждение об увеличении сечения возбуждения ионов щелочных металлов с увеличением их атомного номера подтверждается данными работы ⁴⁷, в которой было показано, что интенсивность линий искрового спектра щелочных металлов, возникающего при прохождении пучков этих ионов через пары ртути, растет с увеличением атомного номера иона.

молекулярных газах следует иметь в виду, что этот процесс может идти двумя различными путями, которые можно схематически представить формулами



Дефект резонанса процесса (VIII), при котором образуется медленный двухзарядный молекулярный ион *), можно вычислить по формуле (3). Что же касается процесса (IX), то дефект резонанса этого процесса следует вычислять по формуле

$$\Delta E = V_A^I + S_A - (E_{\text{дисс}} + 2V_B^I + E_{\text{п}}), \quad (21)$$

где $E_{\text{дисс}}$ — энергия диссоциации молекулы B_2 , а $E_{\text{п}}$ — потенциальная энергия двух образовавшихся ионов B^+ . Легко понять, что двухэлектронная перезарядка в водороде может осуществляться только по схеме (IX). Дефект резонанса в этом случае может быть однозначно вычислен, поскольку величина $E_{\text{п}}$ для двух протонов, образовавшихся из невозбужденной молекулы H_2 , известна ⁴⁸. Иначе обстоит дело для других молекулярных газов, для которых величина $E_{\text{п}}$ неизвестна, и поэтому дефект резонанса может быть рассчитан только для процесса, идущего по схеме (VIII), да и то только в том случае, когда известны первый и второй ионизационные потенциалы молекулы B_2 .

В таблице IV приведены значения постоянной a для двухэлектронной перезарядки в молекулярных газах, рассчитанные на основании адиабатического критерия (2). Для пар $H^+ - N_2$ и $Cl^+ - N_2$ было предположено, что процесс двухэлектронной перезарядки идет по схеме (VIII) и для вычисления дефекта резонанса был использован потенциал появления иона N_2^{++} , определенный в работе ⁴⁹. Вычисление a для пар $B^+ - H_2$ и $F^+ - H_2$ производилось в предположении, что процессу двойной перезарядки невозбужденного иона соответствует максимум, расположенный при наибольшей скорости.

Как видно из таблицы IV, значения a для двухэлектронной перезарядки в молекулярных газах изменяются в широких пределах и значительно отличаются от среднего значения 1,5 Å, характерного для атомарных газов. Анализ кривых $\sigma_{1-1}(\nu)$ для пар $B^+ - H_2$ и $F^+ - H_2$ показывает, что в этих случаях постоянная a для процессов двухэлектронной перезарядки невозбужденного и возбужденного иона не одинакова. Таким образом, зависимость величины a от природы сталкивающихся частиц оказывается различной для атомарных и молекулярных газов. Для атомарных газов эта постоянная слабо зависит от природы сталкивающихся частиц от состояния возбуждения иона, для молекулярных газов эти закономерности не имеют места. Аналогичные обстоятельства, как показали Хастед и его сотрудники ¹⁴, наблюдается в случае процесса одноэлектронной перезарядки однозарядных положительных ионов.

*) Естественно, что процесс типа (VIII) может иметь место только в том случае, когда ион B_2^{++} стабилен.

Таблица IV

Пара ион—молекула	a в Å
$H^+ - H_2$	2,3
$O^+ - H_2$	0,9
$F^+ - H_2$	0,9
$B^+ - H_2$	1,0
$Li^+ - H_2$	0,9
$H^+ - N_2$	2,0
$Cl^+ - N_2$	0,5

Процесс $A^0 \rightarrow A^-$

Так же как и для процесса $A^+ \rightarrow A^-$, сначала произведем анализ кривых $\sigma_{0-1}(v)$ для процесса $A^0 \rightarrow A^-$ в инертных газах. Наиболее просто этот анализ осуществляется в случае $H^0 \rightarrow H^-$, поскольку в данном случае заведомо известно, что пучок атомов водорода не содержит метастабильных атомов. Дело заключается в том, что хотя атом водорода и имеет метастабильное состояние $2^2S_{1/2}$ с длительностью жизни порядка $0,1 \text{ сек}$, однако нейтральный пучок, перед тем как войти в камеру столкновений, проходил через электрическое поле (конденсатор *II* на рис. 1 для очистки пучка от заряженных частиц). Воздействие этого поля уменьшало время жизни возбужденного состояния до $2 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$, благодаря чему нейтральный пучок, поступавший в камеру столкновений, не содержал возбужденных атомов.

Имея в виду вышесказанное, можно утверждать, что процесс захвата электрона атомом водорода может идти по пути, когда все частицы находятся в основных состояниях



с дефектом резонанса

$$\Delta E_0 = S_A - V_B^I, \quad (22)$$

либо с образованием возбужденного медленного иона



с дефектом резонанса

$$\Delta E_1 = S_A - (V_B^I + E_{B^*}), \quad (23)$$

где E_{B^*} — энергия возбуждения иона B^+ .

Возникает вопрос о том, какому из этих процессов следует приписать максимум на кривых $\sigma_{0-1}(v)$ на рис. 7. Если допустить, что этот максимум связан с процессом (XI), протекающим с возбуждением наиболее низко лежащего уровня иона B^+ , то тогда, исходя из адиабатического критерия Месси, для пар H^0-He , H^0-Ne , H^0-Ag и H^0-Kg получается примерно одинаковое значение постоянной a , равное в среднем $1,3 \text{ \AA}$. Считая, что это значение a остается таким же для процессов $H^0 \rightarrow H^-$, сопровождающихся возбуждением более высоко лежащих уровней иона B^+ , мы можем, пользуясь критерием Месси, рассчитать положение максимумов для этих процессов. Для пары H^0-Ag такой расчет показывает, что в интервале энергий $4-10 \text{ кэв}$ должно быть расположено довольно большое число максимумов, т. е. на кривой $\sigma_{0-1}(v)$ в этой области энергий должен наблюдаться широкий максимум. Однако в действительности (см. рис. 7) от 4 до 10 кэв сечение σ_{0-1} довольно быстро уменьшается. Аналогичные обстоятельства имеют место для процесса $H^0 \rightarrow H^-$ в остальных инертных газах. Предположению о том, что максимум на кривых $\sigma_{0-1}(v)$ связан с процессом (XI), противоречит и форма этих кривых для процесса $O^0 \rightarrow O^-$. Например, если считать, что для пары O^0-Ag максимум на кривой $\sigma_{0-1}(v)$ при 55 кэв соответствует процессу (XI) с возбуждением наиболее низко лежащего уровня иона Ag^+ , то максимум для процесса (X) должен появляться при энергии $\approx 17 \text{ кэв}$. Фактически, начиная с 10 кэв , сечение σ_{0-1} для пары O^0-Ag непрерывно растет с увеличением энергии (рис. 27). Для процесса $O^0 \rightarrow O^-$ в Kg и He вышесказанное предположение о природе максимума также приводит к противоречию с фактическим ходом кривых $\sigma_{0-1}(v)$.

Таким образом, мы приходим к выводу, что максимумы на кривых $\sigma_{0-1}(v)$ для процесса $H^0 \rightarrow H^-$ обусловлены процессом захвата электрона, при кото-

ром медленный ион остается в основном состоянии (процесс (X)). Постоянная a для этого процесса в инертных газах оказывается равной примерно 3 Å. Следует отметить, что для процесса $H^0 \rightarrow H^-$ в молекулярных газах, в отличие от процессов двухэлектронной перезарядки, постоянная a получается такой же, как и для атомарных газов (см. ниже рис. 12), если считать, что захват электрона у молекулы сопровождается диссоциацией молекулярного иона.

Можно указать еще на одно отличие процессов $H^0 \rightarrow H^-$ и $H^+ \rightarrow H^-$ в инертных газах. Как указывалось выше, в случае процесса $H^+ \rightarrow H^-$ влияние процессов с образованием возбужденного медленного иона на форму кривой $\sigma_{1-1}(v)$ довольно велико, что приводит к появлению широкого дополнительного максимума с высотой в случае Ar, Kr и Xe, большей или сравнимой с высотой основного максимума (рис. 3). Ничто подобное не имеет места для процессов $H^0 \rightarrow H^-$. Например, для пары $H^0 - Ar$ образование возбужденного иона Ar в результате процесса $H^0 \rightarrow H^-$ должно дать дополнительные максимумы в интервале 15—35 кэв. Обратившись к кривой $\sigma_{0-1}(v)$ для этой пары (рис. 7), мы видим, что в этом интервале энергий наблюдается только некоторое замедление спада сечения σ_{0-1} с увеличением энергии атома. Из сделанного сопоставления можно заключить, что относительная вероятность процессов $H^0 \rightarrow H^-$ с образованием возбужденных медленных ионов меньше, чем таковая для процессов $H^+ \rightarrow H^-$ в тех же газах.

Переходя теперь к анализу кривых $\sigma_{0-1}(v)$ для процессов захвата электрона атомами He, B, C, O и F, необходимо иметь в виду, что атомный пучок, использованный для измерения сечений σ_{0-1} , получался путем нейтрализации пучка соответствующих однозарядных положительных ионов в паро-ртутной мишени. Поскольку захват электрона положительным ионом, сталкивающимся с атомом ртути, может происходить как на основной, так и на возбужденный уровень, в образующемся после прохождения мишени нейтральном пучке могут содержаться возбужденные метастабильные атомы. Концентрация метастабильных атомов в нейтральном пучке зависит от вероятностей процессов, приводящих к появлению и исчезновению невозбужденных и возбужденных атомов. Кроме того, при толщинах мишени, недостаточно малых для того, чтобы имели место однократные столкновения ионов с атомами ртути и недостаточно больших, чтобы выходящий из мишени пучок имел равновесный состав по возбужденным состояниям, концентрация возбужденных атомов будет зависеть от толщины мишени. Поскольку, как это следует из формулы (19), измеряемое сечение зависит от концентрации K возбужденных частиц в первичном пучке, в указанной выше области толщин мишени измеряемое сечение должно зависеть от K . Отсутствие такой зависимости позволяет сделать вывод о том, что концентрация возбужденных атомов в нейтральном пучке мала.

Исследование зависимости сечений σ_{0-1} и σ_{01} от толщины паро-ртутной мишени для атомов He, B, C, O и F показало, что для всех атомов, кроме атомов He, сечения σ_{0-1} и σ_{01} не зависели от толщины мишени. Таким образом, только пучок атомов He содержал заметное количество частиц в возбужденных состояниях.

Проведенный выше анализ делает весьма вероятным утверждение о том, что максимумы на кривых $\sigma_{0-1}(v)$ для процессов $O^0 \rightarrow O^-$ в Ar, Kr и Xe, $C^0 \rightarrow C^-$ в Kr и Xe и $F^0 \rightarrow F^-$ в Kr и Xe, а также плато на кривых $\sigma_{0-1}(v)$ для процесса $B^0 \rightarrow B^-$ в Kr и Xe (см. рис. 9) следует приписать процессу (X), когда все частицы находятся в основных состояниях.

Исходя из этого утверждения, можно рассчитать постоянную a для перечисленных выше пар. В результате этого расчета оказывается, что

постоянная a не сильно отличается от среднего значения 3 Å, полученного для процессов $H^0 \rightarrow H^-$ в инертных газах. Степень отклонения величины a

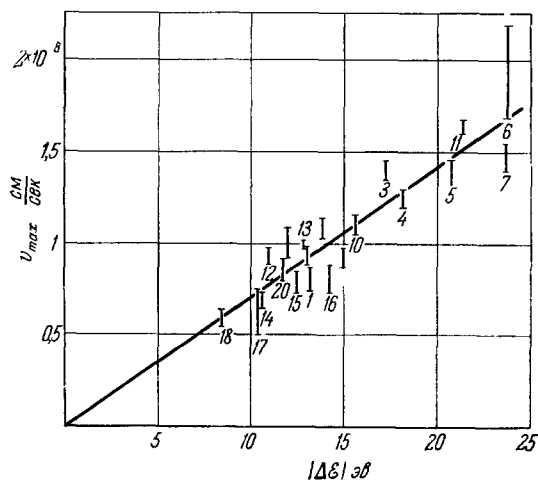


Рис. 12.

Процессы: 1— $H^0 \rightarrow H^-$ в Kr; 2— $H^0 \rightarrow H^-$ в Ar; 3— $H^0 \rightarrow H^-$ в H_2 ; 4— $H^0 \rightarrow H^-$ в O_2 ; 5— $H^0 \rightarrow H^-$ в Ne; 6— $H^0 \rightarrow H^-$ в He; 7— $H^0 \rightarrow H^-$ в N_2 ; 8— $He^0 \rightarrow He^-$ в Xe; 9— $He^0 \rightarrow He^-$ в Kr; 10— $He^0 \rightarrow He^-$ в Ar; 11— $He^0 \rightarrow He^-$ в Ne; 12— $C^0 \rightarrow C^-$ в Xe; 13— $C^0 \rightarrow C^-$ в Kr; 14— $O^0 \rightarrow O^-$ в Kr; 15— $O^0 \rightarrow O^-$ в Kr; 16— $O^0 \rightarrow O^-$ в Ar; 17— $F^0 \rightarrow F^-$ в Kr; 18— $F^0 \rightarrow F^-$ в Xe; 19— $B^0 \rightarrow B^-$ в Kr; 20— $B^0 \rightarrow B^-$ в Xe.

для различных пар атом—атом от этого среднего значения видна на рис. 12, где нанесены точки зависимости v_{max} от $|\Delta E|$, а тангенс угла наклона проведенной на нем прямой соответствует постоянной a , равной 3 Å.

Следует отметить, что постоянная a для процесса $A^0 \rightarrow A^-$ значительно отличается от таковой для процесса $A^+ \rightarrow A^-$, что особенно наглядно видно на рис. 13, где графики $v_{max} = f(|\Delta E|)$ для обоих процессов нанесены на одном рисунке. В свою очередь постоянные a для процессов $A^0 \rightarrow A^-$ и $A^+ \rightarrow A^-$ значительно меньше, чем эта постоянная для процесса $A^+ \rightarrow A^0$, которая, как уже упоминалось, по данным Хастеда и его сотрудников, равна 8 Å. Таким образом, результаты исследования процессов $A^+ \rightarrow A^0$, $A^+ \rightarrow A^-$ и $A^0 \rightarrow A^-$ позволяют сформулировать вывод, что постоянная a , входящая в адиабатический критерий Мессе, существенно зависит от типа процесса и слабо зависит от природы пары сталкивающихся частиц.

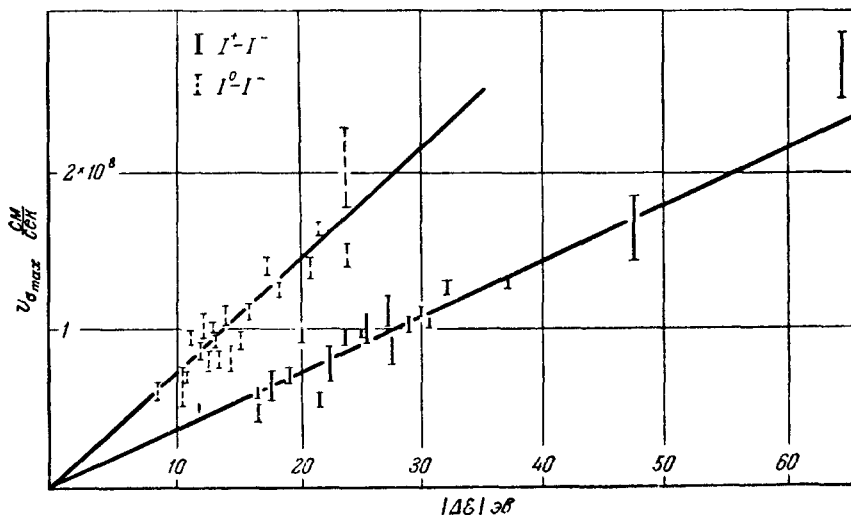
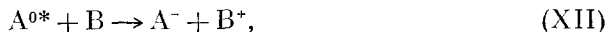


Рис. 13.

При интерпретации формы кривых $\sigma_{0-1}(v)$ для процессов $He^0 \rightarrow He^-$ следует учесть наличие в пучке атомов He примеси метастабильных атомов

в состояниях $2s^1S$ и $2s^3S$. Наличие такой примеси приводит к тому, что наряду с процессом захвата электрона атомом в основном состоянии будет идти процесс



т. е. процесс захвата электрона возбужденным атомом. Дефект резонанса этого процесса вычисляется по формуле

$$\Delta E_2 = (S_A + E_A) - V_B^I, \quad (24)$$

где E_A — энергия возбуждения атома А.

Из сопоставления формул (24) и (22) следует, что для всех $E_A < 2|\Delta E_0|$ имеет место неравенство

$$|\Delta E_0| > |\Delta E_2|. \quad (25)$$

Из неравенства (25) вытекает, что при одинаковом значении постоянной a для процессов (XII) и (X) максимумы на кривой $\sigma_{0-1}(v)$, обусловленные процессами (XII), располагаются при меньшей скорости, чем максимумы для процесса (X).

При рассмотрении кривых $\sigma_{0-1}(v)$ для процессов $\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^-$ в Ne, Ar, Kr и Xe (см. рис. 8) мы будем исходить из предположения, что наблюдающиеся на них максимумы обусловлены захватом электрона возбужденными атомами He в метастабильных состояниях $2s^1S$ и $2s^3S$ *). Значения a для этих процессов при указанном выше предположении близки к 3 \AA , как это видно из рис. 12. Таким образом, предположение о наличии в пучке атомов He метастабильных атомов подтверждается как ранее описанными опытами, установившими зависимость сечения σ_{0-1} от толщины паровой мишени, так и существованием дополнительных максимумов на кривых $\sigma_{0-1}(v)$ для процессов $\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^-$ в Ne, Ar, Kr и Xe. Дальнейший рост кривой $\sigma_{0-1}(v)$ после прохождения максимума для процессов $\text{He}^0 \rightarrow \text{He}^-$ объясняется наличием в области больших скоростей максимумов, связанных процессами (X) и (XI). Дальнейший рост кривой $\sigma_{0-1}(v)$ для процессов $\text{V}^0 \rightarrow \text{V}^-$ в Kr и Xe (см. рис. 9) после прохождения плато объясняется наличием в области больших скоростей максимумов, связанных с процессами (XI).

Сформулируем основные выводы, вытекающие из анализа кривых $\sigma_{1-1}(v)$ и $\sigma_{0-1}(v)$ с помощью адиабатического критерия Месси.

1. Для определения положения максимумов на кривых $\sigma_{1-1}(v)$ и $\sigma_{0-1}(v)$ можно применять адиабатический критерий Месси.

2. Постоянная a , входящая в этот критерий, для большого числа пар сталкивающихся частиц в среднем равна $1,5 \text{ \AA}$ и 3 \AA для процессов $A^+ \rightarrow A^-$ и $A^0 \rightarrow A^-$, т. е. существенно зависит от типа процесса, но слабо зависит от природы пары сталкивающихся частиц.

3. Постоянная a примерно одинакова для процессов, в которых участвуют частицы в основном состоянии и для процессов с участием возбужденных частиц.

4. Форма кривых $\sigma_{1-1}(v)$ и $\sigma_{0-1}(v)$, имеющих сложную структуру, может быть полностью объяснена участием в процессах $A^+ \rightarrow A^-$ и $A^0 \rightarrow A^-$ не только частиц в основных состояниях, но также и возбужденных частиц.

*) Ввиду небольшого различия в энергиях термов $2s^1S$ и $2s^3S$ обусловленные ими максимумы не разделяются.

в) ХОД КРИВОЙ $\sigma(v)$ В ОБЛАСТИ МАЛЫХ СКОРОСТЕЙПроцесс $A^+ \rightarrow A^-$

В предыдущей главе было установлено, что положение максимума на кривой $\sigma(v)$ для процессов $A^+ \rightarrow A^-$ и $A^0 \rightarrow A^-$ определяется адиабатическим критерием Мессии. Вторым, и, пожалуй, более важным, требованием адиабатической гипотезы является определенный закон изменения сечения в зависимости от скорости в области малых скоростей $\left(\frac{a|\Delta E|}{h\nu} \gg 1\right)$, выражающийся формулой (1), которую можно записать в другом виде:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{ka|\Delta E|}{h} \frac{1}{v}. \quad (26)$$

Таким образом, если для данного процесса в области малых скоростей имеет место линейная зависимость между величинами $\ln \sigma$ и $\frac{1}{v}$, то к этому процессу применима адиабатическая гипотеза. По тангенсу угла наклона графика этой линейной зависимости может быть определено произведение постоянных k и a . Если для этого же процесса по положению максимума независимо определена постоянная a , то может быть вычислена постоянная k , входящая в формулу (1).

При рассмотрении вопроса о ходе кривой $\sigma_{1-1}(v)$ в области малых скоростей прежде всего следует иметь в виду, что ход кривой в этой области может быть искажен благодаря присутствию в первичном ионном пучке возбужденных ионов. Это искажение будет иметь место в том случае, когда дополнительные максимумы, связанные с двухэлектронной перезарядкой возбужденных ионов, могут попасть в адиабатическую область. По этой причине для выяснения закона изменения $\sigma_{1-1}(v)$ в области малых скоростей не могут быть использованы кривые $\sigma_{1-1}(v)$ для процесса $K^+ \rightarrow K^-$ (см. выше), а также кривые $\sigma_{1-1}(v)$ для процессов $Na^+ \rightarrow Na^-$ и $Li^+ \rightarrow Li^-$, полученные с пучком от высокочастотного источника (см. рис. 6 и 11).

Искажение хода кривой $\sigma_{1-1}(v)$ в адиабатической области может иметь место также в том случае, когда в процессе двухэлектронной перезарядки возникают возбужденные медленные ионы. Такое искажение наиболее вероятно тогда, когда дополнительные максимумы, связанные с этими процессами, расположены близко от основного максимума, а исследуемая область скоростей расположена недостаточно далеко от основного максимума.

На основании всего вышесказанного можно сделать вывод, что наилучшей кривой для выяснения вопроса о законе изменения сечения σ_{1-1} в области малых скоростей является кривая $\sigma_{1-1}(v)$ для процесса $Na^+ \rightarrow Na^-$ в H_2 с пучком Na^+ , полученным от термоионного источника. Этот вывод основан на том, что для данной пары, с одной стороны, исключено искажение адиабатической области, так как в данном случае в процессе двухэлектронной перезарядки не могут участвовать возбужденные частицы, и, с другой стороны, точки кривой $\sigma_{1-1}(v)$ для этой пары соответствуют наибольшим значениям параметра $\frac{a|\Delta E|}{h\nu}$.

График зависимости $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{v}\right)$ для процесса $Na^+ \rightarrow Na^-$ в H_2 приведен на рис. 14. Как видно из этого графика, ряд точек хорошо ложится на прямую линию. Однако точки, соответствующие наименьшим скоростям, начиная со скорости $4,1 \cdot 10^7$ см/сек, отклоняются от прямой линии тем сильнее, чем меньше скорость иона. Отклонение точек при малых скоростях от

линейной зависимости между $\ln \sigma$ и $\frac{1}{v}$ не является случайным, так как график $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{v}\right)$ для процессов $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^-$ в Ar, Kr и Xe имеет совершенно такой же вид, как и для процесса $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^-$ в H_2 .

Аналогичное обстоятельство имеет место и для процесса $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$, что видно из рис. 15, где приведен график зависимости $\ln \sigma_{1-1} = f\left(\frac{1}{v}\right)$ для этого процесса в H_2 (пучок ионов Li^+ от термоионного источника). В данном случае от прямой отклоняются две точки в районе максимума (точка с наименьшим значением $\frac{1}{v}$ соответствует максимуму кривой $\sigma_{1-1}(v)$) и одна точка при наименьшей скорости ($3,7 \cdot 10^7$ см/сек) исследованного интервала скоростей. Аналогичный характер имеют графики процессов $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$ в Ar, Kr и Xe.

Нарушение адиабатического закона уменьшения сечения с уменьшением скорости в области малых скоростей, где этот закон должен выполняться более строго, имеет место и для процессов $\text{A}^0 \rightarrow \text{A}^-$ (см. ниже) и $\text{A}^+ \rightarrow \text{A}^{0+}$. В работах, посвященных возбуждению и ионизации атомов ионным ударом, также описано резкое уменьшение скорости спада сечения в области малых скоростей^{50, 51}. По-видимому, нарушение адиабатического закона (1) в области малых скоростей вызывается некоторой, общей для всех этих процессов причиной, к выяснению которой мы вернемся ниже, после рассмотрения графиков $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{v}\right)$ для процесса $\text{A}^0 \rightarrow \text{A}^-$.

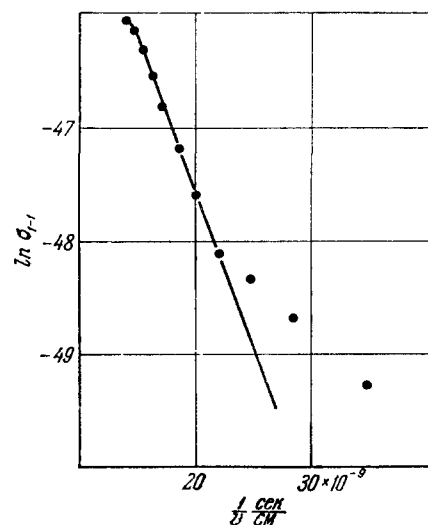


Рис. 14.
Процесс $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^-$ в H_2

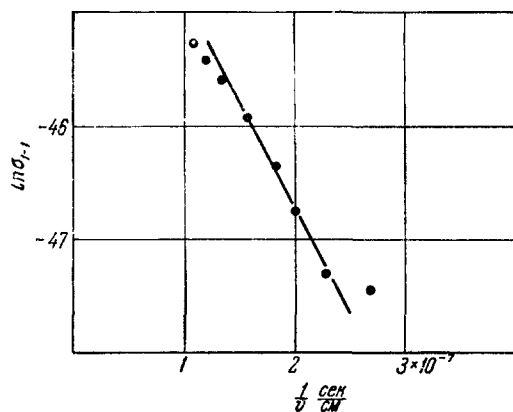


Рис. 15.
Процесс $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$ в H_2

партнеров пары сталкивающихся частиц влияет на скорость спада сечения в области выполнения формулы (1), определяемую постоянной k в этой формуле. В таблице V приведены значения произведения ka для процессов $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^-$ и $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$ в H_2 , Ar, Kr и Xe, вычисленные по тангенсу угла наклона линейной части графика зависимости $\ln \sigma_{1-1} = f\left(\frac{1}{v}\right)$.

Следует обратить внимание еще на одну особенность кривых $\sigma_{1-1}(v)$ в области $v < v_{\text{max}}$. Оказывается, что ход этой кривой удовлетворяет формуле (4) для точек, совсем близких к максимуму (см. рис. 15), т. е. для скоростей, для которых условие $\frac{a|\Delta E|}{h\nu} \gg 1$ не выполняется.

Представляет интерес выяснить, каким образом природа

Для тех пар ион — молекула, для которых на кривой $\sigma_{1-1}(\nu)$ достигнут максимум, приведены также значения постоянных a и k раздельно.

Таблица V

Пара ион—молекула	a в Å	ka в Å	k
$\text{Li}^+ - \text{H}_2$	0,9	1,8	2,0
$\text{Li}^+ - \text{Ar}$		2,2	
$\text{Li}^+ - \text{Kr}$	1,4	3,1	2,2
$\text{Li}^+ - \text{Xe}$	1,7	4,0	2,4
$\text{Na}^+ - \text{H}_2$		2,6	
$\text{Na}^+ - \text{Ar}$		2,3	
$\text{Na}^+ - \text{Kr}$		3,1	
$\text{Na}^+ - \text{Xe}$		3,8	

Из данных таблицы V можно сделать следующие выводы относительно двухэлектронной перезарядки в инертных газах: 1) произведение ka слабо зависит от рода иона щелочного металла и 2) ka растет с ростом атомного номера частицы газа мишени. Поскольку постоянная a слабо зависит от природы частиц пары, то величина k также растет с увеличением атомного номера частицы газа мишени. В этом отношении двухэлектронная перезарядка отличается от одноэлектронной, для которой постоянная k слабо зависит от рода пары ион — атом¹⁷.

Процесс $A^0 \rightarrow A^-$

Для выяснения закона изменения сечения σ_{0-1} в зависимости от скорости атома в области малых скоростей наиболее пригодны кривые $\sigma_{0-1}(\nu)$ для процессов $\text{B}^0 \rightarrow \text{B}^-$, $\text{C}^0 \rightarrow \text{C}^-$, $\text{O}^0 \rightarrow \text{O}^-$ и $\text{F}^0 \rightarrow \text{F}^-$ в He и Ne. Это утверждение оправдывается тем, что пучки атомов B, C, O и F не содержат заметного количества метастабильных возбужденных атомов, и следовательно, исключается возможность искажения хода кривой $\sigma_{0-1}(\nu)$ в интересующей нас области скоростей благодаря процессу захвата электрона возбужденными атомами. С другой стороны, дополнительные максимумы, связанные с образованием медленных возбужденных ионов, лежат очень далеко от основного максимума, что, как упоминалось выше, исключает возможность искажения кривой в области малых скоростей. К сказанному следует добавить, что значения адиабатического параметра $\frac{a^1 \Delta \varepsilon}{h\nu}$ для процессов захвата электрона атомами имеют в газах He и Ne наибольшие значения.

Построение графиков зависимости $\ln \sigma_{0-1} = f\left(\frac{1}{\nu}\right)$ показало, что для всех вышеуказанных процессов имеет место линейная зависимость между величинами $\ln \sigma_{0-1}$ и $\frac{1}{\nu}$. Насколько хорошо точки ложатся на прямую линию, видно из рис. 16, где приведен соответствующий график для пары O—Ne. Только в одном случае для пары B—Ne наблюдалось отклонение от линейной зависимости для наименьшей скорости исследованного интервала скоростей (рис. 17).

Значения ka , определенные по тангенсу угла наклона графиков $\ln \sigma_{0-1} = f\left(\frac{1}{\nu}\right)$ приведены в таблице VI.

Как видно из этой таблицы, значения ka растут с увеличением атомного номера частицы газа мишени. Влияние рода быстрого атома сказыв-

Таблица VI

Значения ka в А				
Процесс Газ	$B^0 \rightarrow B^-$	$C^0 \rightarrow C^-$	$O^0 \rightarrow O^-$	$F^0 \rightarrow F^-$
He	5,1	5,5	4,2	3,8
Ne	6,5	7,0	6,6	4,8

вается у более тяжелых атомов O и F. С увеличением атомного номера быстрого атома величина ka уменьшается. Значения ka для процесса $A^0 \rightarrow A^-$ больше, чем для процесса $A^+ \rightarrow A^-$, по-видимому, за счет того, что постоянная a для первого процесса больше, чем для второго. Если учесть, что значение a для процесса $A^0 \rightarrow A^-$ в среднем равно 3λ , то постоянные k для процессов $A^0 \rightarrow A^-$ и $A^+ \rightarrow A^-$ мало отличаются друг от друга.

Таким образом, весь экспериментальный материал, пригодный для суждения по данному вопросу, показывает, что адиабатическая гипотеза

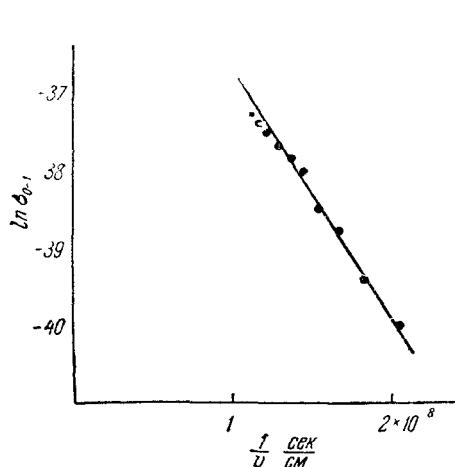


Рис. 16.

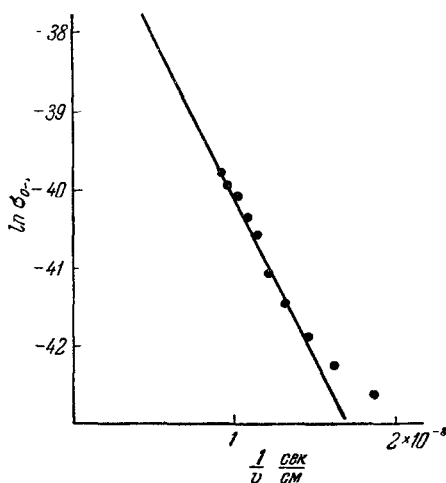
Процесс $O^0 \rightarrow O^-$ в Ne

Рис. 17.

Процесс $B^0 \rightarrow B^-$ в Ne

применима к процессам $A^+ \rightarrow A^-$ и $A^0 \rightarrow A^-$. Остается только неясным вопрос о причинах отклонения от экспоненциального спада сечений σ_{1-1} и σ_{0-1} при самых малых скоростях частиц, исследованных в настоящей работе. По этому поводу могут быть высказаны три предположения: 1) имеет место сближение потенциальных кривых начального и конечного состояний системы сталкивающихся частиц, 2) постоянная a зависит от скорости частиц и 3) относительная скорость частиц, при которой происходит данный процесс, не равна их относительной скорости перед столкновением *).

Первое предположение может быть сразу же отброшено, так как ему противоречит малая величина сечений в области нарушения формулы (1). Кроме того, с точки зрения этого предположения непонятно, почему в области больших скоростей формула (1) выполняется.

*) Последнее предположение было высказано В. М. Дукельским во время дискуссии на конференции по электронным и атомным столкновениям (Рига, июнь 1959 г.).

Отклонение точек от прямолинейной части графика $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{v}\right)$ таково, что с помощью второго предположения оно объясняется уменьшением величины a с уменьшением скорости. Так, например, легко подсчитать, что отклонение от прямой последней точки на графике $\ln \sigma_{1-1} = f\left(\frac{1}{v}\right)$ для процесса $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Na}^-$ в H_2 соответствует уменьшению a на 10%. Однако уменьшение a с уменьшением скорости представляется маловероятным. Скорее можно было бы ожидать, что a будет уменьшаться с увеличением скорости.

Для того чтобы объяснить нарушение формулы (1) на основе третьего допущения, необходимо предположить, что $v_{\text{нст}} > v$, где $v_{\text{нст}}$ — истинная скорость, при которой происходит рассматриваемый процесс и v — скорость перед соударением. Увеличение скорости $\Delta v = v_{\text{нст}} - v$ вызывается действием сил взаимодействия между сталкивающимися частицами. Это увеличение скорости может быть вызвано силами, приводящими к осуществлению данного процесса, но может быть обусловлено действием других сил.

Из элементарных подсчетов вытекает формула

$$\frac{\Delta p_{\parallel}}{p_{\parallel}} = \frac{v \left| \Delta \frac{1}{v} \right|}{1 - v \left| \Delta \frac{1}{v} \right|}, \quad (27)$$

позволяющая вычислить относительное изменение составляющей импульса, параллельной траектории частицы, по значениям экспериментально определяемых величин v и $\left| \Delta \frac{1}{v} \right|$. Так, например, для трех отклоняющихся точек на рис. 15 (скорости $4,1 \cdot 10^7$; $3,5 \cdot 10^7$ и $2,9 \cdot 10^7$ см/сек) величина $\frac{\Delta p_{\parallel}}{p_{\parallel}}$ принимает значения 0,08; 0,18 и 0,28. Анализ экспериментальных результатов показывает, что величина $\frac{\Delta p_{\parallel}}{p_{\parallel}}$ зависит от природы ударяющей и ударяемой частиц.

Следует подчеркнуть большую важность строгого доказательства справедливости третьего предположения, так как в случае его верности по отклонению точек от прямолинейной части графика $\ln \sigma = f\left(\frac{1}{v}\right)$ можно будет вычислять неподдающуюся непосредственному измерению величину $\frac{\Delta p_{\parallel}}{p_{\parallel}}$ *). Однако пока не видно другого способа этого доказательства,

кроме прямого вычисления величины $\frac{\Delta p_{\parallel}}{p_{\parallel}}$ и сравнения вычисленного значения со значением, вытекающим из формулы (27). Экспериментальный материал, необходимый для таких сопоставлений, еще крайне недостаточен, поэтому очень важной задачей физики атомных столкновений является дальнейшее изучение функций $\sigma(v)$ для различных процессов в области малых скоростей.

Эта область также интересна и тем, что для сталкивающихся частиц с небольшим числом электронов возможен квантовомеханический расчет сечения процесса с использованием метода возмущенных стационарных состояний ⁵². В случае интересующих нас процессов $\text{A}^+ \rightarrow \text{A}^-$ и $\text{A}^0 \rightarrow \text{A}^-$

*) Опыты по рассеянию могут дать только $\frac{\Delta p_{\perp}}{p_{\perp}}$, т. е. относительное изменение составляющей импульса, перпендикулярной траектории частицы.

такой расчет пока был проделан только для процесса $H^+ \rightarrow H^-$ в He^{53} . Сопоставление данных теоретического расчета и экспериментальных данных приведено на рис. 18. Как видно из этого рисунка, имеет место значительное расхождение экспериментальных и теоретических данных.

Указанное расхождение, по-видимому, нужно объяснить неточностью теоретического расчета, связанной с представлением относительного движения сталкивающихся частиц в виде плоских волн, что незаконно в области медленных столкновений, к которым только и приложим метод возмущенных стационарных состояний. Представляет значительный интерес в дальнейшем произвести новые, более точные расчеты для процессов $H^+ \rightarrow H^-$ и $H^0 \rightarrow H^-$ в He и H_2 , а с другой стороны, измерить эффективные сечения указанных процессов при скоростях, меньших, чем это сделано до сих пор.

г) ХОД КРИВОЙ $\sigma(v)$ В ОБЛАСТИ СКОРОСТЕЙ $v > v_{max}$

Подавляющее большинство полученных кривых $\sigma(v)$ расположено в области скоростей $v \leq v_{max}$. В области $v > v_{max}$ расположены часть кривых $\sigma_{1-1}(v)$ для процессов $H^+ \rightarrow H^-$ в He и H_2 и $Li^+ \rightarrow Li^-$ в H_2 и процессов $H^0 \rightarrow H^-$ в пяти благородных газах. Кривые $\sigma_{1-1}(v)$ относятся к случаям, когда в процессе двухэлектронной перезарядки не участвуют частицы в возбужденных состояниях, т.е. мы имеем дело с «чистой» кривой $\sigma(v)$. Что касается процессов $H^0 \rightarrow H^-$ в благородных газах, то ветвь кривой $\sigma_{0-1}(v)$, расположенная в области $v > v_{max}$, может быть искажена за счет процессов $H^0 \rightarrow H^-$, протекающих с образованием медленного возбужденного иона.

Возможность такого искажения зависит от того, насколько близко к основному максимуму расположен дополнительный максимум, связанный с процессом захвата электрона, сопровождающимся образованием медленного иона в напизшем возбужденном состоянии. Расчет показывает, что для процессов $H^0 \rightarrow H^-$ в He и Ne дополнительные максимумы расположены очень далеко от основных, вследствие чего ход кривой $\sigma_{0-1}(v)$ в области скоростей $v \geq v_{max}$ для этих процессов не искажен. В случае Ag , Kr и Xe указанное искажение вполне возможно, однако благодаря значительно меньшей вероятности процесса $H^0 + B \rightarrow H^- + B^+$ по сравнению с процессом $H^0 + B \rightarrow H^- + B^+$, заметного влияния на форму кривой $\sigma_{0-1}(v)$ не оказывает (см. выше).

Представляется интересным выяснить, как влияет на ход кривых $\sigma(v)$ в области $v > v_{max}$ тип процесса и род участвующих в процессе частиц. С этой целью построены графики зависимости $\frac{\sigma}{\sigma_{max}} = f\left(\frac{v}{v_{max}}\right)$ (рис. 19) для процессов $H^+ \rightarrow H^-$ в He и H_2 , $Li^+ \rightarrow Li^-$ в H_2 , $H^0 \rightarrow H^-$ в He и $H^+ \rightarrow H^-$ в He^*). Следует отметить, что для процесса $H^+ \rightarrow H^-$ в He дополнительные

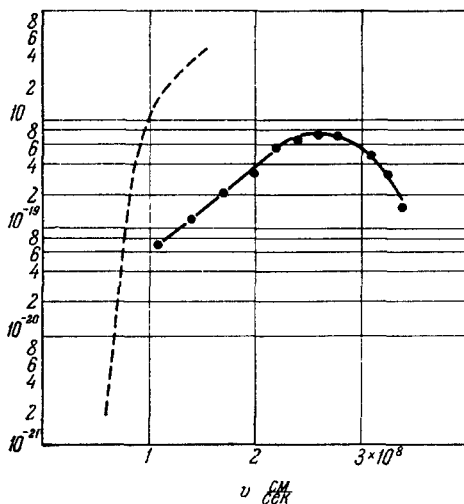


Рис. 18.

Процесс $H^+ \rightarrow H^-$ в He ; — экспериментальная кривая $\sigma_{1-1}(v)$; --- кривая, построенная по данным теоретического расчета (по оси ординат отложено сечение σ_{1-1} см²).

*) Данные для процесса $H^+ \rightarrow H^-$ в He взяты из работы¹⁴.

максимумы, связанные с образованием в этом процессе возбужденных частиц, далеко отстоят от основного максимума, так что и для этого процесса можно считать, что ход кривой $\sigma_{10}(v)$ в рассматриваемой области скоростей является неискаженным.

Рассмотрение рис. 19 приводит к следующим выводам:

1) Уменьшение сечения с увеличением скорости в области $v > v_{\max}$ для процессов двухэлектронной перезарядки происходит гораздо быстрее, чем для процессов одноэлектронной перезарядки.

2) Ход кривой $\frac{\sigma}{\sigma_{\max}} = f\left(\frac{v}{v_{\max}}\right)$ в области $v > v_{\max}$ для двухэлектронной перезарядки не зависит ни от рода иона, ни от рода газа.

3) Ход всех кривых в области $v < v_{\max}$ примерно одинаков.

Последний из этих выводов приводит к некоторому заключению относительно постоянных k и σ_0 , входящих в формулу (1).

Отношение $\frac{\sigma}{\sigma_{\max}}$ на основании формул (1) и (2) можно выразить как функцию $\frac{v}{v_{\max}}$ в виде:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\max}} = \frac{\sigma_0}{\sigma_{\max}} e^{-\frac{k}{v/v_{\max}}}. \quad (28)$$

Одинаковость хода кривой $\frac{\sigma}{\sigma_{\max}} = f\left(\frac{v}{v_{\max}}\right)$

в области $v < v_{\max}$ приводит к заключению, что величины k и $\frac{\sigma_0}{\sigma_{\max}}$ примерно одинаковы для всех представленных на рис. 19 процессов. Физический смысл постоянства этих величин для столь различных процессов пока еще не ясен.

д) ЗАВИСИМОСТЬ СЕЧЕНИЯ В МАКСИМУМЕ ОТ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ

Процесс $A^+ \rightarrow A^-$

Одной из важных характеристик кривой $\sigma(v)$ является величина σ_{\max} , т. е. величина сечения в максимуме. Представляется интересным выяснить, какие факторы влияют на эту величину. Естественно, что σ_{\max} прежде всего может зависеть от природы взаимодействующих частиц. Анализ экспериментального материала по процессам $A^+ \rightarrow A^-$ подтверждает это предположение. Величина $\sigma_{1-1 \max}$ зависит как от рода быстрого иона, так и от рода атома мишени. Зависимость $\sigma_{1-1 \max}$ от рода быстрого иона очень сильна, что видно из рис. 20, где приведены кривые $\sigma_{1-1}(v)$ для семи ионов (газ мишени — Xe). Величина $\sigma_{1-1 \max}$ изменяется в очень широких пределах от $5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ (Li^+) до $2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ (O^+).

При образовании в результате процесса $A^+ \rightarrow A^-$ отрицательного иона в основном состоянии захват двух электронов происходит на два уровня, энергия связи которых измеряется первым ионизационным потенциалом и электронным сродством атома A. Можно высказать предположение, что

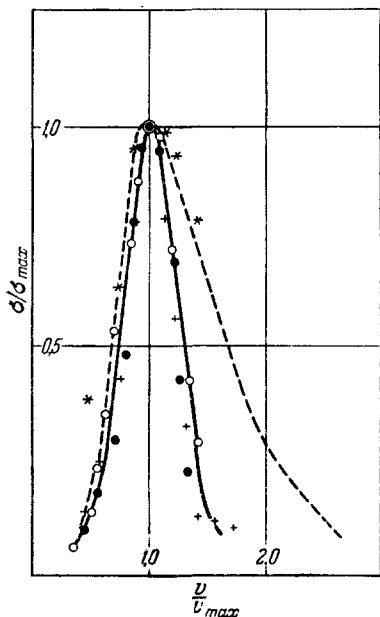


Рис. 19.

Процессы: --- $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}$ в He; * — $\text{H}^0 \rightarrow \text{H}^-$ в He; ● — $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^-$ в H_2 ; + — $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^-$ в He; ○ — $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}^-$ в H_2 .

влияние рода иона на величину $\sigma_{1-1 \max}$ связано с величинами энергии связи уровней атома A , на которые захватываются электроны. С точки зрения этого предположения разумно было ожидать, что величина $\sigma_{1-1 \max}$ монотонно увеличивается с увеличением суммы $V_A^I + S_A$ или, так как $V_A^I \gg S_A$, с увеличением V_A^I . На рис. 21 даны графики зависимостей $\sigma_{1-1 \max}$ от величин V_A^I , S_A и $V_A^I + S_A$, показывающие, что монотонная зависимость $\sigma_{1-1 \max}$ от V_A^I или суммы $V_A^I + S_A$ не имеет места. Из этого следует, что энергии связи уровней, на которые захватываются электроны, не определяют полностью значения $\sigma_{1-1 \max}$, хотя, несомненно, оказывают существенное влияние на эту величину. Это видно хотя бы из того, что наиболее резкое нарушение монотонности кривых $\sigma_{1-1 \max} = f(V_A^I)$ и $\sigma_{1-1 \max} = f(V_A^I + S_A)$ дает ион H^+ . Это, по-видимому, связано с тем, что атом H имеет примерно такое же значение первого ионизационного потенциала, как и атомы O и Cl , но значительно меньшее значение электронного сродства, чем эти атомы, что и приводит к уменьшению значения $\sigma_{1-1 \max}$ для процесса $H^+ \rightarrow H^-$ по сравнению с процессами $O^+ \rightarrow O^-$ и $Cl^+ \rightarrow Cl^-$. С другой стороны, из сопоставления величин $\sigma_{1-1 \max}$ для процессов $H^+ \rightarrow H^-$, $B^+ \rightarrow B^-$ и $Li^+ \rightarrow Li^-$ видно, что одни энергетические параметры недостаточны для определения величины $\sigma_{1-1 \max}$. Действительно, величина электронного сродства для атомов H , B и Li примерно одинакова, а величины ионизационных потенциалов равны 13, 54, 8, 28

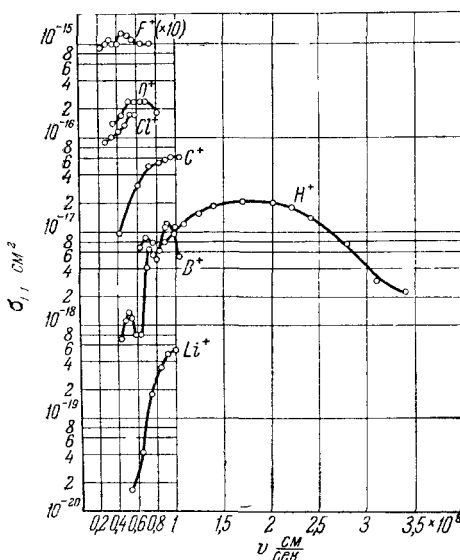
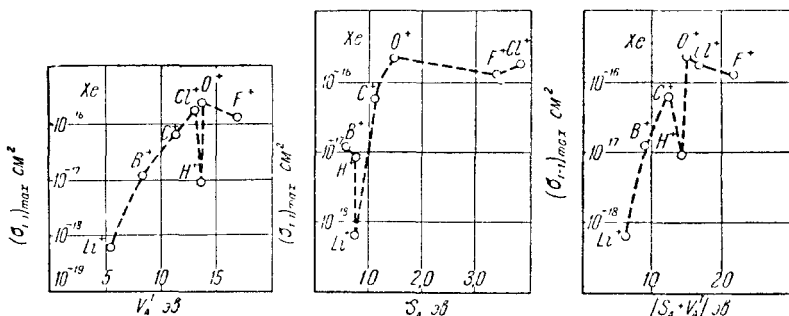


Рис. 20.

Кривые σ_{1-1} (1) для процессов $\lambda \rightarrow \lambda^-$ в Хе.

Рис. 21. Зависимость $(\sigma_{1-1})_{\max}$ от V_A^I , S_A и $S_A + V_A^I$.

и 5,37 эв соответственно. Однако уменьшение ионизационного потенциала при переходе от атома H к атому B не приводит к уменьшению $\sigma_{1-1 \max}$, а при переходе к атому Li уменьшение ионизационного потенциала приводит к значительному уменьшению $\sigma_{1-1 \max}$. Возможно, что в данном случае сказывается различие в электронных конфигурациях исходного и конечного состояния частицы, захватывающей два электрона. В процессах $H^+ \rightarrow H^-$ и $Li^+ \rightarrow Li^-$ заполняются оболочки $1s$ и $2s$, в то время как

в процессе $V^+ \rightarrow V$ начинает заполняться оболочка $2p$. По-видимому, имеет определенное значение электронная конфигурация быстрого иона. В том случае, когда электронная оболочка иона замкнута, величина $\sigma_{1-1 \max}$ очень мала (ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , V^+). Однако для иона H^+ , представляющего собой голое ядро, получается сравнительно небольшое значение $\sigma_{1-1 \max}$. Таким образом, имеющийся экспериментальный материал позволяет сделать вывод о том, что на величину $\sigma_{1-1 \max}$ влияет как энергия связи уровней, на которые захватываются электроны, так и структура электронной оболочки быстрого иона.

Более определенное заключение может быть сделано относительно влияния на величину $\sigma_{1-1 \max}$ рода атома мишени. Типичное изменение кривых $\sigma_{1-1}(v)$ при переходе от одного атома мишени к другому иллюстрируется рис. 22, на котором представлены эти кривые для процесса $O^+ \rightarrow O^-$ в Ne, Ar, Kr и Xe. Видно, что влияние рода атома мишени сказывается на кривой $\sigma_{1-1}(v)$ двояким образом: 1) с увеличением атомного номера газа мишени максимум смещается в сторону меньших скоростей,

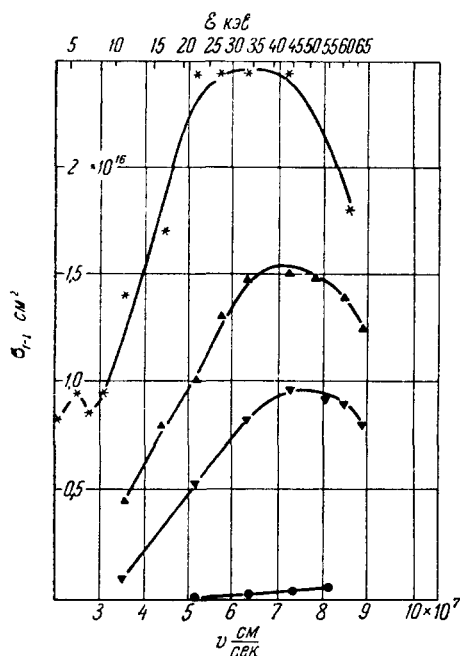


Рис. 22.

Процесс $O^+ \rightarrow O^-$; *—Xe; ▲—Kr; ▼—Ar; ●—Ne.

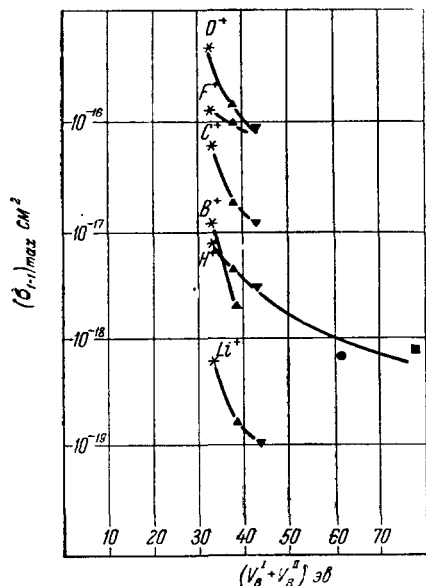


Рис. 23.

*—Xe; ▲—Kr; ▼—Ar; ●—Ne; ■—He.

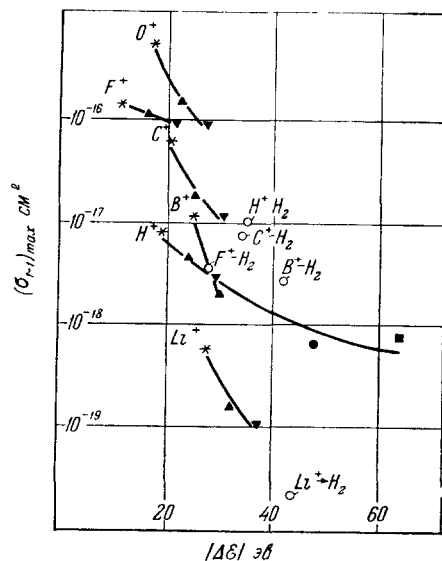


Рис. 24.

*—Xe; ▲—Kr; ▼—Ar; ●—Ne; ■—He; ○—H₂.

что и следовало ожидать, поскольку положение максимума на кривой $\sigma_{1-1}(v)$ определяется адиабатическим критерием Месси, 2) величина

сечения в максимуме растет с увеличением атомного номера газа мишени. Зависимость $\sigma_{1-1 \max}$ от рода атома мишени целесообразно связать с энергией связи электронов, отрываемых от атома газа, т. е. с суммой $V_B^I + V_B^{II}$ — первого и второго ионизационного потенциала этого атома. Зависимость $\sigma_{1-1 \max}$ от $V_B^I + V_B^{II}$ приведена на рис. 23. Рассмотрение этого рисунка приводит к выводу, что величина $\sigma_{1-1 \max}$ монотонно уменьшается с увеличением энергии связи электронов, отрываемых от атома мишени.

В работе ⁵⁴ показано, что существует определенная зависимость максимального значения сечения процесса $A^+ \rightarrow A$ (одноэлектронная перезарядка) от дефекта резонанса. Как видно из рис. 24, где представлена зависимость $\sigma_{1-1 \max}$ от $|\Delta E|$, дефект резонанса не является универсальным параметром, определяющим значение $\sigma_{1-1 \max}$, поскольку точки $\sigma_{1-1 \max} = f(|\Delta E|)$ для разных ионов ложатся на разные кривые, что отражает зависимость $\sigma_{1-1 \max}$ от рода быстрого иона. Для всех ионов наблюдается монотонное уменьшение $\sigma_{1-1 \max}$ с увеличением абсолютного значения дефекта резонанса. Точки для молекулярных газов выпадают из этой монотонной зависимости.

Процесс $A^0 \rightarrow A^-$

Величина $\sigma_{0-1 \max}$ также сильно зависит от рода быстрой частицы, что видно из рис. 25, где представлены кривые $\sigma_{0-1}(v)$ для шести атомов в Хе. В данном случае влияние энергии связи уровня, на который происходит

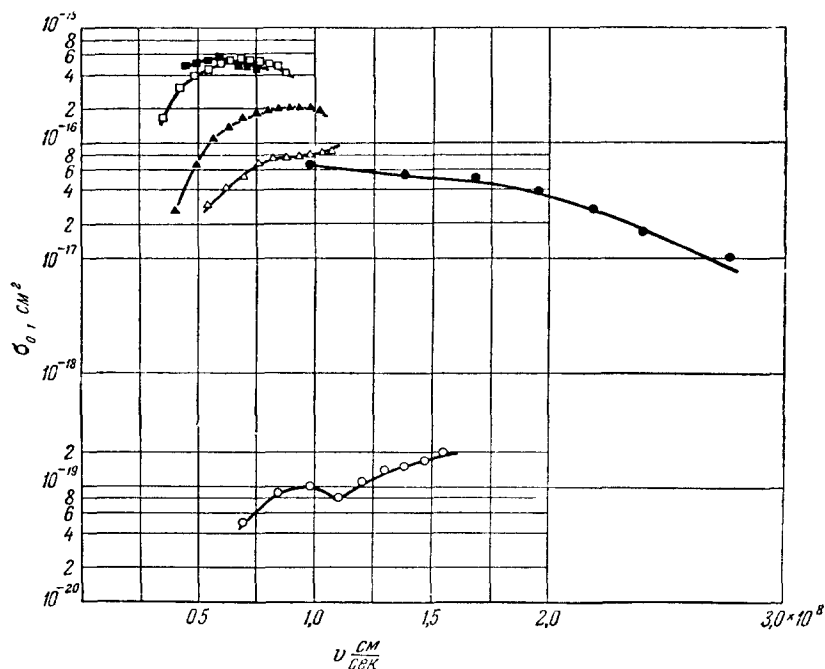


Рис. 25.

Кривые $\sigma_{1-1}(v)$ для процессов $A^0 \rightarrow A^-$ в Хе, \circ — He, \bullet — H, \blacktriangle — C, \circ — O, \blacksquare — F, \triangle — Br

захват электрона, может быть охарактеризовано величиной S_A . Зависимость $\sigma_{0-1 \max}$ от S_A для Kr и Хе приведена на рис. 26. В последовательности быстрых атомов от He до O наблюдается монотонный рост $\sigma_{0-1 \max}$ с увеличением S_A , однако дальнейшее увеличение S_A при переходе от O к F

уже не приводит к заметному увеличению $\sigma_{0-1 \max}$. Аналогичное поведение обнаруживается и у величины $\sigma_{1-1 \max}$ (см. рис. 21).

Влияние рода атома мишени на кривую $\sigma_{0-1}(\nu)$ такое же, как и в случае двухэлектронной перезарядки, что видно из рис. 27, где приведены эти кривые для процесса $O^0 \rightarrow O^-$ в пяти благородных газах. Так же, как и в случае процесса $A^+ \rightarrow A^-$ имеет место уменьшение $\sigma_{0-1 \max}$ с увеличением энергии связи электрона, отрываемого от атома мишени, что видно из рис. 28, где приведена зависимость $\sigma_{0-1 \max} = f(V_B^I)$. Немонотонность

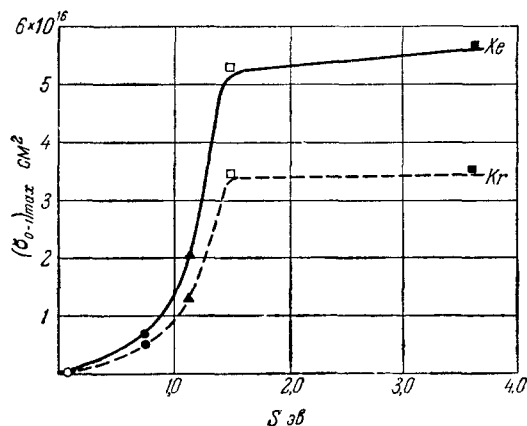


Рис. 26.

○—He; ●—H; ▲—C; □—O; ■—F.

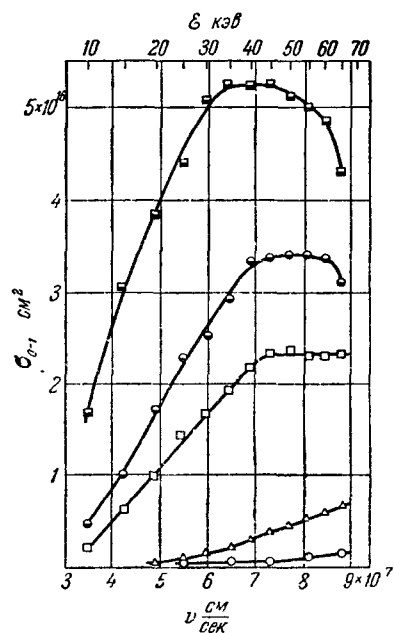


Рис. 27.

Процесс $O^0 \rightarrow O^-$; ○—He; △—Ne; □—Ar; ●—Kr; ■—Xe.

зависимости $\sigma_{0-1 \max}$ от V_B^I для атомов He связана с наличием в первичном пучке метастабильных атомов He. И в случае процесса $A^0 \rightarrow A^-$

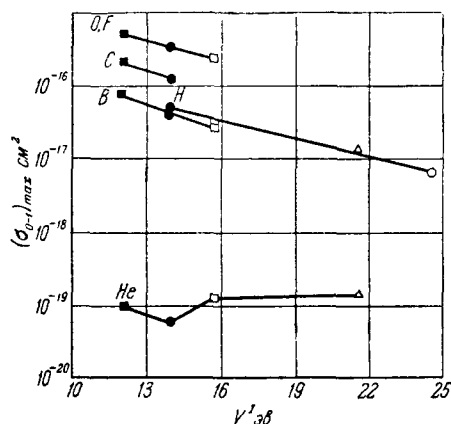


Рис. 28.

■—Xe; ●—Kr; □—Ar; △—Ne; ○—He (берется значение V_B^I).

дефект резонанса не является универсальным параметром, определяющим значение $\sigma_{0-1 \max}$, в чем можно убедиться, построив зависимость $\sigma_{0-1 \max} = f(|\Delta E|)$.

е) СОПОСТАВЛЕНИЕ СЕЧЕНИЙ ПРОЦЕССОВ $A^+ \rightarrow A^0$, $A^0 \rightarrow A^-$ и $A^+ \rightarrow A^-$

Во всех случаях, когда имеются экспериментальные данные для процессов $A^+ \rightarrow A^0$, $A^0 \rightarrow A^-$ и $A^+ \rightarrow A^-$, позволяющие сопоставить сечения σ_{10} , σ_{0-1} и σ_{1-1} , имеет место неравенство $\sigma_{10} > \sigma_{0-1} > \sigma_{1-1}$. Представление о различии в величинах этих сечений дает рис. 29*), где даны графики $\sigma_{10}(v)$, $\sigma_{0-1}(v)$ и $\sigma_{1-1}(v)$ для пар С—Хе, Н—Не и Н—Аг. Видно, что сечение σ_{10} больше сечения σ_{1-1} примерно на два порядка, в то время как сечение σ_{0-1} больше сечения σ_{1-1} в несколько раз. Различия в значениях величин сечений σ_{10} , σ_{0-1} и σ_{1-1} связаны, с одной стороны, с разным количеством захватываемых электронов, а с другой стороны—с различной величиной энергии связи уровней, на которые захватываются электроны. Очень большое

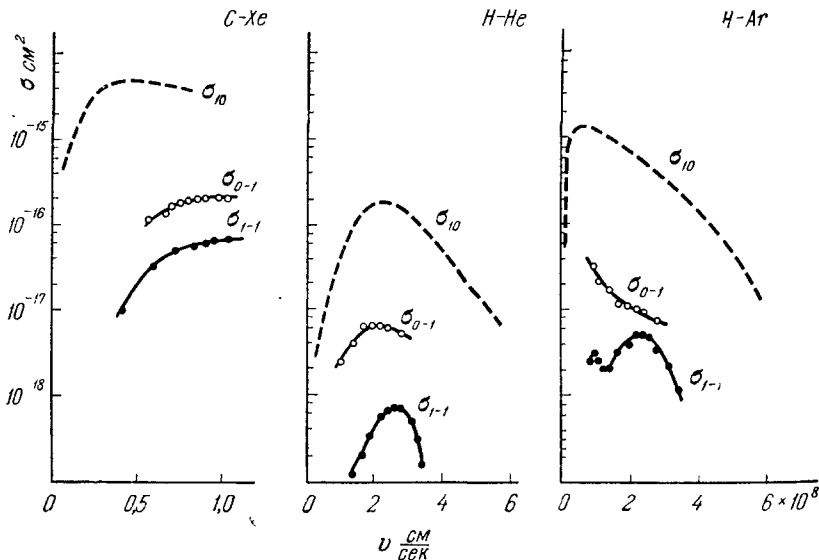


Рис. 29.

различие в сечениях σ_{10} и σ_{1-1} отражает различие в вероятностях одно- и двухэлектронных процессов. Почти такое же большое различие в сечениях σ_{10} и σ_{0-1} связано с тем, что эти сечения дают вероятности захвата электрона на уровни с сильно различающейся энергией связи. Сравнительно небольшое различие в сечениях одноэлектронного процесса $A^0 \rightarrow A^-$ и двухэлектронного процесса $A^+ \rightarrow A^-$ вызвано тем, что в первом случае захват электрона происходит на уровень с малой энергией связи, а во втором случае один из уровней, на которые захватываются электроны, имеет большую энергию связи.

ж) ОБРАЗОВАНИЕ МЕДЛЕННЫХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Как указывалось во введении, медленные отрицательные ионы образуются в результате процессов (IIa) и (IIб) при прохождении через газ быстрых отрицательных и положительных ионов.

Эффективные сечения процесса образования медленных отрицательных ионов измеряются методом их собирания на измерительный электрод. Особенности этого метода описаны в работах ^{23, 55, 56}. Для отделения

*) Величины сечений σ_{10} взяты из работ ^{14, 16}.

медленных отрицательных ионов от электронов, образующихся благодаря обдирке быстрых ионов и ионизации частиц газа, измерительный конденсатор помещается в магнитное поле с напряженностью поля параллельной пластинам конденсатора.

Первые измерения сечения образования медленных отрицательных ионов при прохождении ионов Na^- , K^- , O^- , Cl^- , OH^- и O_2^- с энергией 720 эв через кислород были сделаны в работе ⁵⁷. Для ионов столь малой энергии можно считать, что сечение перезарядки отрицательных ионов (процесс IIa) значительно больше, чем сечение диссоциации молекулы O_2 на положительный и отрицательный ионы, вследствие чего можно считать, что измеренные авторами сечения дают вероятности перезарядки отрицательных ионов в кислороде. Результаты измерений приведены в таблице VII*).

Таблица VII

Ион	Сечение перезарядки в см^2	Дефект резонанса ΔE в эв
Na^-	$5 \cdot 10^{-15}$	-0,65
K^-	$6 \cdot 10^{-15}$	-0,65
O^-	$5 \cdot 10^{-16}$	-1,3
Cl^-	$3 \cdot 10^{-17}$	-3,7
OH^-	$6 \cdot 10^{-16}$	-2,0
O_2^-	$2 \cdot 10^{-15}$	0

Как видно из таблицы VII, сечения перезарядки для некоторых ионов достигают очень больших значений. Не исключена возможность, что энергия иона, для которой было измерено сечение, находится в районе максимума кривой $\sigma_{\text{пер}}(E)$. Наблюдается существенная зависимость величины сечения от дефекта резонанса. Так же как для перезарядки положительных ионов, сечение растет с уменьшением дефекта резонанса.

Авторы сравнили сечения резонансных процессов $\text{O}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2^-$ и $\text{O}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2^+$ при одинаковой энергии ионов. Оказалось, что сечение перезарядки иона O_2^+ существенно больше ($5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$), чем соответствующая величина для O_2^- . Таким образом, наблюдающаяся для положительных ионов закономерность, заключающаяся в том, что сечение резонансной перезарядки растет обратно пропорционально ионизационному потенциалу атома, по-видимому, не распространяется на отрицательные ионы. Большее сечение перезарядки иона O_2^+ по сравнению с таковым для иона O_2^- объясняется авторами работы тем, что в случае положительного иона электрон, совершающий переход, находится в дальнедействующем поле положительного иона; переход же избыточного электрона отрицательного иона происходит в ближнедействующем поле нейтрального атома.

В работе ⁶¹ были измерены сечения σ_d образования медленных отрицательных ионов при прохождении ионов H^- и O^- с энергиями от 10 до 50 кэв через O_2 и CCl_4 . Поскольку ионы первичного лучка имели довольно значительную энергию, медленные отрицательные ионы могли возникать

*) Дефекты резонанса, приведенные в таблице VII, вычислены в предположении о том, что образующийся при перезарядке ион O_2^- не диссоциирует. Численные значения ΔE отличаются от приведенных в статье ⁵⁷, так как при вычисления значений ΔE , приведенных в таблице VII, были использованы новые значения электроинного сродства атомов O ⁵⁸, Na и K ⁵⁹ и молекулы O_2 ⁶⁰.

не только благодаря перезарядке, но и благодаря диссоциации молекулы на положительный и отрицательный ионы. Кривые $\sigma_u^-(v)$ для исследованных пар ион—молекула приведены на рис. 30. Для сопоставления на этом же рисунке приведены кривые $\sigma_u^-(v)$ для образования отрицательных ионов при соударениях электронов с молекулами O_2 и CCl_4 , заимствованные из работы ⁶², а также нанесена одна точка для пары $O^-—O_2$ по данным работы ⁵⁷ (см. таблицу VII).

Как видно из рис. 30, величины сечения σ_u^- для пары $H^-—O_2$ меняются в пределах $(1 \div 3) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, а для пары $O_1^-—O_2$ эти сечения на порядок больше. В работе ⁶³ были оценены сечения диссоциации молекулы O_2 на положительный и отрицательный ионы ударом протонов с энергией от 10 до 30 кэв. Эти сечения оказались порядка 10^{-19} см^2 . Поскольку мало вероятно, чтобы сечения диссоциации O_2 ударом ионов H^- были много больше, чем соответствующие сечения для иона H^+ , следует полагать, что сечение σ_u^- для пар $H^-—O_2$ и $O^-—O_2$ представляет сечение перезарядки ионов H^- и O^- в кислороде.

Рост сечения σ_u^- с уменьшением скорости иона указывает на то, что максимумы кривых $\sigma_u^-(v)$ для пар $H^-—O_2$ и $O^-—O_2$ расположены при малых скоростях. Это и следовало ожидать, исходя из адиабатического критерия, поскольку дефекты резонанса процессов перезарядки ионов H^- и O^- в кислороде малы. Что касается максимумов кривых $\sigma_u^-(v)$ для пар $H^-—CCl_4$ и $O^-—CCl_4$, то из хода

этих кривых видно, что они также расположены в области малых скоростей. Максимум на кривой $\sigma_u^-(v)$ для пары $H^-—CCl_4$, при скорости $2,6 \cdot 10^8 \text{ см/сек}$ возможен обусловлен перезарядкой с последующей диссоциацией нестабильного иона CCl_4^- .

Обращает на себя внимание существенное различие в величинах сечений σ_u^- и форме кривых $\sigma_u^-(v)$ для процессов прилипания свободных электронов к молекуле и процессов перезарядки отрицательных ионов той же молекулой. Это различие не является удивительным, если учесть, что в первом случае отрицательный ион образуется вследствие присоединения к молекуле свободного электрона, в то время как во втором случае возникновение отрицательного иона связано с переходом электрона между дискретными состояниями отрицательного иона и молекулы газа.

Приведенные данные по образованию медленных отрицательных ионов при атомных столкновениях показывают, что дальнейшие исследования желательно вести в области малых скоростей, где расположены максимумы кривых $\sigma_u^-(v)$. Определение положения этих максимумов и хода кривых $\sigma_u^-(v)$ в области $v < v_{\text{max}}$ позволит выяснить вопрос о применимости адиабатической гипотезы к процессам перезарядки отрицательных ионов. Много полезного для понимания процессов перезарядки отрицательных ионов может также дать масс-спектральный анализ медленных отрицательных ионов, образующихся при перезарядке.

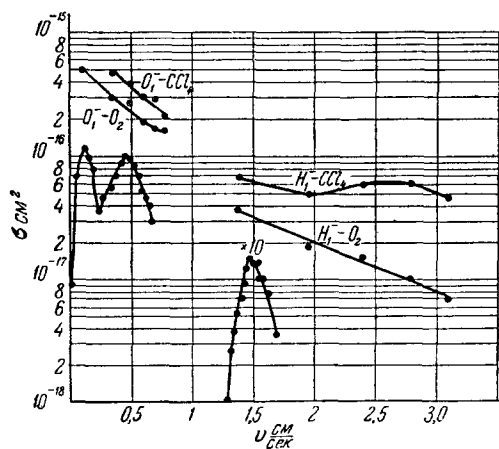


Рис. 30.

Левая и правая нижние кривые даны соответственно для пар $e^-—CCl_4$ и $e^-—O_2$. На оси абсцисс $v > 10^8 \text{ см/сек}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные в настоящей статье результаты экспериментального исследования процессов образования быстрых и медленных отрицательных ионов при атомных столкновениях позволяют сделать вывод о том, что это исследование дало уже значительный вклад в область физики атомных столкновений. Однако следует подчеркнуть, что необходимо дальнейшее, более углубленное, изучение рассмотренных в настоящей статье процессов. В частности, большой интерес для теории атомных столкновений представляет изучение функций $\sigma(v)$ в адиабатической области вплоть до порога процесса. Желательно в дальнейшем исследовать рассеяние и потерю энергии при процессах образования отрицательных ионов. Известный интерес представляет также изучение рассматриваемых процессов в области больших скоростей, где в некоторых случаях возможна их теоретическая трактовка с помощью борновского приближения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. W. Massey, *Negative Ions*, London, 1950.
2. H. Neuert, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **29**, 1—60 (1956).
3. F. H. Field and J. L. Franklin, *Electron Impact Phenomena and the Properties of Gaseous Ions*, New York, 1957.
4. Н. С. Бучельникова, УФН **65**, 351 (1958).
5. Н. И. Ионов и Э. Я. Зандберг, УФН **67**, 581 (1959).
6. E. B. Armstrong and A. Dalgarno, *The Airglow and the Aurorae*, p. 328, London, 1955.
7. L. D. Landau, *Sov. Phys.* **1**, 88 (1932).
8. C. Zener, *Proc. Roy. Soc. A* **137**, 696 (1932).
9. E. C. G. Stueckelberg, *Helv. Phys. Acta* **5**, 370 (1932).
10. H. S. W. Massey, *Rept. Progr. Phys.* **12**, 248 (1948).
11. Г. Ф. Друкарев, ЖЭТФ **37**, 847 (1959).
12. J. B. Hasted, *Proc. Roy. Soc. A* **205**, 421 (1951).
13. J. B. Hasted, *Proc. Roy. Soc. A* **212**, 235 (1952).
14. J. B. H. Stedeford and J. B. Hasted, *Proc. Roy. Soc. A* **227**, 466 (1955).
15. J. B. Hasted and R. A. Smith, *Proc. Roy. Soc. A* **235**, 354 (1956).
16. H. B. Gilbody and J. B. Hasted, *Proc. Roy. Soc. A* **238**, 334 (1957).
17. J. B. Hasted, *J. Appl. Phys.* **30**, 25 (1959).
18. D. R. Bates and H. S. W. Massey, *Philos. Mag.* **45**, 111 (1954).
19. L. W. Alvarez, *Rev. Scient. Instrum.* **22**, 708 (1951).
20. W. Wien, *Ann. Phys.* **35**, 549 (1912).
21. S. K. Allison, *Rev. Mod. Phys.* **30**, 1137 (1958).
22. Х. Л. Левиант, М. И. Корсунский, Л. И. Пивовар и И. М. Подгорный, ДАН СССР **103**, 403 (1955).
23. Я. М. Фогель, Л. И. Крупник и Б. Г. Сафронов, ЖЭТФ **28**, 589 (1955).
24. Я. М. Фогель и Л. И. Крупник, ЖЭТФ **29**, 209 (1955).
25. Я. М. Фогель, Р. В. Митин, ЖЭТФ **30**, 450 (1956).
26. Я. М. Фогель, Р. В. Митин и А. Г. Коваль, ЖЭТФ **31**, 397 (1956).
27. Я. М. Фогель, В. А. Анкудинов, Д. В. Пилипенко и Н. В. Тополя, ЖЭТФ **34**, 579 (1958).
28. Я. М. Фогель, Р. В. Митин и В. Ф. Козлов, ЖТФ **28**, 1526 (1958).
29. Н. В. Федоренко, ЖТФ **24**, 769 (1954).
30. В. М. Дукельский и Н. В. Федоренко, ЖЭТФ **29**, 473 (1955).
31. Я. М. Фогель, Г. А. Лисочкин и Г. И. Степанова, ЖТФ **25**, 1944 (1955).
32. Я. М. Фогель, Л. И. Крупник и В. А. Анкудинов, ЖТФ **26**, 1208 (1956).
33. Я. М. Фогель, Л. И. Крупник, А. Г. Коваль и Р. И. Слабоспицкий, ЖТФ **27**, 988 (1957).
34. Я. М. Фогель и А. Д. Тимофеев, Тр. физ.-мат. фак-та ХГУ **7**, 177 (1958).
35. В. Л. Тальрозе и Е. Д. Франкевич, ДАН СССР **111**, 376 (1956).
36. Н. В. Федоренко, ЖТФ **24**, 784 (1954).
37. Я. М. Фогель и Р. В. Митин, Тр. физ.-мат. фак-та ХГУ **7**, 195 (1958).
38. Я. М. Фогель, Р. В. Митин, В. Ф. Козлов и И. В. Ромашко, ЖЭТФ **35**, 565 (1958).

39. Я. М. Фогель, В. Ф. Козлов, А. А. Калмыков и В. П. Муратов, ЖЭТФ 36, 1312 (1959).
 40. Я. М. Фогель, В. Ф. Козлов и А. А. Калмыков, ЖЭТФ 36, 1354 (1959).
 41. Я. М. Фогель, В. Ф. Козлов и Г. Н. Полякова, ЖЭТФ (в печати).
 42. Я. М. Фогель, В. А. Анкудинов и Д. В. Пилипенко, ЖЭТФ 35, 868 (1958).
 43. Я. М. Фогель, В. А. Анкудинов и Д. В. Пилипенко, ЖЭТФ 38, 26 (1960).
 44. В. М. Дукельский, В. В. Афросимов и Н. В. Федоренко, ЖЭТФ 30, 792 (1956).
 45. Н. В. Федоренко, В. В. Афросимов и Д. М. Каминкер, ЖТФ 26, 1939 (1956).
 46. C. E. Moore, Atomic Energy Levels, National Bureau of Standards, 1949.
 47. O. Henle und W. Maurer, Z. Phys. 37, 659 (1936).
 48. W. de Groot und F. M. Penning, Handb. Physik 23, 114 (1933).
 49. H. D. Hagstrum and J. T. Tate, Phys. Rev. 59, 354 (1941).
 50. W. Maurer, Z. Phys. 40, 161 (1939).
 51. O. Beek, Z. Phys. 35, 36 (1934).
 52. H. S. W. Massey and R. A. Smith, Proc. Roy. Soc. A142, 142 (1933).
 53. Л. Н. Розенцвейг и В. И. Герасименко, Тр. физ.-мат. фак-та ХГУ 6, 87 (1955).
 54. Н. В. Федоренко и А. В. Беляев, ЖЭТФ 37, 1808 (1959).
 55. J. P. Keene, Philos. Mag. 40, 369 (1949).
 56. Н. В. Федоренко, ЖТФ 24, 2113 (1954).
 57. В. М. Дукельский и Э. Я. Зандберг, ДАН СССР 82, 33 (1952).
 58. L. M. Branscomb and S. J. Smith, Phys. Rev. 98, 1127 (1955).
 59. B. Gaspar, B. Molnar, Acta, phys. Hungar. 5, 75 (1955).
 60. D. S. Burch, S. J. Smith and L. M. Branscomb Phys. Rev. 112, 171 (1958).
 61. Я. М. Фогель, А. Г. Коваль и Ю. З. Левченко, ЖЭТФ (в печати).
 62. Н. С. Бучельникова, ЖЭТФ 35, 1119 (1958).
 63. Р. Н. Ильич, В. В. Афросимов, Н. В. Федоренко, ЖЭТФ 36, 41 (1959).
-

