

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539 186

ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНИЗАЦИИ ПРИ МЕДЛЕННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ

В. Б. Леонас, А. П. Калинин

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	561
1. Хемоионизация с участием электронно-возбужденных частиц	564
а) Электронная спектроскопия процессов хемоионизации (567). б) Измерения полных сечений хемоионизации возбужденными частицами (571). в) Измерения дифференциальных сечений хемоионизации метастабильными частицами (576).	
2. Процессы с переносом электрона	581
3. Ассоциативная ионизация атомных частиц тепловой энергии	587
Заключение	589
Цитированная литература	590

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий обзор посвящен изложению экспериментальных и некоторых теоретических результатов изучения процессов ионизации при столкновениях атомных частиц низких энергий. Эти процессы обычно называют хемоионизацией (ХИ).

Основное внимание в обзоре будет уделено обсуждению формирующегося в последние годы нового направления исследований в физике атомных столкновений. Речь идет об исследованиях процессов отрыва электрона, нацеленных на детальное изучение динамики, энергетики и электронного механизма процесса с использованием частиц в надежно идентифицируемых состояниях.

Одной из главных целей обзора является попытка критического анализа новых результатов (и новых методов) экспериментального исследования процессов образования заряженных частиц при столкновении с энергиями, меньшими характерных потенциалов ионизации (ПИ). Подробное рассмотрение более ранних экспериментальных работ можно найти в книге ¹.

С феноменологической точки зрения хемоионизационные процессы распадаются на два больших класса — столкновения с отрывом электрона и столкновения с образованием пары — положительно и отрицательно заряженных тяжелых частиц — ионов. Эти два класса качественно отличаются с точки зрения теоретического описания, поскольку до и после столкновения с образованием пары имеются две частицы, а переходы осуществляются между дискретными уровнями электронной энергии — термами квазимолекулы, возникающей из сталкивающихся частиц. В случае отрыва электрона мы имеем дело с переходом в сплошной спектр,

© Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1977 г.

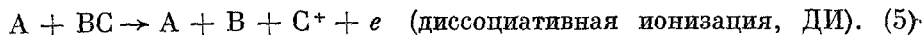
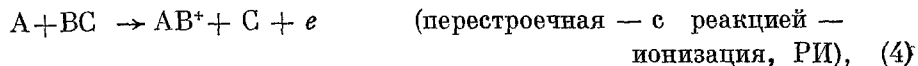
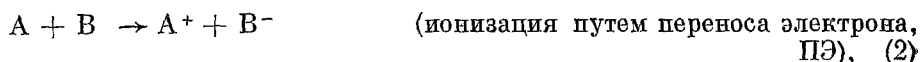
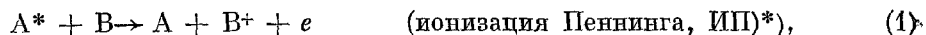
и в выходном канале наряду с тяжелыми частицами появляется новая — свободный электрон. Теория переходов между дискретными уровнями интенсивно развивалась в последние десятилетия, тогда как теория переходов квазимолекулярных систем в сплошной спектр развита недостаточно.

Открывающаяся в экспериментальных исследованиях возможность детального изучения динамических (и кинематических) характеристик элементарного акта ХИ, идущего через пересечения термов, закономерностей распада квазистационарных молекулярных состояний с характерными временами жизни $10^{-15}—10^{-17}$ сек представляет очевидный интерес для теории. Принципиальным упрощающим обстоятельством количественного теоретического анализа является то, что при ХИ взаимодействие частиц в выходном канале оказывается кулоновским. В методическом отношении изучение процессов ХИ привлекает тем, что продукты атомных столкновений оказываются «мечеными» зарядом и относительно легко поддаются регистрации и анализу по массе, энергии. Появление новой экспериментальной информации создает стимул для развития представлений об этих процессах.

Таким образом, изучение процессов ионизации по существу открывает новое направление в физике атомных столкновений, приходящее на смену уже сравнительно далеко продвинувшемуся изучению перезарядки, возбуждения и т. п. процессов.

Процессы хемоионизации привлекали к себе в последние годы большое внимание и в связи с прикладными задачами, поскольку ионизация — это один из наиболее важных элементарных процессов, определяющих макроскопическое поведение газовых систем как естественного (например, верхняя атмосфера Земли и планет), так и искусственного происхождения (газоразрядная плазма, плазма в МГД-установках, газ за сильной ударной волной при входе космического аппарата в плотные слои атмосферы и т. п.) Практическая потребность обеспечения функционирования аппаратов в таких средах и использование этих сред в физико-энергетических установках в качестве рабочих тел объясняет обостренный интерес к рассматриваемым далее процессам.

Мы будем включать в класс хемоионизационных процессы, описываемые следующими символическими уравнениями



Характерной особенностью обсуждаемых здесь столкновительных процессов (1)–(5) является то, что энергия радиального движения ядер на расстояниях, где происходит электронный переход, ниже энергии ионизации любого из партнеров.

Это утверждение по существу означает, что необходимая для ионизации (электронного перехода) энергия запасена не в поступательных степенях свободы атомов, составляющих квазимолекулу, а обусловлена либо наличием начального возбуждения, либо возможностью возбуждения системы в результате сближения исходного терма с термом ионного-

*) Звездочкой обозначен возбужденный атом.

состояния. Соответственно ионизация возникающей квазимолекулы может осуществляться двумя основными способами. Если терм V^* исходного квазимолекулярного состояния АВ располагается в сплошном спектре, нижней границей которого является основной терм V^+ квазимолекулярного иона AB^+ , то процесс отвечает автоионизационному распаду — вертикальному электронному переходу из состояния АВ в ионное — AB^+ . Этот случай (реакция (1)) реализуется в случае столкновений атомов А, возбужденных до уровня с энергией, превышающей потенциал ионизации атома В (или в случае наличия возбуждения у обеих частиц, суммарная энергия которого превышает потенциал ионизации А или В).

Из сравнения характерных времен распада электронно-возбужденной молекулярной системы (время ионизационного распада — 10^{-15} сек, радиационного распада — 10^{-9} сек) ясно, что приоритет всегда будет принадлежать каналу ионизационного распада.

Если взаимодействие сталкивающихся частиц осуществляется по терму V_0 , сближающемуся с термом ионного состояния квазимолекулы V^+ и пронизывающему континуум, отвечающий различным энергиям электрона, то ядерное движение индуцирует переходы между термами (причем

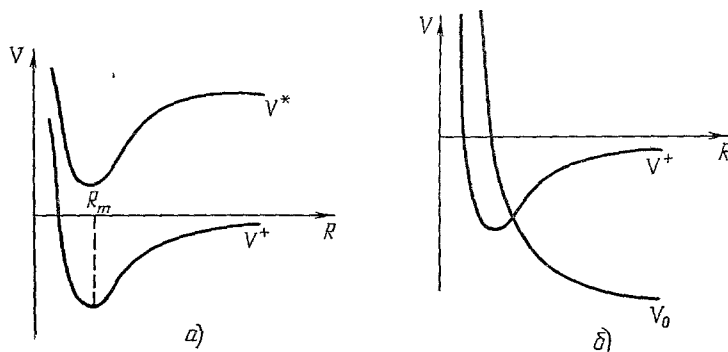


Рис. 1. Качественная картина термов, поясняющая два типа хемоионизации. V_0 отвечает взаимодействию в системе А — В, V^* — взаимодействию в системе $A^* - B$, V^+ — взаимодействию в системе А — B^+ ; R_m — положение минимума потенциала.

переходы индуцируют как радиальное, так и вращательное движение — вращение межъядерной оси², приводя к возможности возникновения ионов (реакции 3, 4, 5).

Качественная картина термов для обсуждавшихся ситуаций показана на рис. 1.

В случае образования пары ионов исходный терм квазимолекулы АВ (ковалентный — в терминологии квантовой химии) «пересекается» с термом конечного состояния (ионным) $A^+ - B^-$ (см., например, ниже, рис. 19), приводя к возможности образования свободных частиц — ионов A^+ , B^- .

При известном ходе термов принцип Франка — Кондона (сохранение относительного положения и импульсов ядер при электронном переходе) дает простой инструмент определения динамики и энергетики столкновения, т. е. распределения импульсов и энергии между партнерами столкновения и возникающими электронами. Количественное определение вероятностей переходов и хода соответствующих термов составили главную цель большинства обсуждаемых далее экспериментальных и теоретических исследований процессов хемоионизации.

Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования хемоионизационных столкновений охватывают три типа процессов, различающихся исходным состоянием частиц и типом возникающих частиц.

1. Исследования ХИ с участием электронно-возбужденных (метастабильных) частиц с энергией возбуждения, превышающей потенциал ионизации второго партнера (процесс (1)).

2. Изучение процесса переноса электрона — образования пары (положительного и отрицательного) ионов (процесс (2)).

3. Исследования ассоциативной ионизации в столкновениях атомных частиц, находящихся в основном электронном состоянии (процессы (3)—(5)).

Эти исследования ведутся с использованием широкого набора методов, с использованием новейших средств экспериментальной техники. В грубой классификации применяемые методы можно разделить на две группы — кинетические и методы с использованием пучков.

К кинетическим относятся метод распадающейся плазмы (стационарный ³ и в потоке ⁴) и метод кинетической спектроскопии ⁵.

Однако основным экспериментальным средством стали различные варианты исследований с пучками; они дают экспериментальную информацию, «очищенную» в значительной мере от усреднения по различным характеристикам столкновений. Традиционному для исследований с пучками измерению полных и дифференциальных сечений ХИ в диапазоне тепловых и сверхтепловых ($E \geq 10-10^2$ эв) энергий столкновений серьезное дополнение дали измерения углового и энергетического распределений возникающих электронов (электронная спектроскопия). Специального упоминания при общем обсуждении процессов хемоионизации заслуживают исследования процессов с участием высоковозбужденных атомов, т. е. атомов, находящихся на высоких ридберговских уровнях со значением главного квантового числа $n > 10$ (литературу см. в ⁶). Для этих состояний характерно резкое понижение энергии связи, ПИ, внешнего электрона (ПИ $\sim n^{-2}$), и поэтому для тепловых столкновений высоковозбужденных атомов легко достигается условие $E > \text{ПИ}$. Это обстоятельство выводит столкновения высоковозбужденных частиц за рамки рассматриваемых здесь процессов.

Однако следует подчеркнуть, что в этом случае мы встречаемся с качественно новым типом столкновений.

Теоретический анализ ионизационных столкновений частиц в ридберговских состояниях проведен в работах ^{6,7} и принципиальным его моментом является трактовка столкновения A^{**} с В как взаимодействия с атомом В сильно удаленного электрона (радиус ридберговской орбиты $\sim n^2$) при «инертном» ионном остове возбужденного атома A^{**} . В этой связи заманчивым следствием теоретического анализа является перспектива развития нового метода изучения электрон-атомных столкновений при сверхнизких энергиях ($E_{эл} \sim 10$ мэв) на основе исследования взаимодействия пучков высоковозбужденных атомов с различными партнерами.

Для столкновений высоковозбужденных частиц достигаются рекордные величины сечений ионизации до 10^{-11} см² ^{6,7}, что может делать существенной их роль в эволюции рекомбинирующей плазмы; представляет интерес и потенциальный прикладной аспект использования процессов с участием высоковозбужденных частиц, в частности, при электрическом разделении изотопов.

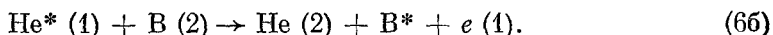
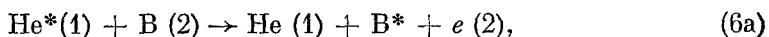
1. ХЕМОИОНИЗАЦИЯ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ ЧАСТИЦ

При медленных столкновениях электронно-возбужденных частиц A^* с частицами В в основном состоянии отношение энергии возбуждения A^* к потенциалу ионизации В может быть больше или меньше единицы. Эти два случая принципиально отличаются по механизму ионизации; различ-

на и степень их изученности. Наиболее сильное продвижение достигнуто в исследованиях хемоионизации с участием метастабильных атомов He и других благородных газов; только им мы уделим далее внимание. Исследования столкновений возбужденных частиц при высоких энергиях ($1-10^3$ эв) до недавнего времени относили к категории измерений сечений «тушения метастабильного состояния». Однако величины этих сечений⁸, говорящие о том, что «тушение» осуществляется при взаимодействии на достаточно больших межъядерных расстояниях, и развитие теории⁹ позволяют теперь трактовать их совершенно с тех же позиций, что и столкновения теплового диапазона.

Обсуждение последних экспериментальных результатов уместно предварить кратким изложением основных теоретических представлений об описываемом символическим уравнением (1) процессе ХИ возбужденными частицами.

Известные альтернативные трактовки электронного механизма процесса можно формально представить на примере следующих двух реакций метастабильных атомов гелия:



Здесь индексом 1 обозначен возбужденный электрон метастабильного атома, а индексом 2 — один из внешних электронов ионизируемого атома В.

Процессы (6a), (6b) можно назвать реакциями фотоионизации и передачи электрона соответственно. В первом случае принимается, что возмущение из-за сближения частиц приводит к испусканию гелием фотона, поглощаемого частицей В, что и приводит к ее ионизации. Этот механизм процесса обсуждался Фирсовым и Смирновым (см.¹⁰) и рассматривался также в работе¹¹. Во втором механизме (реакция (6b)) процесс осуществляется путем туннелирования внешнего электрона (2) атома В в вакансию (1s-оболочку) атома He, и в результате заполнения этой оболочки 2s-электрон (1) He оказывается свободным. Можно ожидать, что для столкновений с участием He (2^3S) преобладающим должен быть механизм передачи электрона, поскольку вероятность радиационного перехода мала в силу спинового запрета (для He(2^1S) это препятствие отсутствует).

Принятие той или иной схемы существенно для задачи вычисления вероятности перехода. Однако независимо от принимаемого электронного механизма ионизации описание энергетики и динамики хемоионизационного столкновения базируется на рассмотрении процесса как вертикального перехода из распадающегося квазимолекулярного состояния АВ в нижнее состояние электронного континуума, которому соответствует, как правило, основной терм иона AB^+ . Эта физически прозрачная модель вертикальных переходов между квазимолекулярными термами для рассматриваемых процессов впервые была предложена Чермаком¹² (см. также¹³); полная формализация этой модели в классическом, квазиклассическом и квантовом приближениях содержится в работе⁹.

Рассмотрим качественно процесс при тепловых столкновениях с энергией $E(\infty)$. На рис. 2 в верхней части показан терм V^* , а под ним — терм V^+ .

Так как уносимый освобождающимся электроном угловой момент пренебрежимо мал по сравнению с орбитальным моментом ядер, то вращательная энергия ядер остается неизменной. Это обстоятельство и принцип Франка — Кондона позволяют связать начальную ($E(\infty)$) и конечную ($E'(\infty, R)$) относительные энергии ядер и энергию освобождающегося

электрона ($E_{эл}$) для вертикального перехода в любой точке R

$$E_{эл}(R) = V^*(R) - V^+(R), \quad (7)$$

$$E(\infty) + [V^*(\infty) - V^*(R)] = E'(\infty, R) + [V^+(\infty) - V^+(R)]. \quad (8)$$

Отсюда, обозначив асимптотическое расстояние между термами V^* и V^+ через ΔE ($\Delta E = V^*(\infty) - V^+(\infty)$), приходим к соотношению

$$E'(\infty, R) = [E(\infty) + \Delta E] - E_{эл}(R). \quad (9)$$

Поскольку ΔE и $E(\infty)$ — известные константы, то конечная относительная энергия ядер с точностью до постоянной величины совпадает с энергией освобожденного электрона.

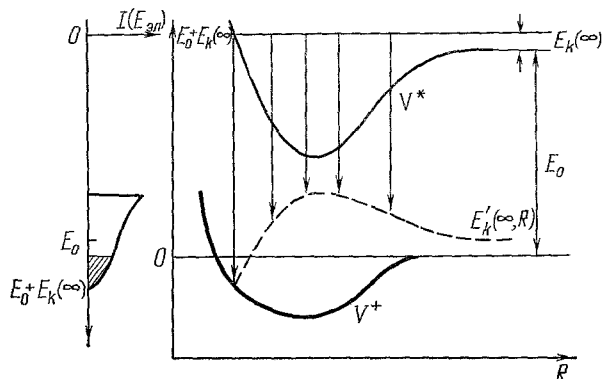


Рис. 2. Качественная диаграмма термов, поясняющая закономерности распределения энергии между атомными частицами и электроном в процессе автоионизации квазимолекулы.

Соотношение (9) полезно при анализе возможных эффектов столкновения в тепловом диапазоне. На рис. 2 пунктирной линией показаны значения конечных энергий $E'(\infty, R)$ для вертикальных переходов при различных R (см. соотношение (9)). Как видно из диаграммы, значения $E'(\infty, R)$ могут быть как положительными, так и отрицательными. Этим двум случаям отвечает обычное деление процесса (1) на пеннинговскую ионизацию и ассоциативную

ионизацию с образованием связанного состояния AB^+ ($E'(\infty, R) < 0$). Значения энергий появляющихся электронов даются длинами вертикальных стрелок на рис. 2; вид электронного спектра (качественно показанного в левой части рис. 2) будет определяться зависимостью вероятности перехода от расстояния.

Вероятность перехода в единицу времени (или частота переходов ν) при межъядерном расстоянии R определяется шириной автоионизационного уровня $\Gamma(R)$ ($\nu = \Gamma/\hbar$). Плотность вероятности распада $P(R, b)$ на данном межъядерном расстоянии R при движении по траектории с радиальной скоростью v_R ($v_R = \sqrt{2\{[E - V^*(R)] - E(b^2/R^2)\}}/\mu$, где b — прицельное расстояние, μ — приведенная масса) связана с частотой переходов соотношением

$$P(R, b) dR = \frac{\Gamma(R)}{\hbar v_R} dR. \quad (10)$$

Поскольку переходы в сплошной спектр могут происходить на всей траектории, начиная с $R = \infty$, то вероятность распада на участке траектории dR вблизи R должна зависеть от «предыстории» системы, т. е. от того, сумела ли «выжить» квазимолекулярная система в процессе подхода к точке R .

Описание рассеяния, сопровождаемого переходами в сплошной спектр, наиболее просто в случае классической трактовки столкновений (квазиклассическое и квантовое описание см. в ⁹). Так как упругому рассеянию отвечает взаимодействие по терму V^* , то дифференциальное сечение

упругого рассеяния возбужденных частиц можно записать в виде

$$\sigma_{\text{упр}}(\theta) = \sigma_{\text{пот}}(\theta) W(\theta), \quad (11)$$

где $\sigma_{\text{пот}}$ — сечение потенциального рассеяния для терма V^* , а $W(\theta)$ — вероятность «выживания» на траектории, отвечающей отклонению на угол θ . Рассеяние частиц в столкновениях с переходами описывается $\sigma_{\text{пу}}(\theta)$, которое может быть найдено, поскольку в этом случае точке перехода R отвечает вполне определенный угол отклонения θ_R , определяемый относительной энергией E , прицельным расстоянием b и составным (переклечение $V^* \rightarrow V^+$ в точке вертикального перехода) потенциалом взаимодействия

$$\sigma_{\text{пу}}(\theta) = \sum_{i=1}^N \sigma_{\text{пот}}^i(\theta) P_i(\theta), \quad (12)$$

где N — число комбинаций R_i и b_i , отвечающих углу отклонения θ при потенциальном рассеянии по составному потенциалу, $P_i(\theta)$ — соответствующая точке R_i вероятность перехода, приводящего при данном b_i к углу отклонения θ . В том же классическом приближении, приняв, что $E_{\text{эл}}$ (см. выражение (7)) — однозначная функция R , легко прийти к выражению для дифференциального энергетического спектра электронов

$$P(E_{\text{эл}}) = \int_{R_0}^{\infty} P(E_{\text{эл}}, b) b db; \quad (13)$$

здесь R_0 — расстояние наибольшего сближения, зависящее от начальной относительной энергии.

В силу тождественного соотношения $P(b, E_{\text{эл}}) dE_{\text{эл}} = P(b, R) dR$ можно написать следующее выражение:

$$P(b, E_{\text{эл}}) = P(b, R) \left[\frac{d[V^*(R) - V^+(R)]}{dR} \right]_{R=R(E_{\text{эл}})}^{-1}. \quad (14)$$

Таким образом, спектр энергии электронов $P(E_{\text{эл}})$ должен иметь особенности для точек, где $d(V^* - V^+)/dR = 0$ (типа радужных в упругом рассеянии) и $v_R = 0$ (точка поворота). Интегрирование по прицельным расстояниям и конечная разрешающая способность будут замазывать эти особенности в наблюдаемом спектре (указанные расходимости устраняются при более строгом квантовом рассмотрении).

Выражения типа (11), (12), (13) составляют практически основу интерпретации наблюдений хемоионизационных процессов с участием возбужденных частиц. В зависимости от характера и объема имеющейся экспериментальной информации с помощью этих соотношений можно эффективно решать обратную задачу определения термов V^* , V^+ и ширины $\Gamma(R)$.

а) Электронная спектроскопия процессов хемоионизации

Изучение электронов действительно стало в последние годы весьма эффективным инструментом определения основных характеристик процесса ионизации и осуществляется путем анализа а) энергетического распределения, б) углового распределения, в) спинowego состояния освобождаемых электронов.

Измерения электронных энергетических спектров проводились как с пучками тепловых (на рис. 3 показана схема установки), так и высоких ($10\text{--}10^3$ эв) энергий^{14, 15}. Рис. 4 иллюстрирует характерные для тепловых столкновений результаты измерений (система $\text{He}(2^3S) - \text{Na}(2^1S)$) и сравнение вычислений спектра при различных функциональных описаниях ширины автоионизационного уровня $\Gamma(R)$ с измеренным спектром. При принятых зависимостях $V^*(R), V^+(R)$, как видно из рис. 4, подгонка дает возможность полумпирического определения $\Gamma(R)$, правда, для узкого интервала расстояний R . Анализ электронных спектров в случае пучков высокой энергии наталкивается на трудности выделения электронов ХИ из регистрируемого полного спектра. Для тепловых столкновений

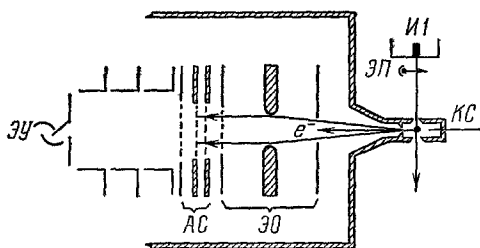


Рис. 3. Схема измерения электронных спектров хемоионизации с участием метастабильных атомов гелия¹⁸.

И1 — источник пучка атомов He, ЭП — электронная пучка для возбуждения $2^1, 3^1S$ -состояний гелия, КС — камера столкновений, ЭО — электронно-оптическая система, АС — анализирующие сетки (метод задерживающего потенциала), ЭУ — электронный умножитель.

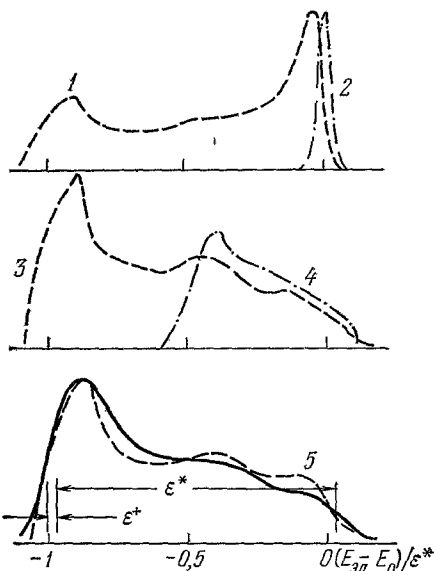


Рис. 4. Сравнение измеренного и вычисленных (штриховая линия) электронных спектров хемоионизации в системе $\text{He}(2^3S) - \text{Na}(2^1S)$ ¹⁶.

Вычисления проводились для различных видов функций, описывающих ширину уровня: 1 — $\Gamma \sim \exp(-3R/R_m)$, 2 — $\Gamma \sim \text{const}$, 3 — $\Gamma \sim \exp(-12R/R_m)$, 4 — $\Gamma \sim \delta(R - R_{\text{KL}}^* \times \chi \exp(-6R/R_m))$, 5 — $\Gamma \sim \exp(-6R/R_m)$, R_{KL}^* — классическая точка поворота.

минимальные расстояния сближения R_0 , определяемые по соотношению $V^*(R_0) = E_{\text{отн}}$, велики. При больших межъядерных расстояниях выполняется неравенство

$$V^+(R) < V^{**}(R) < V^*(R) < V^A(R), \quad (15)$$

где V^{**}, V^A — термы, сходящиеся к различным возбужденным состояниям частиц, образующих квазимолекулу: V^{**} — возбуждение иона B^+ , V^A — автоионизационное состояние атома В. При столкновениях частиц быстрого пучка доступными оказываются и малые R . При таких тесных сближениях условие непересечения термов (15) может оказаться нарушенным, и на электронный спектр автоионизации квазимолекулярного состояния могут накладываться вклады от переходов в возбужденные ионные состояния, от автоионизационных распадов атомов и даже вклады от двухкратной ионизации. Этот эффект четко виден на примере спектров системы $\text{He}(2^3S) - \text{Xe}$ ¹⁵, снятых при различных энергиях (рис. 5). Из-за возникающей неопределенности расшифровки информативность измерений электронных спектров ХИ с увеличением энергии столкновения падает, и практически верхний предел относительных энергий для этих измерений

вряд ли может заметно превышать $E_{\text{отн}} = 10 \text{ эв}$ (расширение диапазона энергий будет оправданным только при условии одновременной регистрации энергетических потерь частиц пучка). Не менее интересные возможности связаны с изучением угловых распределений электронов, возникающих в хемоионизационных столкновениях ^{17, 18}. Полученные в тепловом диапазоне энергий столкновения результаты для системы $\text{He}^* - \text{Ar}$ показаны на рис. 6, где отчетливо видна характерная и для других систем анизотропия вылета электронов относительно направления вектора относительной скорости (фотоэлектроны, возникающие при облучении Ar резонансной линией He 584 Å, такой анизотропии в этих же опытах не обнаруживают). Выше, говоря о частоте автоионизационных переходов, мы оперировали с усредненной по направлениям вылета электрона шириной $\Gamma(R)$. В действительности имеется вполне определенная вероятность вылета электрона с полярным углом γ и азимутальным углом φ относительно межъядерной оси квазимолекулы, и дифференциальное сечение испускания таких электронов описывается шириной $\Gamma(R, \gamma, \varphi)$ ¹⁹.

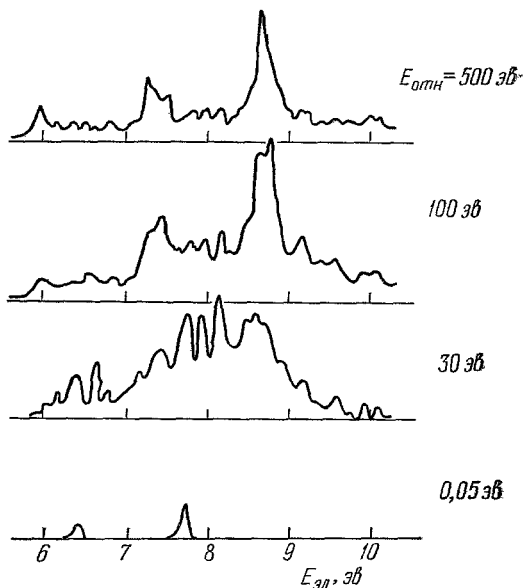


Рис. 5. Вид электронных спектров для столкновений $\text{He}(2^3S) + \text{Xe} \rightarrow \text{He}(1^1S) + \text{Xe}^+ + e$ ¹⁵ при различных относительных энергиях $E_{\text{отн}}$.

Энергетическое разрешение спектрометра $\delta E = 0,08 \text{ эв}$.

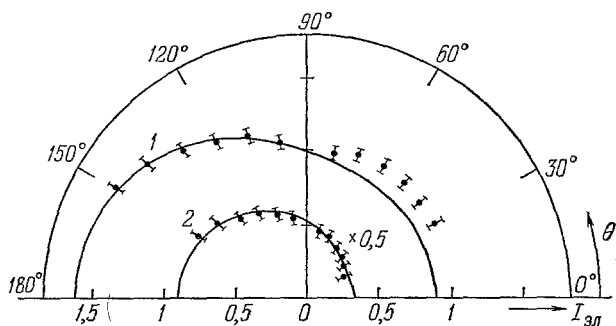


Рис. 6. Угловое распределение потока $I_{\text{эл}}$ вылетающих электронов хемоионизации $\text{He}^* + \text{Ar} \rightarrow \text{He} + \text{Ar}^+ + e$ относительно направления пучка He^* , указанного стрелкой. Штрихами показаны экспериментальные точки (1 — $\text{He}(2^1S)$, 2 — $\text{He}(2^3S)$); сплошные линии — полуэмпирический расчет ⁸ с использованием значений варьируемых параметров (1 — $\xi = 1,4$, $\cos \delta = 0,6$; 2 — $\xi = 1,4$, $\cos \delta = 0,4$).

Аналогично амплитуде рассеяния величина $\Gamma(R, \gamma, \varphi)$ описывается разложением по парциальным ширинам с угловой зависимостью, даваемой шаровыми функциями. Таким образом, для теоретического предсказания углового распределения электронов требуется вычислять входящие в разложение парциальные ширины.

Трудности неэмпирического вычисления ширины $\Gamma(R, \gamma, \varphi)$ сравнимы с трудностью вычисления хода термов V^* , V^+ , и оно проводилось только для случая простейшей по электронному строению системы $\text{H}(1^2S) - \text{He}(2^3S)$ (см. ¹⁹). Далидчиком ²⁰ проведено теоретическое рассмотрение угловых распределений электронов для случая хемоионизации с образованием ионов в возбужденных электронных состояниях.

Упомянутые трудности вычисления парциальных ширин приводят к развитию полуэмпирических подходов в описании угловых распределений освобождающихся электронов ^{18, 21}. В тепловом диапазоне энергий столкновения этот прием наиболее прост в том случае, когда основной вклад в регистрируемый электронный ток дают расстояния сближения, соответствующие точке поворота, и поэтому можно пренебречь точной зависимостью парциальных ширин от R . Если, следуя ¹⁸, принять, что основной вклад в $\Gamma(R, \gamma, \varphi)$ дают первые члены разложения, то для симметричного относительно молекулярной оси вылета электронов легко прийти к выражению для ширины, содержащему только два параметра ξ и δ :

$$\Gamma(R, \gamma) \sim (1 + 2\xi \cos \delta \cos \gamma + \xi^2 \cos^2 \gamma) \exp(-\beta R), \quad (16)$$

где β — считаемая известной быстрота спадающей усредненной ширины. Численные значения параметров ξ и δ могут быть найдены путем подгона вычисляемых распределений к измеренным.

Эффективность процедуры подгонки видна из рис. 6, где сплошные линии — расчет, а штрихами показан разброс измеренных значений. Используя такой прием, в работе ¹⁸ удалось хорошо описать измерения для систем $\text{He}(2^3S) - \text{Ar}$, Kr , Xe , CO , N_2 , удовлетворительно — для систем $\text{He}(2^1S) - \text{Ar}$, N_2 . Для систем $\text{He}(2^3S) - \text{Hg}$, $\text{He}(2^4S) - \text{CO}$, Xe , Hg в измерениях ¹⁸ было обнаружено изотропное распределение.

Проведенное в ²¹ вычисление углового распределения для системы $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ с использованием радиальной зависимости $\Gamma(R)$ из работы ²² также дало хорошее согласие с экспериментом.

Эти первые успехи и состояние теоретической разработки этой проблемы позволяют заключить, что измерения угловых распределений электронов уже могут использоваться в качестве дополнительного источника количественной информации о термах взаимодействия квазимолекул $V^*(R)$ и ширине $\Gamma(R, \gamma, \varphi)$.

Принципиальное значение для понимания механизма ИП (процесс (1)) имеют эксперименты по спиновому анализу электронов. Действительно, при обменном механизме хемоионизации (процесс (6а)) освобождаемый электрон способен сохранять «метку», нанесенную до «включения» межатомного взаимодействия, т. е. до образования квазимолекулы. Обсуждавшиеся выше два механизма ХИ (6а), (6б) не являются взаимоисключающими; они могут конкурировать, а реальный их вес как раз может быть установлен в экспериментах с использованием «меченых» по спине электронов. Нанести метку можно, ориентируя по спине атомы $\text{He}(2^3S)$, при оптической накачке поляризованным по кругу монохроматическим светом в однородном магнитном поле. Исследования эффектов столкновений таких ориентированных атомов $\text{He}(2^3S)$ с различными партнерами выполнены в работе ²³ на основе метода распадающейся плазмы в потоке путем измерения степени электронной поляризации P_e . Результаты измерения P_e ($P_e = (n_+ - n_-)/(n_+ + n_-)$, n_{\pm} — заселенность состояний с m_s соответственно $\pm 1/2$) представлены в табл. I (ошибка оценивается авторами в $\pm 0,1 P_e$).

Характерной особенностью представленных в табл. I данных является постоянство P_e , т. е. практическая независимость степени электронной поляризации от рода партнера. Более того, как видно из табл. I, значе-

ния P_e по существу совпадают с измерявшейся в этих же экспериментах величиной степени поляризации атомов He (2^3S) P_m ($P_m = (N_+ - N_-)/(N_+ + N_- + N_0)$), где $N_{\pm 0}$ — населенности уровней с $m_s = \pm 0, 1$). Равенство P_e и P_m позволяет заключить о сохранении поляризации спина для исследованных хемоионизационных столкновений. Рассмотренные измерения подтвердили предсказания теоретического анализа, проводившегося Друкаревым и др.²⁴ Согласно²⁴ начальная поляризация метастабильных атомов полностью, без какой-либо деполяризации должна передаваться продуктам реакции.

Сохранение поляризационной метки ($P_e = P_m$) однозначно говорит в пользу преобладающей роли механизма передачи электрона относительно механизма фотоионизации для исследованных систем. Обнаруженное (см. табл. I) небольшое отклонение величины P_e от P_m для системы CO можно, следуя²³, объяснить наличием резонанса для нижнего колебательного уровня возбужденного состояния иона $\text{CO}^+ (B^2\Sigma)$ — дополнительный канал перехода в это состояние, возникающий из-за близкого расположения термов, может, очевидно, давать деполяризующий эффект.

Отметим, что побочным результатом этих исследований является перспектива использования процессов хемоионизации в качестве основы метода получения пучков поляризованных электронов для исследований в атомной и ядерной физике²⁵.

Что касается фотоионизационного механизма, то прямые его проявления, по-видимому, были обнаружены в недавней работе⁵, посвященной хемоионизации атомами He в 3^1P -состоянии, из которого разрешен оптический переход. Для пар He (3^1P) — Ne, Ar, Kr, Xe измеренные методом кинетической спектроскопии сечения хемоионизации согласуются с фотоионизационными, вычислявшимися по формулам типа предложенных в^{10, 11} (см. также⁶). Различие вычисленных и измеренных сечений не превышало 20%; только в случае Xe оно достигает 100% (это расхождение выходит за пределы возможных неточностей расчета и заслуживает специального внимания).

б) Измерения полных сечений хемоионизации возбужденными частицами

Хотя число отдельных измерений полных сечений ХИ Q метастабильными атомами (пеннинговская и ассоциативная ионизация) достигает нескольких десятков⁶, систематические измерения энергетической зависимости $Q(E)$ выполнены только в самое последнее время. На рис. 7 показана схема установки для прямого измерения абсолютных сечений ХИ при фиксированной энергии столкновения в тепловом диапазоне. С использованием установки исследовалось взаимодействие He (2^3S , 2^1S) с Ar,[‡] Kr, Xe, N₂, O₂, NO, CO, CO₂, N₂O, CH₄ и метастабильных атомов

Таблица I

Сравнение степени поляризации атомов He (2^3S) P_m со степенью поляризации P_e электронов, возникающих в хемоионизационных столкновениях He (2^3S) с различными мишенями²³

Мишень	P_e	P_m
Ar	0,28	0,30
H ₂	0,29	0,30
N ₂	0,31	0,30
CO	0,22	0,30
CO ₂	0,30	0,30
N ₂ O	0,27	0,30
Латунная поверхность	0,27	0,30

инертных газов (Ne, Ar, Kr) с Ar, Kr, Xe, N₂, H₂, O₂, NO, CO, CO₂, N₂O^{26, 27}. Полученные значения Q заметно отличаются от опубликованных ранее (см. ⁶). Однако расхождение, казавшееся обескураживающим, вполне объяснимо при учете обнаруженной позже сильной зависимости Q от

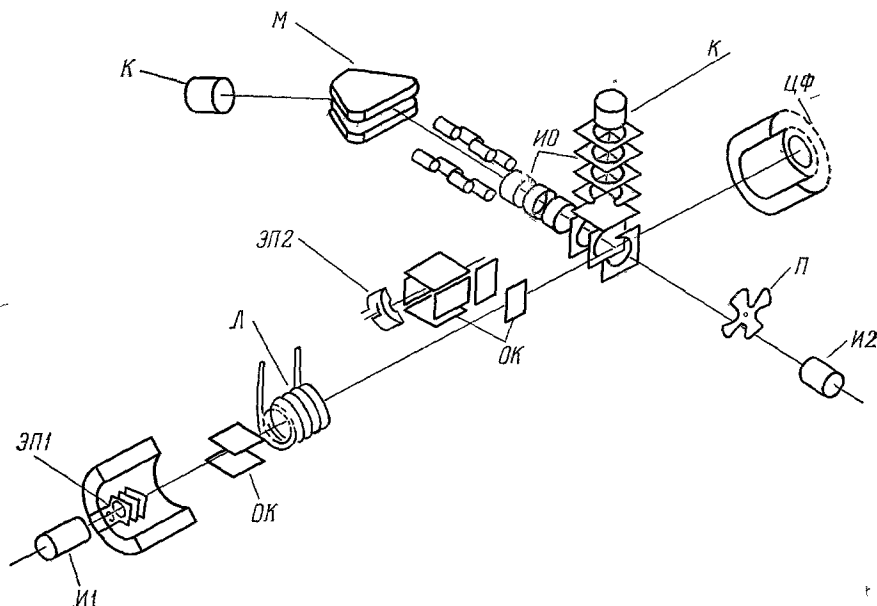


Рис. 7. Схема установки для измерения абсолютных сечений хемоионизации с использованием пересекающихся пучков.

И1, 2 — источники пучков, ЭП1 — электронный пучок для возбуждения атомов He, ОК — отклоняющий конденсатор, Л — лампа для тушения 2¹S-состояния He, ЭП2 — электронный пучок для абсолютной калибровки, ЦФ — цилиндр Фарадея, П — механический прерыватель пучка частиц мишени, К — коллектор ионов, ИО — ионно-оптическая система транспортировки заряженных продуктов, М — анализирующий магнит.

энергии; общим дефектом всех прежних измерений сечений являлась неопределенность относительной энергии столкновений. Первые надежные экспериментальные указания на сильную зависимость $Q(E)$ были получены в кинетических измерениях с помощью метода распадающейся плазмы в потоке²⁸. Этот метод, развитый и доведенный до совершенства Фергюсоном и Фезенфельдом⁴, дал за последнее десятилетие количественные данные о константах скоростей нейтральных и ион-молекулярных реакций, число которых превышает сотню. В применении к хемоионизационным процессам с участием He (2³S) измерения сводятся к определению при разных температурах зависимости концентрации возбужденных атомов в потоке от давления (частоты тушащих столкновений) исследуемого газа. Измерения, интерпретируемые в терминах константы скорости реакции $k(T)$, проводились в²⁸ в интервале температур 300—900 °K, что позволило стандартным методом найти ε_A — показатель экспоненты (энергию активации) и A — предэкспоненту аррениусовской зависимости

$$k(T) = A \exp \left(-\frac{\varepsilon_A}{kT} \right). \quad (17)$$

На рис. 8 показаны полученные зависимости, а в табл. II — значения ε_A для исследованных в^{28, 29} систем. Феноменологический характер

выражения (17) не позволяет судить о природе обнаруженного активационного барьера. В рамках рассмотренной выше схемы хемоионизации возбужденными частицами мыслимы два источника возникновения эффективного активационного барьера.

Во-первых, это — наличие потенциального барьера на дальнедействующей части терма V^* , аналогичного имеющемуся, например, для $\alpha^3\Sigma$, терма системы He_2 . Если до барьера ширина уровня $\Gamma(R)$ мала, то преодолеть его и сблизиться до расстояний, где $\Gamma(R)$ велика, смогут только частицы с относительной энергией столкновения, большей высоты барьера.

С другой стороны, эффективный барьер может быть связан и просто с характером функции $\Gamma(R)$, быстро растущей при уменьшении межъядерного расстояния. Проблемы природы активационного барьера мы еще коснемся ниже при обсуждении измерений дифференциального рассеяния системы $\text{He}(2^3S) - \text{Ar}$, отметив, что проведение дополнительных измерений $Q(E)$ в области низких энергий ($T \leq 10^2$ °K), безусловно, позволило бы прояснить этот вопрос.

Другой простой и эффективный способ измерения $Q(E)$ в широком интервале энергий теплового диапазона дает использование метода времени пролета. Принцип метода основан на регистрации детектором мгновенных токов $i(t)$ от короткого импульса — пакета частиц с различными скоростями, созданного, например, механическим прерыванием пучка

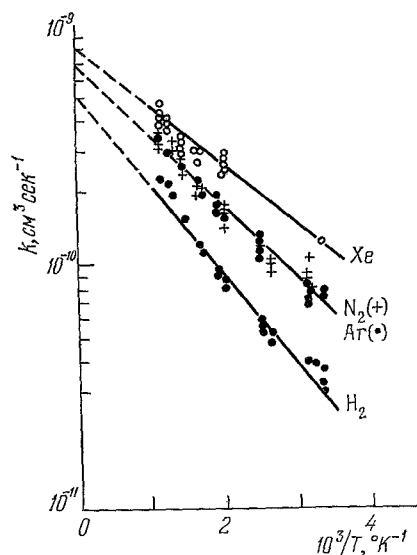


Рис. 8. Типичные температурные зависимости константы скорости хемоионизационных реакций с участием $\text{He}(2^3S)$ ^{23,29}.

Линейность хода для использованных координат указывает на выполнение аррениусовской зависимости $k(T)$ и позволяет определить энергию активации (см. табл. II).

Таблица II

Величины энергий активации ϵ_A для хемоионизационных реакций
 $\text{He}(2^3S) + X \rightarrow \text{He}(1^1S) + X^+$ ^{28, 29}

X	ϵ_A , мэв)	X	ϵ_A , мэв *)	X	ϵ_A , мэв)	X	ϵ_A , мэв
Ne	112	O ₂	36	CO	53*	N ₂ O	28*
Ar	59	CO ₂	19	NO	37*	C ₂ H ₆	37*
Xe	48	NH ₃	12	D ₂	76*	C ₃ H ₈	34*
H ₂	72	Kr	53*	CH ₄	47*	C ₄ H ₁₀	28*
N ₂	59						

*) Значения, помеченные звездочками *, получены путем оценки на основе данных работы ²⁹.

и распыляющегося в результате пролета дрейфового пути (от прерывателя до детектора) известной длины L .

Из-за пространственного распыления пакета в промежутке времени t , $t + dt$ после прерывания к детектору подходят частицы со скоростью v ,

$v - dv$ ($v = L/t$). Таким образом, направляемый в мишень пучок как бы распадается на совокупность последовательно приходящих монокинетических пучков, интенсивность которых легко измерить. Если теперь сделать время пролета возникающих в мишени ионов — путем их ускорения — достаточно малым и известным, то регистрация временных спектров интенсивностей метастабильного пучка $i^*(t)$ и ионов $i^+(t)$ позволит по величинам $i^+(t)/i^*(t)$ для синхронизированных относительно прерывания моментов найти относительную величину сечения $Q(v)$, $Q(E)$. Использование всего набора скоростей в пучке позволяет определять $Q(E)$ в широ-

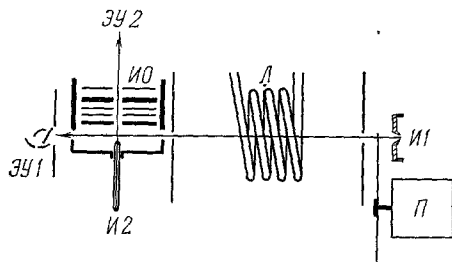


Рис. 9. Схематическое изображение установки с пересекающимися пучками для определения методом времени пролета зависимости полных сечений хемиионизации от энергии ³⁰.

И1 — источник пучка метастабильных атомов He*, И2 — источник пучка-мишени, Л — механический прерыватель пучка, Л — газоразрядная лампа для тушения 2¹S-состояния He, ИО — ионно-оптическая система вытягивания и ускорения продуктов хемиионизации, ЭУ1,2 — электронные умножители для счета атомов He*(1) и продуктов хемиионизации (2).

коме интервале относительных энергий от 20 до 600 мэв ³⁰. В работах ³⁰, ³¹ для пучков He*, Ne*, Ar* был реализован такой метод измерений с регистрацией как полных токов ионов ³⁰, так и токов положительных ионов пеннинговской или ассоциативной ионизации, анализировавшихся порознь квадрупольным масс-спектрометром ³¹. На рис. 9 показана схема использованной установки ³⁰, на которой проводились наиболее обширные измерения зависимостей $Q(E)$ для систем He (2¹S), He (2³S) — Ar, Kr, Xe, N₂, Hg, Ne (3P_{0,2}) — Kr, Hg, Ar (3P_{2,0}) — Hg. Относительные величины измеренных сечений калибровались по независимым измерениям ²³.

Для полученных результатов характерно превышение примерно на порядок полных сечений для парагелия Q_1 над сечениями Q_3 для ортого-

гелия при малых энергиях столкновения (~ 20 мэв) и сближение величин $Q_3(E)$, $Q_1(E)$ при энергиях $\geq 10^2$ мэв (рис. 10). Для систем, включающих Hg (Hg — Ar*, He*, Ne*), характерно спадание $Q_{3,1}(E)$ с энергией. Полученные зависимости $Q(E)$ (типичные показаны на рис. 10) могут на основе развитого формализма ⁹ использоваться для определения характеристик взаимодействия $V^*(R)$, $\Gamma(R)$. Такая информация позволит понять причины столь разительных отличий экспериментальных зависимостей для двух разновидностей метастабильного гелия.

Для измерений полных сечений ХИ в сверхтепловом диапазоне энергий ($E_{отн} > 0,1$ эв) заманчивыми возможностями обладает оригинальный метод догоняющих пучков, предложенный в конце шестидесятых годов Беляевым и сотр. ³² (см. также ³³). В этом методе малость относительных энергий достигается путем организации столкновений частиц пространственно совмещенных в области взаимодействия монокинетических пучков высоких ($\sim 10^3$ эв) энергий. Относительная энергия столкновения связана с кинетической энергией в лабораторной системе одного из пучков E_1 и разностью энергий пучков $\Delta E = E_2 - E_1$ соотношением $E_{отн} = (\Delta E)^2 / 8\sqrt{E_1 E_2}$.

Отсюда видно, что совмещение, например, двух пучков с энергиями $E_1 = 1000$ эв и $E_2 = 1010$ эв позволяет исследовать столкновения с $E_{отн} = 0,125$ эв. Квазимолекулярный терм может оказаться утопленным в сплошной спектр в случае, когда обе сталкивающиеся частицы находятся в возбужденных состояниях. Такие столкновения наиболее удобно изучать методом догоняющих пучков, поскольку путем подбора соответствующих

партнеров перезарядки исходных ионных пучков можно приготавливать частицы в различных возбужденных состояниях. В самое последнее время такие эксперименты для системы $\text{He} (2^1, 3S) - \text{Ne} (3P_{2,0})$ были выполнены³² в диапазоне относительных энергий столкновения $10^{-2} - 10$ эв.

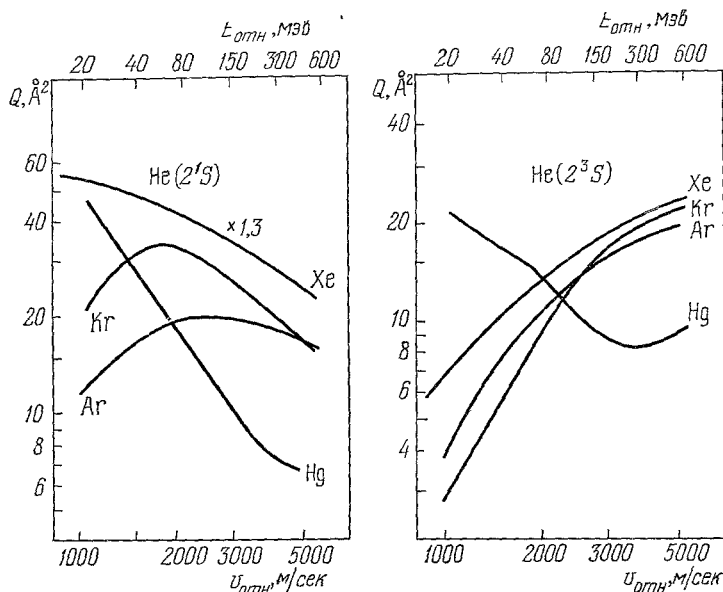


Рис. 10. Сглаженные экспериментальные зависимости³⁰ полных сечений хемоионизации с участием метастабильных атомов He^* от относительной скорости и энергии. Сечения для системы $\text{He}^* - \text{Hg}$ даны в произв. ед.

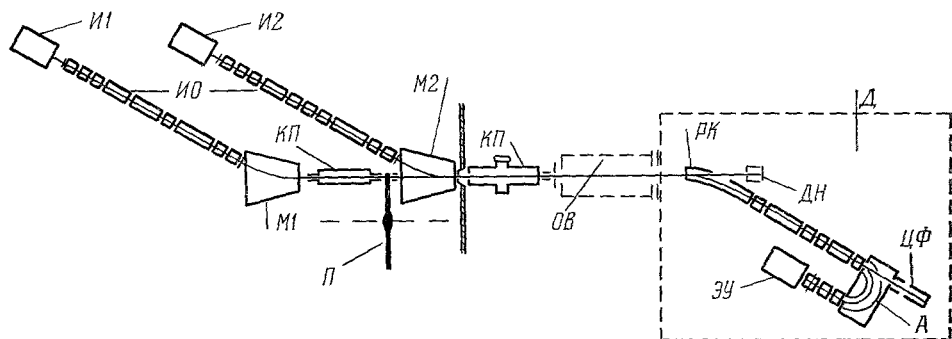


Рис. 11. Схематический вид установки для изучения атомных столкновений в долго-живущих пучках нейтральных частиц³³.

$I1, 2$ — ионные источники, $ИО$ — ионная оптика формирования и транспортировки пучков, $КП$ — камера перезарядки, $M1, 2$ — анализирующие и совмещающие пучки магниты, $П$ — механический модулятор пучка 1, $ОВ$ — область взаимодействия частиц совмещенных пучков, $Д$ — подвижное детекторное устройство, $РК$ — разделяющий конденсатор, $ЦФ$ — цилиндр Фарадея, $А$ — полусферический анализатор энергий ионов, $ЭУ$ — электронный умножитель, $ДН$ — детектор нейтральных частиц.

На рис. 11 показана схема установки, использовавшейся³³ для измерений полных сечений хемоионизации для систем $\text{He}^* - \text{Ar}$ ³⁵, $\text{He}^* - \text{H, D}$ ³⁶, $\text{He}^* - \text{N, O}$ ³⁷, $\text{He}^* - \text{Kr}$ ³⁸, диссоциативной ионизации $\text{He}^* - \text{H}_2$ ³⁹. Дефектом (хотя и преодолимым) проведенных ранее измерений является неразличимость возбужденных состояний — полученные результаты

являются усредненными по заселенности $2^3, 1S$ состояний в случае атомов Ne и $^3P_{2,0} - \text{Ne}$. В настоящее время, используя доступные лазерные источники ⁴⁰, имеется возможность селективно тушить любые состояния и таким образом освободиться от указанного выше усреднения. На рис. 12 показаны результаты измерений сечений в интервале энергий $E_{\text{отн}} = 10^{-4} - 10^3$ эв для системы $\text{Ne}^* - \text{Ar}$. Удивительной особенностью

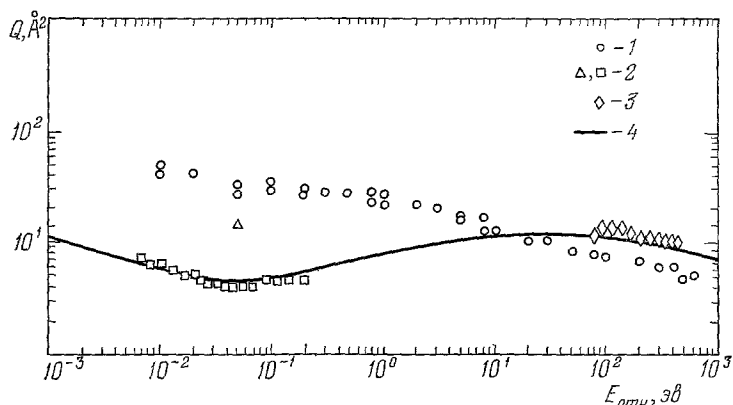


Рис. 12. Сводка результатов определения зависимости полного сечения хемоионизации системы $\text{Ne}^* - \text{Ar}$ от относительной энергии.

1 — метод догоняющих пучков ³⁵, 2 — измерение сечения тушения с использованием пучка Ne^* тепловых скоростей ^{27, 41} соответственно, 3 — измерения сечений тушения с использованием быстрого пучка ⁸, 4 — теоретический расчет из работы ⁴²

зависимости рис. 12 является медленное спадание сечения (только в шесть раз) при изменении энергии на 5 порядков. На этом же рис. 12 проводится сравнение с тремя независимыми измерениями $Q(E)$ ^{8, 41, 27} и полуэмпирическим расчетом ⁴², преследовавшим цель описать данные ^{8, 41} единой зависимостью. Это сравнение позволяет усомниться в точности измерений абсолютных значений работы ⁴¹ и заключить о неправильном выборе V^* , $\Gamma(R)$ в полуэмпирическом расчете ⁴². Аналогичное сравнение измеренных в ³⁶ сечений для системы $\text{He}(2^3S) - \text{H}, \text{D}$ с неэмпирическими расчетами ¹⁹ обнаружило очень хорошее их согласие.

в) Измерения дифференциальных сечений хемоионизации метастабильными частицами

Можно рассчитывать, что с помощью начатых в последнее время измерений дифференциальных сечений удастся вскрыть истинные причины резких различий хода $Q_3(E)$ и $Q_1(E)$, надежно установить вид зависимости $\Gamma(R)$. Реализовано несколько вариантов изучения дифференциальной ХИ в различных энергетических диапазонах и при различных способах регистрации эффекта ^{43-45, 46}.

Схематический вид установки для измерений в тепловом диапазоне дифференциального упругого рассеяния в пересекающихся пучках атомов $\text{He}(2^1, 3S) - \text{Ar}, \text{Ne}$ ^{43, 44} показан на рис. 13. Детектирование потоков упруго рассеянных метастабильных атомов велось по вызывавшейся ими вторичной электронной эмиссии с молибдено-бериллиевой пластины; для дискретного счета использовалось последующее ускорение электронов, направлявшихся на спинтиллятор, установленный перед входным окном ФЭУ. Раздельная регистрация синглетных и триплетных атомов осуще-

ствлялась обычным тушением 2^1S -состояния излучением гелиевой разрядной лампы ($\text{He}(2^1S) + h\nu \rightarrow \text{He}(2^1P) \rightarrow \text{He}(1^1S)$).

Измеренное дифференциальное сечение рассеяния системы $\text{He}(2^3S) - \text{Ar}$ показано сплошной линией на рис. 14. Картина дифференциального

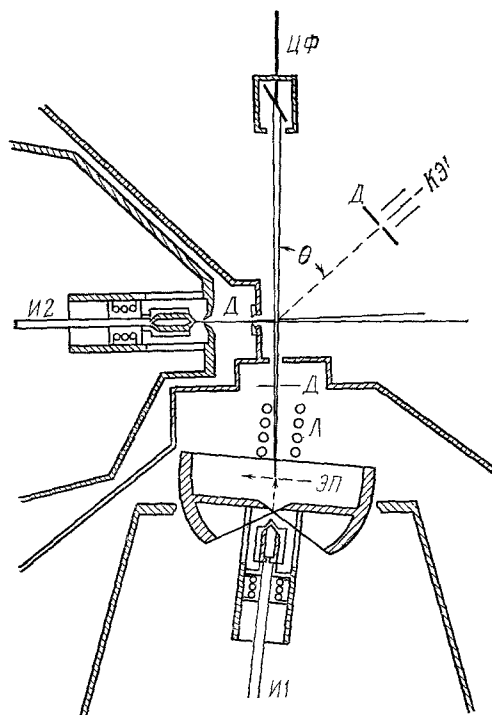


Рис. 13. Схема установки на пересекающихся пучках для изучения дифференциального упругого рассеяния атомов He^* ⁴³.

И1,2 — источники молекулярных пучков, ЭП — электронный пучок для возбуждения, Л — лампа для тушения 2^1S -состояния, Д — коллимирующие диафрагмы, ЦФ — цилиндр Фарадея, КЭУ — каналный электронный умножитель для детектирования рассеянных атомов He^* , штриховкой показаны перегородки, разделяющие дифференциально откачиваемые объемы.

упругого рассеяния может интерпретироваться в терминах комплексного потенциала $V_h = V^* + iV^{47}$, включающего потенциал V^* и ширину $\Gamma = -V/2$, однако вид зависимости рис. 14 имеет особенность, подсказавшую авторам ⁴⁴ более простой прием обработки измерений. Действительно, начиная с угла $\theta_{\text{лаб}} \sim 40^\circ$, видно четкое изменение хода зависимости, проявляющееся в быстром уменьшении потока рассеянных частиц. Един-

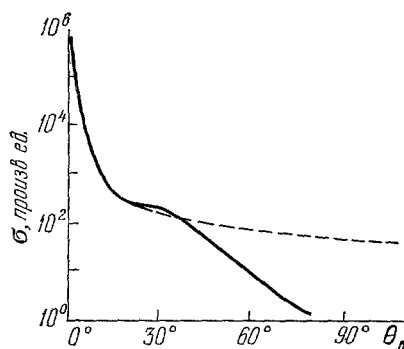


Рис. 14. Картина дифференциального упругого рассеяния пучка $\text{He}(2^1S)$ в Ar при $E = 0,65$ эв (Л-система) ⁴⁴.

Сплошная кривая — сглаженная экспериментальная зависимость, штриховая — расчет с использованием $V^*(R)$, найденного по начальному участку экспериментальной зависимости. Начиная с $\theta_{\text{л}} = 35^\circ$, отчетливо видно подавление потока упруго рассеянных частиц, связываемое с гибелью $\text{He}(2^1S)$ в процессе хемоионизации.

ственным каналом гибели метастабильных частиц является процесс ХИ, и, таким образом, естественным представляется вывод, что до указанного угла зависимость $\sigma_{\text{упр}}(\theta)$ описывает чисто упругое рассеяние, а при $\theta \gg 40^\circ$ происходит «включение» неупругого канала гибели частиц. Тогда начальный участок зависимости можно использовать для восстановления термина V^* , применяя известные способы решения обратной задачи ⁴⁸.

После определения потенциала взаимодействия V^* (сложность хода V^* требовала для его описания 15 параметров, часть значений которых бралась из других работ, а часть определялась при решении обратной задачи) он может использоваться для получения $\sigma_{\text{пот}}(\theta)$ — невозмущенного хемоионизацией хода сечений в углах $\theta > 40^\circ$. Этот ход показан на рис. 14 штриховой линией. Последующая обработка измерений, следуя ⁴⁹, базируется на привлечении так называемой оптической модели. Измеренное сечение рассеяния $\sigma_{\text{упр}}(\theta)$ можно связать с сечением чисто упругого рассеяния с помощью функции непрозрачности $O(\theta)$, эффективно описы-

вающей поглощение-гибель частиц и связанной с вероятностью выживания $O(\theta) = 1 - W(\theta)$.

В области углов за радужным пиком $\theta > \theta_p$ (где классическая функция отклонения $\theta(b)$ однозначна) функция непрозрачности $O(E, b)$ для фиксированной энергии E позволяет вычислить полное сечение хемоионизации

$$Q(E_0) = 2\pi \int O(E_0, b) b db, \quad (17')$$

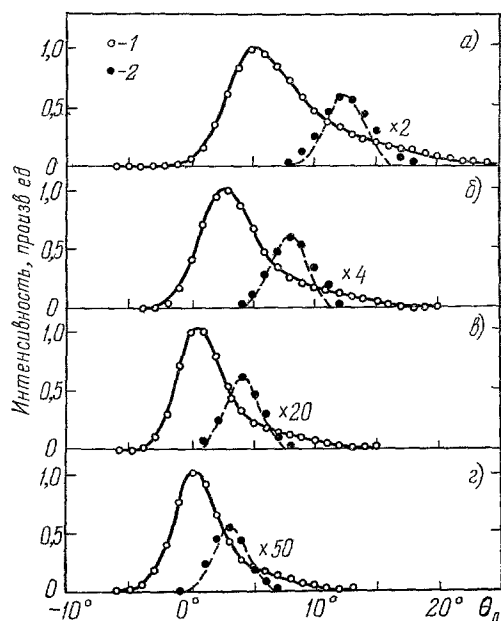


Рис. 15. Угловые распределения продуктов реакции $\text{He}(2^1S) + \text{Ar} \rightarrow \text{He}(1^1S) + \text{Ar}^+ + e$ (1 — Ar^+ , 2 — HeAr^+) при различных начальных относительных энергиях E (эВ): —0,068 (а), —0,086 (б), —0,156 (в) и —0,248 (г).

Угол $\theta = 0$ соответствует направлению вдоль пучка Ar . Штриховые кривые — вычисленные распределения векторов скорости движения центра масс $\bar{c} \left(-\frac{m_{\text{Ar}} \bar{V}_{\text{Ar}} + m_{\text{He}} \bar{V}_{\text{He}}}{m_{\text{Ar}} + m_{\text{He}}} \right)$. Смещение положения пика Ar^+ относительно $\theta = 0$ обусловлено рассеянием при сближении до расстояний R , где величина $\Gamma(R)$ становится заметной.

рацией ионизованных продуктов реакции $\text{He}(2^1S) - \text{Ar}$ использован в работе ⁴⁵. Анализ продуктов (Ar^+ и HeAr^+) проводился вращавшимся относительно области пересечения пучков квадрупольным масс-спектрометром (КМС); использовался дискретный счет ионов на выходе КМС. Проводившиеся здесь измерения упругого рассеяния дали согласующиеся с полученными в ⁴³ результаты. На рис. 15 показан характерный вид угловых (в лабораторной системе) распределений для разных $E_{\text{отн}}$. Отчетливо видно подавление вклада ассоциативного канала с ростом $E_{\text{отн}}$. Распределение ионов Ar^+ концентрируется в направлении вперед, вблизи оси начального пучка, что вполне объяснимо в рамках схемы вертикальных переходов между термами V^* и V^+ , имеющими малые глубины потенциальных ям. Кинематический анализ распределений Ar^+ с помощью диаграмм Ньютона ⁵⁰ позволяет установить величину энергии отдачи, совместимую с наблюдаемым распределением. Оказалось, что наблюдаемые распределения можно описать, приняв отношение начальной и конечной относительных энергий E/E^1 равным 0,34; 0,61; 0,85; 0,9 для четырех измерений, показанных на

и для использованной в измерениях ⁴⁴ величины $E_2 = 65$ мэв расчеты дают для $\text{He}^* - \text{Ar}$ значения $Q_3 = 15 \text{ \AA}^2$, $Q_1 = 31 \text{ \AA}^2$, которые примерно вдвое превышают показанные на рис. 10 значения. В работе ⁴³ сделана также попытка найти зависимость $Q(E)$ на основе полученной функции непрозрачности $O(E_0, b)$. Однако использованный способ построения универсальной зависимости $O(E, b)$ по $O(E_0, b)$ нельзя признать корректным. Поэтому и сделанный в работе ⁴³ вывод о существовании энергетического порога ХИ ($E_{\text{пор}} = 0,02$ эВ) и вывод о постоянстве сечения $Q(E)$ в области $E \geq 0,1$ эВ не могут считаться надежными; более того, они противоречат прямым измерениям $Q(E)$, показанным на рис. 10. Энергетический порог, полученный таким образом, не может связываться с действительно обнаруженной ранее энергией активации (см. табл. II).

Другой метод изучения дифференциального рассеяния с регист-

рис. 15. Полученные из обработки первичных данных дифференциальные сечения рассеяния продуктов в системе центра масс показаны на рис. 16, и их вид дает основания авторам⁴⁵ заключить о наличии потенциального барьера в области $R > R_m$ на дальнедействующей части терма V^* .

Получение информации о ходе V^* , V^+ , $\Gamma(R)$ в диапазоне малых расстояний недоступно для экспериментов с тепловыми пучками. Реализация столкновений с малыми сближениями и изучение дифференциальной ХИ проводилось с использованием быстрых пучков $\text{He}(2^3S)$ в работе⁴⁶. Изучение рассеяния пучка с энергиями $E = 400, 600, 1200, 2000 \text{ эВ}$ проводилось на установке, показанной на рис. 17. Исследовалась область малых углов рассеяния, отвечающих сближениям на расстояния, где энергия взаимодействия отталкивательного типа имеет величины от десятых долей до единиц электрон-вольта.

В реальных экспериментах с пучками высоких энергий измерение дифференциальных сечений в малых углах наталкивается на трудности, обусловленные конечными размерами пучка, щели детектора и т. п. Фактически измеряемой величиной оказывается не само дифференциальное

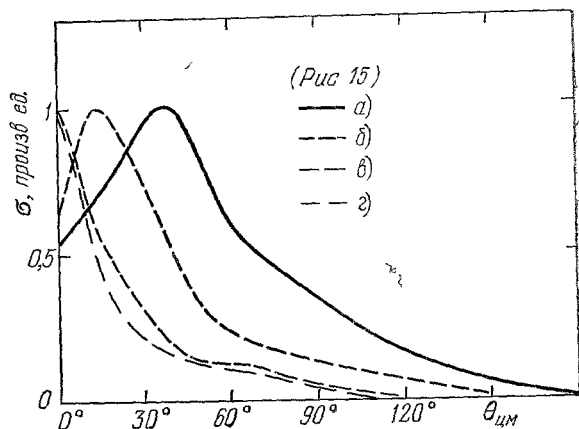


Рис. 16. Дифференциальные сечения в Ц-системе, найденные из обработки данных рис. 15, для процесса $\text{He}(2^1S) + \text{Ar} \rightarrow \text{He}(1^1S) + \text{Ar}^+ + e$.

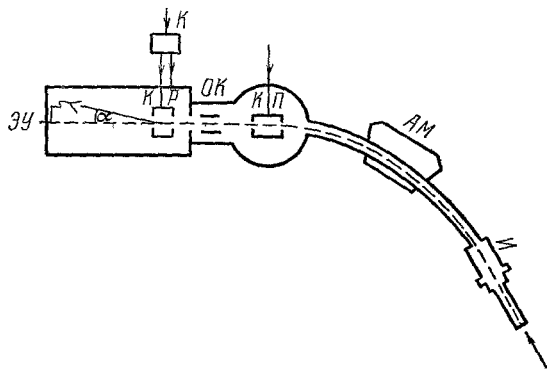


Рис. 17. Схематический вид установки для изучения дифференциальной хемиионизации с использованием быстрых пучков⁴⁶.

И — источник ионов нировского типа, АМ — магнитный анализатор масс, КП — камера перезарядки, ОК — отклоняющий конденсатор, КР — камера рассеяния, К — электромагнитный клапан, обеспечивающий напуск газа попеременно или в камеру рассеяния или в вакуумный объем, ЗУ — электронный умножитель.

сечение, а его свертка $I(\alpha)$ по угловому окну детектора, отклоненного от оси пучка на угол α ⁵¹.

На рис. 18, б приведены типичные экспериментальные зависимости (использованы приведенные координаты $(I\alpha^2)^{1/2}$ и αE); на рис. 18, а представлены приведенные дифференциальные сечения рассеяния $\rho(\tau)$ системы $\text{He}^* - \text{Ar}$, полученные путем обращения свертки $I(\alpha)$. Из сопоставления

хода $I\alpha^2(\rho(\tau))$ для систем, включающих атомы He (1^1S) и He (2^3S), видно, что ДР метастабильного гелия характеризуются четкими особенностями — резким спадом при $\alpha E, \tau > 12$ эв·рад и зависимостью крутизны спада от энергии. Эти особенности естественно связать с проявлением эффектов автоионизационного распада квазимолекул и рассматривать как потенциальный источник информации о характеристиках распадающейся системы. Еще одной интересной особенностью наблюдаемых зависимостей

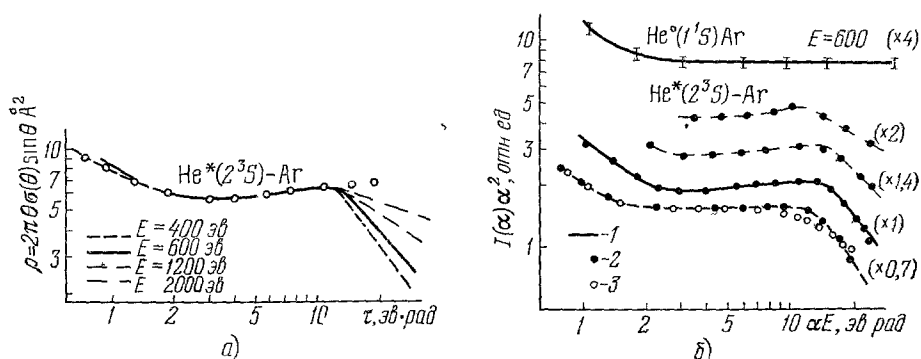


Рис 18 Дифференциальное рассеяние атомов He в Ar⁴.

а) Приведенные дифференциальные сечения $\rho(\tau)$ (кружками показано рассчитанное по V^* ⁴⁶ упругое дифференциальное сечение), б) зависимости тока рассеянных частиц в приведенных координатах (I — сглаженные экспериментальные кривые, 2 — расчет с использованием $\Gamma(R)$, $V^*(R)$ работы⁴⁶, 3 — расчет с использованием $\Gamma(R)$ работы⁴², вертикальными штрихами показан типичный разброс экспериментальных значений).

$I\alpha^2$, $\rho(\tau)$ является то, что для значений $\tau \leq 12$ они укладываются для каждой из исследованных систем (He* — Ar, Kr, Xe) на единую кривую. Это обстоятельство дает основание считать рассеяние в указанном интервале приведенных углов не зависящим от скорости, а поэтому не возмущенным распадами, и использовать зависимости $I\alpha^2$, $\rho(\tau)$ для определения $V^*(R)$. При подборе хода $V^*(R)$

Таблица III

Параметры B , β экспоненциальной аппроксимации ширины уровня $\Gamma(R)$ системы He* — Ar

B , эв	β , Å ⁻¹	Литература
$2,01 \cdot 10^5$	5,3	30
$1,09 \cdot 10^5$	5,25	31
$1,98 \cdot 10^6$	5,55	53
$2,72 \cdot 10^4$	2,84	22
$1,24 \cdot 10^3$	5	46

учитывалась необходимость плавного сшивания значений пробных $V^*(R)$ с результатами определения потенциала в измерениях⁴⁴ с пучками тепловых энергий.

Результаты подбора потенциала V^* ⁴⁶ иллюстрируются показанным на рис. 18, а согласием вычисленных по V^* упругих дифференциальных сечений $\rho_{\text{упр}}(\theta)$ (кружки) с измеренными сечениями.

В области приведенных углов αE , $\tau > 12$, где проявляются возмущения автоионизационными переходами, картина рассеяния будет определяться не только потенциалом V^* , но и кривой ионного состояния квазимолекулы. Располагая информацией о V^* и V^+ ⁵², можно определить $\Gamma(R)$ на основе количественного расчета картины рассеяния с пробными $\Gamma(R) = B \exp(-\beta R)$ и составными потенциалами, формируемыми из V^* и V^+ . Такие вычисления позволили подобрать значения B и β , описывающие измерения (черные кружки на рис. 18, б); найденные значения приведены в табл. III.

Для системы $\text{He}^* - \text{Ag}$ имеется возможность сравнивать вычисленные для значений B и β табл. III полные сечения разрушения 2^3S -состояния с величинами, измеренными в ⁸. Результаты расчета по выражению $Q(E) = 2\pi \int P(b, E) b db$ и данные ⁸ дают хорошее согласие в интервале $E = 100 - 2000$ эв.

Для наиболее широко исследовавшейся пары $\text{He} (2^3S) - \text{Ag}$ в табл. III для сравнения представлены результаты определения параметров B , β другими авторами. Первое, что обращает на себя внимание, — это резкое различие значений параметров отдельных определений.

Вторая особенность связана с тем, что B и β , найденные из измерений с тепловыми пучками ^{30, 31, 53}, дают в отличие от значений работ ^{46, 22} неприемлемо большие значения полных сечений $Q(E)$ в области высоких энергий. Вычисленные по данным ^{30, 31, 53} полные сечения $Q(E)$ в два-три раза превышают экспериментальные значения. Таким образом, налицо резкое расхождение результатов, которые не удастся объяснить в рамках рассмотренных выше простых представлений о процессе. Компромисс между обсуждаемыми результатами возможен только в том случае, если ход $\Gamma(R)$ имеет сильно меняющуюся с расстоянием сближения крутизну. В этом случае возможно «сшить» значения $\Gamma(R)$, полученные для тепловых столкновений и отвечающие большим расстояниям сближения, и значения, полученные с быстрыми пучками и соответствующие малым расстояниям сближения. Сколь реален такой ход $\Gamma(R)$, могут сказать либо надежные расчеты $\Gamma(R)$, либо дополнительные измерения с пучками промежуточных энергий 1–10 эв. Еще одна возможность объяснения обнаруженного расхождения может связываться с существованием зависимости $\Gamma(R)$ от энергии. Обнаружение такой зависимости — также задача экспериментов ближайшего будущего.

2. ПРОЦЕССЫ С ПЕРЕНОСОМ ЭЛЕКТРОНА

Низкий потенциал ионизации, т. е. слабая связь внешнего электрона у атомов щелочных металлов (M) при столкновении их с партнерами (X), обладающими значительным средством к электрону (СЭ), приводит к эффективному снижению энергетического порога появления ионов и к большим сечениям процесса образования пары $M^+ - X^-$. Типичная картина квазимолекулярных термов, раздвинутых на бесконечности на величину ΔE ($= \text{ПИ} - \text{СЭ}$), показанная на рис. 19, поясняет сказанное. Характерной особенностью поведения термов является пересечение ковалентного термина системы $M - X$ и ионного термина системы $M^+ - X^-$ в точке R_c , для которой справедливо соотношение

$$\Delta E - \frac{e^2}{R_c} \approx \frac{C}{R_c^6}, \quad (18)$$

поскольку на больших расстояниях ковалентному терму отвечает в основном дисперсионное притяжение $\sim C/R^6$, а ионному терму — кулоновское притяжение $\sim e^2/R$. Так как на больших расстояниях энергия дисперси-

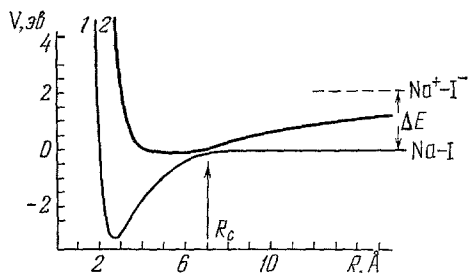


Рис. 19. Ход $1^1\Sigma^+$ адиабатических ковалентного и ионного термов системы $\text{Na} (2^3S_{1/2}) - \text{I} (2^3P_{3/2})$ (кривая 1) и системы $\text{Na}^+ (1^1S_0) - \text{I}^- (1^1S_0)$ (кривая 2).

Показанная величина асимптотической разности энергий термов 1, 2 ΔE равна энергетическому порогу образования пары ионов; R_c — точка псевдопересечения термов.

онного притяжения составляет малую долю кулоновского, то ею можно пренебречь, и из (18) следует, что $\Delta E = e^2/R_c$. Для $\Delta E = 2-3$ эв легко прийти к оценке $R_c = 7-5 \text{ \AA}$ и соответственно — верхнего предела сечения $Q = \pi R_c^2 \approx 10^2 \text{ \AA}^2$.

Проявления эффектов переноса электрона были обнаружены в исследованиях на пересекающихся пучках атомов щелочных металлов и галогеносодержащих молекул X_2 ($X = \text{Br, I}$ и т. п.) динамики химических реакций (см. ⁵⁴), измеренные сечения которых оказались очень большими (до 10^2 \AA^2). Для объяснения этих результатов была предложена физически прозрачная модель «гарпуна» ⁵⁴, базирующаяся на явлении переноса электрона.

В столкновениях с реакцией $M + X_2 \rightarrow MX + X$ «гарпуном» является слабосвязанный электрон атома M ; этот «гарпун» забрасывается на молекулу X_2 (при прохождении системой $M - X_2$ точки пересечения). Достижение точки R_c означает возникновение короткоживущей ионной пары — промежуточного ассоциированного продукта $MX_2^+ (M^+ - X^- - X)$, сразу распадающегося на MX и X . Величина сечения определяется длиной R_c «гарпунного линия», и сечение оказывается большим, грубо равным πR_c^2 . Однако при тепловых энергиях столкновения достижение точки пересечения термов R_c (рис. 19) не обязательно приводит к образованию свободной пары M^+, X^- , поскольку для разделения этих продуктов необходима энергия в системе центра масс, равная или большая порога реакции $E_{\pi} = \Delta E$.

Необходимая энергия может черпаться не только из начальной кинетической; так, согласно ⁵⁵ при хемоионизации в тепловых столкновениях димера K_2 с галогеносодержащими молекулами (Br_2, I_2 и др.) разделение ионных продуктов осуществляется за счет использования энергии разрыва связи димера.

При отрицательной величине ΔE ($\text{ПИ} < \text{СЭ}$) асимптота ковалентного терма $M - X$ окажется выше асимптоты терма $M^+ - X^-$, и возможность пересечения исчезнет. Для молекулярных реагентов X_n относительное положение асимптоты терма $M^+ - X_n^-$ определяется уровнем возбуждения X_n^- (электронного или колебательного). Поэтому отсутствие пересечения для терма, отвечающего основному состоянию X_n^- , не исключает пересечения термов, отвечающих возбужденным состояниям X_n^- . Эти эффекты были обнаружены экспериментально ⁵⁶ при изучении пар, включающих M и фториды металлов XF_3 ($X = \text{Mo, W, Ir, Re}$). Для этих систем с $\Delta E \leq 0$ факт регистрации ионных продуктов в тепловых столкновениях может объясниться только появлением возбужденных отрицательных ионов.

Величина сродства к электрону в случае молекул зависит от начального колебательного состояния (v), точнее от мгновенного межъядерного расстояния в момент перехода. Таким образом, даже для основных колебательных состояний молекул X_2^- и X_2 возможны два измеряемых значения сродства в зависимости от направления перехода $X_2^- \rightleftharpoons X_2 + e$ (обычно различают адиабатическую величину сродства, отвечающую основным колебательным уровням молекул X_2 и X_2^- , $v = 0, v' = 0$, и вертикальную величину сродства).

Исследования столкновений с переносом электрона идут по двум основным направлениям — измерения функции возбуждения (ФВ), т. е. зависимости полных сечений образования пар ионов от энергии, и измерения дифференциального упругого и неупругого рассеяния атомов M . Практически все эти исследования хемоионизационных столкновений выполнены с использованием пучков атомов щелочных металлов. Исследования ФВ позволили развить новый метод определения важной атомной

характеристики — сродства к электрону. Измерения ФВ позволяют определить E_{π} — энергетический порог процесса ($E_{\pi} = \Delta E$, см. рис. 19) и таким образом по известной величине ПИ (М) найти энергию сродства к электрону СЭ(Х).

Установление истинного порогового хода ФВ в этом новом методе определения сродства связано с преодолением ряда экспериментальных трудностей. Во-первых, малость полезного сигнала вблизи порога будет приводить к регистрации кажущегося порога, во-вторых, наличие разброса относительных энергий столкновения из-за немонокинетичности используемых пучков приводит к сдвигу (в меньшие энергии) измеряемого порога. Разработаны эффективные способы снятия этих эффектов^{57, 58}, основанные на вычислении свертки пробной (модельной) функции возбуждения по известным распределениям динамических параметров и совмещении расчетов с экспериментальной зависимостью.

На рис. 20 приводится, пример совмещения для системы Cs — O₂, и видно, что использованный метод дает четкое положение порога E_{π} и тем самым величину СЭ. Информативность этого нового метода иллюстрируется табл. IV, где дана сводка результатов определения СЭ путем измерения ФВ; для наиболее тщательно проведенных работ имеется хорошее согласие значений СЭ с данными, полученными другими методами (фотоотрыв, электронный удар).

Новые результаты были получены при использовании молекулярных партнеров; так, в работе⁶⁵ обнаружено интересное проявление колебательного возбуждения молекул CH₃Br для системы K — CH₃Br; оказалось, что ФВ у порога существенно чувствительнее к колебательной энергии (регулируемой температурой мишени CH₃Br), чем к относительной энергии столкновения (определяемой энергией пучка К).

Для столкновений с молекулами возможно открытие дополнительного канала образования пар — канала диссоциативной хемоионизации. В работе⁶² изучение ФВ путем масс-спектрометрической регистрации продуктов X⁻, X₂ (X₂ = Br₂, I₂) обнаружило характерное различие порогов и хода ФВ в обоих случаях. Качественное описание различий поведения ФВ для M = Li, Na, K удалось получить⁶² на основе схемы пересечения исходного ковалентного терма с ионными термами, отвечающими различным квазимолекулярным системам, составленным из M и либо молекулярного X₂⁻, либо атомарного иона X⁻.

Причиной различия вида ФВ является возможность несимметрии входного и выходного участков траектории в области слева от точки пересечения. Действительно, если распад X₂⁻ произойдет за время между двумя последовательными прохождением точки пересечения, то взаимо-

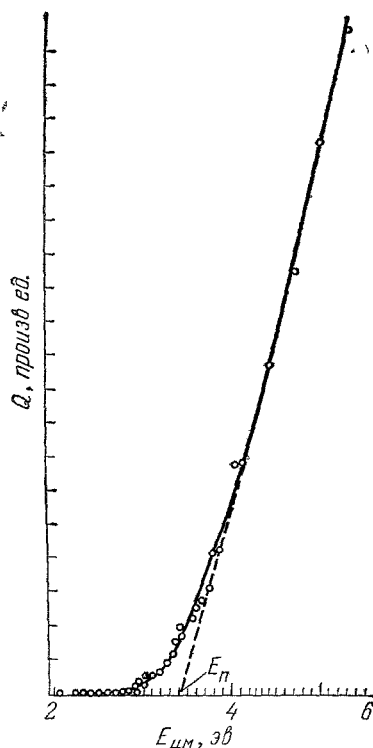


Рис. 20. Пример устранения аппаратных эффектов при определении порогового хода ФВ процесса $\text{Cs} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Cs}^+ + \text{O}_2^-$.

Кружки — эксперимент, сплошная линия — свертка, вычисленная с пробной функцией, показанной пунктиром.

действие на выходном участке будет отвечать терму системы $M^+ - X^-$, а не терму $M^+ - X_2^-$. Используя это соображение и некоторые другие предположения, авторам ⁶² удалось воспроизвести особенности хода ФВ для систем, включающих Na, K (атомы Li в исследованном диапазоне имеют слишком высокую скорость, и условия быстрого распада X_2^- не выполняются). Диссоциативная ионизация CO_2 , CS_2 , COS исследовалась в ⁶⁷, ⁶⁸,

Таблица IV

Сводка результатов определения сродства к электрону по порогам ФВ хемоионизации

Атом/молекула	«Гарпунер»	СЭ, эв	Литература
O ₂	Cs	0,46±0,06	57
NO	То же	0,1±0,1	58
NO ₂	» »	2,5±0,1	58
N ₂ O	» »	-0,15±0,1 *)	58
SF ₆	» »	0,65±0,2	56
TeF ₆	» »	3,2±0,2	56
SeF ₆	» »	3,0±0,2	56
WF ₆	» »	4,5	56
IrF ₆	» »	4,34	56
MoF ₆	» »	3,89	56
ReF ₆	» »	3,89	56
SF ₅	» »	2,8±0,2	59
Br ₂	» »	2,23±0,1	60
Br ₂	K	2,49±0,1	61
I ₂	K	2,6±0,1	62
То же	Na, Li	2,4±0,1	62
» »	Na ₂	2,5±0,2	62, 63
SO ₂	Cs	1,14±0,15	64
CH ₃ I	K, Na	0,2±0,1	65
CH ₃ Br	K	0,4±0,1	65
CFCI ₂	То же	0,9	66
CFCI ₃	» »	1	66
CO ₂	Na, K, Cs	-0,6±0,2	67
COS	То же	0,46±0,2	67
CS ₂	» »	1±0,2	67
I	» »	3,2±0,1	60, 62
То же	Na	3,0±0,1	62
» »	Li	3,1±0,1	62
» »	K ₂	3,2±0,2	62, 63
SO ₃	Cs	1,7±0,15	62, 64
O ₃	Cs	2,14±0,15	64
Br ₂	Na	2,64	67
Br ₂	Li	2,49	67

*) Отрицательные значения СЭ соответствуют метастабильным ионам.

и были найдены относительные веса каналов распада с образованием различных осколочных отрицательных ионов. Пороги диссоциативного образования пар ионов для столкновений атомов благородных газов (Ar, Xe) с молекулами CsBr, NaBr измерены в ⁶⁹, а Xe, Kr, Ar с CsCl₂, Cs₂Cl₂ — в ⁷⁰.

Информативность измерений ФВ ограничена и существенно интереснее измерения дифференциальных сечений образования ионных пар. Такие измерения проводились для систем K — Br₂, I₂; Li — Br₂ ⁷¹; K, Na,

Cs — I₂^{72, 73}; Na — I⁷⁴; Li — Cl₂, HBr, HCl, O₂, SF₆⁷⁵; K — O₂⁷⁶ с регистрацией как упруго рассеянных атомов M, так и возникающих ионов M⁺. Эти измерения вносят существенный вклад в интенсивное развитие в последние годы нового направления исследований — так называемую столкновительную спектроскопию⁷⁷. Столкновительная спектроскопия в отличие от обычной имеет дело с квазистационарными состояниями и соответствующими переходами в квазимолекулах.

Привлекательность изучения дифференциального рассеяния в системе M — X связана с тем, что на больших расстояниях точный ход ионного терма известен заранее, а это ограничивает число свободных параметров

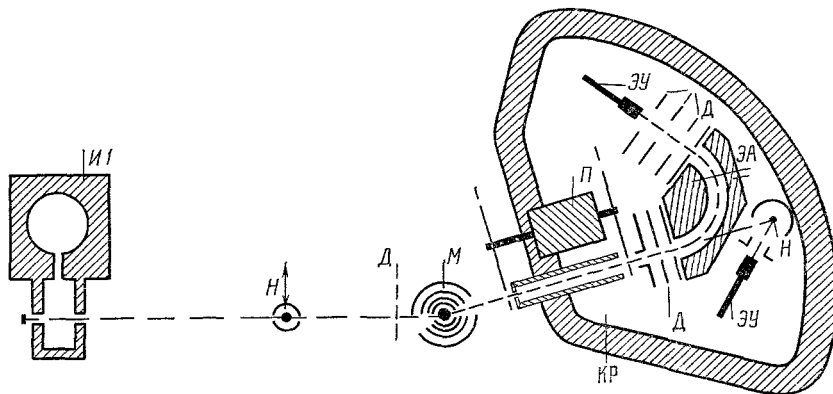


Рис. 21. Схема установки для изучения дифференциального рассеяния с переносом электрона в системе Na — I.

И1 — источник с перезарядкой быстрых атомов Na, М — мишень с парами диссоциировавшего йода, КР — дифференциально откачиваемая подвижная камера регистрации, П — механический прерыватель пучка, ЭА — электростатический анализатор продуктов, ЭУ — электронные умножители для детектирования упруго и неупруго рассеянных пучков, Н — горячая нить для поверхностной ионизации, Д — коллимирующие диафрагмы.

расчета картины рассеяния и дает прекрасный объект для приложения разработанного аппарата спектроскопии столкновений⁷⁷.

Мы рассмотрим подробнее только результаты⁷⁴ для системы Na — I, поскольку она отвечает сферически-симметричному взаимодействию, тогда как при интерпретации измерений с молекулами предположение центральных сил является грубым приближением. Кроме того, измерения для системы Na — I выделяются наибольшим совершенством и в методическом отношении. На рис. 21 показана схема использованной в работе⁷⁴ установки, являющейся примером установок последнего поколения. Измерения выполнялись с подключением на линию малой ЭВМ, которая управляла шаговым двигателем перемещения детектора, управляла работой многоканального анализатора, накапливающего результаты многократных проходов углового диапазона измерений, контролировала условия опыта и осуществляла первичную обработку данных.

На рис. 22 показаны (в системе ЦМ) результаты измерений дифференциального рассеяния образующихся ионов Na⁺ при энергии пучка $E_{\text{лаб}} = 18,2$ эв; по оси абсцисс отложен приведенный угол $\tau = \theta E$. На рис. 22 видна хорошо разрешенная богатая структура, включающая так называемые радужные пики при $\tau = 35$ и $\tau = 250$ и кратные радуги (штукельберговские осцилляции). Радуги связаны с особенностями рассеяния на ямах ионного и ковалентного пересекающихся термов, а осцилляции вызваны интерференцией вкладов от двух траекторий, возникающих в случае пересечения термов. Анализ представленной на рис. 22 кривой, которая с полным основанием может быть названа «спектром рассеяния», осуществ-

влялся путем расчета картины рассеяния в системе двух «пересекающихся» термов $U_{\text{ков}}$ и $U_{\text{ион}}$. Эти термы описываются суммой составляющих от дисперсионного притяжения и валентного отталкивания (для ковалентного потенциала) и суммой составляющих валентного отталкивания и электростатического, индукционного и дисперсионного притяжения (для ионного потенциала). Составляющие притяжения определяются известными атомными характеристиками — заряд, поляризуемость, постоянная

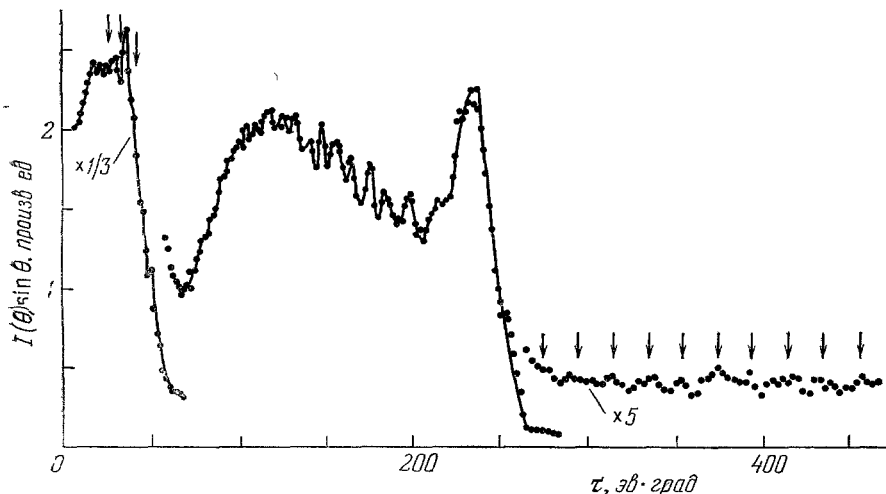


Рис. 22. Картина дифференциального рассеяния в процессе $\text{Na} + \text{I} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{I}^-$ (относительная энергия столкновения 18,2 эв).

Кружки — экспериментальные значения, сплошная линия — интерференционная структура, полученная в расчете и обусловленная действием сил притяжения при прохождении по адиабатическим термам. Стрелками показаны полученные в расчете положения интерференционных максимумов, обусловленных отталкивательными ветвями термов.

Ван-дер-Ваальса, и поэтому легко поддаются численной оценке; составляющие отталкивания, аппроксимируемые экспоненциальными функциями, неизвестны и подлежат определению путем решения обратной задачи.

Ход адиабатических, т. е. расщепившихся $U_{\text{ков}}$ (2)-, $U_{\text{ион}}$ (1)-термов показан на рис. 19; вероятность однократного прохождения по адиабатическому терму 1—2 дается для данного прицельного расстояния известной экспоненциальной формулой Ландау — Зинера⁷⁷, показатель которой включает разность dU/dR -наклонов адиабатических термов в точке R_c , H_{12} — величину адиабатического расщепления термов, радиальную скорость v_R в точке R_c . Как и точный ход термов $U_{\text{ков}}$, $U_{\text{ион}}$, неизвестный по величине параметр расщепления H_{12} может быть найден путем подгона вычисляемого сечения к измеренной зависимости. Богатая структура спектра рассеяния дает залог однозначности определения соответствующих параметров. Действительно, расчеты, проведенные в работе⁷⁴ с использованием набора пробных значений определяющих параметров, позволили получить общее согласие наблюдаемой и вычисленной структуры спектра рассеяния (сплошной линией на рис. 22 показана воспроизведенная в расчете интерференционная структура, а стрелками — воспроизведенные положения максимумов осцилляций).

Однако сравнение измерений и расчета выявило несколько характерных расхождений. Так, не воспроизводится период осцилляций в области $\tau \sim 65$, не воспроизводится величина сечения в области минимума при $\tau \sim 65$, величина различий в обоих случаях зависит от энергии.

Обнаруженные расхождения отвечают углам, где функция отклонения в основном определяется взаимодействием вблизи области пересечения термов. В работе ⁷⁴ обсуждаются возможные источники расхождений, связанные с различными приближениями, использованными в расчете. Авторы приходят к заключению, что зависимость расхождений от энергии требует учета эффекта переходов, индуцированных вращением межъядерной оси при столкновении. Вращательные переходы происходят только между пересекающимися $^1\Sigma^+$ -ионным и $^1\Pi^+$ -ковалентным термами системы (ландау-зинеровские переходы осуществляются между термами нижних электронных состояний системы). Как известно ⁷⁸, вероятность таких вращательных переходов описывается экспонентой, показатель которой имеет линейную зависимость от относительной скорости; для ландау-зинеровской вероятности зависимость — обратная.

Расчеты с привлечением обоих механизмов неадиабатических переходов, хотя и позволили улучшить согласие, однако полностью расхождения не устранили. Причина этого обсуждалась в более поздней работе ⁷⁹, где проведено существенно более точное вычисление дифференциального рассеяния в системе Na — I, причем неадиабатические переходы не локализовались в точке R_c , а допускались в конечной области расстояний (расщепление H_{12} зависело от расстояния). Сравнение результатов расчета ⁷⁹ с обсуждавшимися измерениями (рис. 22) позволило снять расхождения и показало, что для получения согласия с измерениями учет вращательных переходов не является необходимым.

Для классической трактовки рассеяния в системе M — X_2 качественный анализ влияния вариаций определяющих параметров (асимптотического расщепления термов ΔE , величины расщепления термов H_{12} , глубины ямы ионного потенциала и относительной энергии столкновения) проведен в работе ⁸⁰. Полученные результаты полезны в качестве своеобразной «инструкции» при практических численных подгонах к измеренной картине рассеяния.

3. АССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

Ассоциативная ионизация при столкновении частиц в основных электронных состояниях и в случае, когда энергия возбуждения одной из них ниже потенциала ионизации другой (процессы Хорнбека — Мольнара), представляют собой еще один новый и интересный объект исследований физики атомных столкновений. Экспериментально проявления АИ обнаружены давно ¹, однако только в последние годы началось их систематическое изучение. С теоретической точки зрения эти процессы интересны тем, что мы здесь сталкиваемся с явлением выхода терма дискретного квазимолекулярного состояния в сплошной спектр с последующим распадом, описываемым, как и в случае ИП, шириной. В ряде случаев используется модель немедленного распада, т. е. локализация области перехода из квазимолекулярного состояния АВ в состояние АВ⁺. Изучение поведения столкновительных систем вблизи границы сплошного спектра и составляет физическое содержание рассматриваемых далее исследований.

Мы ограничимся здесь рассмотрением столкновений частиц в основных электронных состояниях. Интерес к изучению этого процесса, кроме упоминавшихся во введении причин, возрос в последнее время в связи с тем, что он вместе с обратным процессом диссоциативной рекомбинации



может играть значительную роль в химической эволюции — установлении равновесного молекулярного состава — межзвездных облаков⁸¹. Таким образом, изучение одного из путей реакции (19) и использование принципа детального равновесия может позволить получить необходимые оценки характерных скоростей химических превращений. Значительный интерес в связи с поиском новых методов электрического разделения и обогащения радиоактивных изотопов представляют исследование АИ с участием атомов урана.

Изучение АИ в столкновениях атомов U, Th, Gd, Zr, Ti с атомами и молекулами кислорода проводились Файтом с сотрудниками^{82, 83} с использованием установки, показанной схематически на рис. 23.

Значительных сечений ассоциативной ионизации для этих систем можно ожидать на основании термохимических данных и особенностей электронной структуры взаимодействующих атомных частиц.

Действительно, поскольку энергия основного электронного состояния молекулярного иона UO^+ лежит на 2,7 эв ниже асимптоты молекулы UO, реакция $U + O \rightarrow UO^+ + e$ экзотермична ($\Delta E = 2,7$ эв).

Экзотермичность превращения ничего, однако, не говорит о вероятности его реализации в столкновении; высокая вероятность процесса даже при тепловых энергиях связана с особенностями электронной структуры системы. Сближение атомов в основных состояниях $U(^5L)$ и $O(^3P)$ согласно известным правилам построения молекулярных термов⁸⁴ возможно по 84 тер-

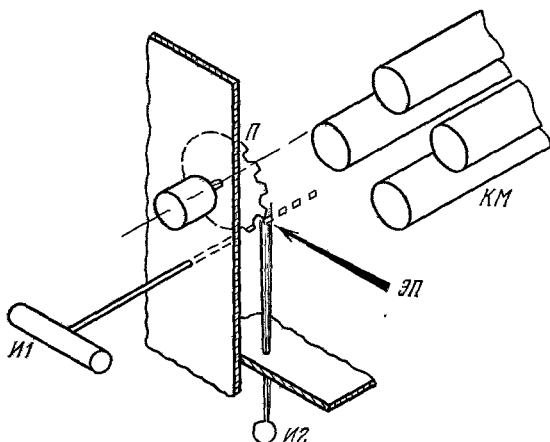


Рис. 23. Схема эксперимента по исследованию ассоциативной ионизации в пересекающихся пучках⁸².

И1,2 — источники пучков атомов урана $U(^5L)$ и кислорода $O(^3P)$, П — механический модулятор пучка атомов урана, ЭП — электронный пучок для ионизации нейтральных реагентов, КМ — квадрупольный масс-спектрометр для анализа ионных продуктов, штриховкой показаны стенки вакуумных объемов.

му. Полное число возникающих термов примерно вдвое больше (153 терма), поскольку для создания атомного пучка U источник (рис. 23) нагревается до 2000 °C, а энергия первого возбуждения электронного состояния $U(^5K)$ составляет только $7,7 \cdot 10^{-3}$ эв.

Аналогичное многообразие термов имеет место и в случае молекулярного иона; основным состояниям иона $U^+(^4I)$ и атома $O(^3P)$ отвечает 63 потенциальных кривых. Ближайшие два возбужденные состояния U^+ ($U^+(^6L)$ и $U^+(^6K)$) отстоят от основного на 0,36 и 0,11 эв. Поэтому число доступных ионных термов достигает 193. В грубом приближении можно полагать, что для половины термов молекулярного и ионного состояний возможны взаимные пересечения — именно это дает основание ожидать высоких вероятностей ассоциативной ионизации в системе $U - O$. Рассмотренная качественная картина с небольшими изменениями справедлива и в случае других квазимолекулярных систем типа TiO , GdO , ThO . Заметим, что для столкновений с участием молекул O_2 , кроме ассоциативного, имеется конкурирующий канал химической реакции



Проводившиеся ⁸², ⁸³ измерения показали (табл. V), что сечения ассоциативной ионизации атомов в условиях тепловых столкновений действительно могут по величине совпадать с газокинетическими; это хорошо согласуется с известным экспериментальным фактом резкого возрастания проводимости пламени при внесении добавок типа U, Mo, La ⁸⁵.

Реакция (20) имеет сечение $17,8 (\pm 0,45) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ и полностью подавляет канал ассоциативной ионизации для этой пары.

Сложность электронного строения систем, представленных в табл. V, препятствует возможности сколько-нибудь серьезного количественного теоретического анализа процесса ассоциативной ионизации этих пар. Такой анализ, однако, проводился ⁸⁶ для более простой реакции



представляющей значительный интерес в связи с изучением механизма образования одной из межзвездных молекул (HCO^+). Радиолиния HCO^+ отождествлена ⁸⁷ только предположительно, поскольку до последнего времени радиоспектроскопии ионов не существовало. Из возникающих для линейной конфигурации системы $\text{CH} (X^2\Pi) - \text{O} ({}^3P)$ термов ${}^4, {}^2\Sigma, {}^4, {}^2\Pi, {}^4, {}^2\Delta$ с термом ${}^1\Sigma^+$ основного состояния молекулярного иона HCO^+ по правилу сохранения полного спина могут взаимодействовать только дублетные термы. Таким образом, в приближении центрального взаимодействия и мгновенного распада после выхода за границу сплошного спектра сечения реакции $\text{AI } Q_i$, идущей через i -пересечения различных термов, и полная константа скорости $k(T)$ могут быть вычислены при наличии информации о ходе потенциальных кривых (адиабатических термов), величинах расщепления квазипересекающихся термов. Расчеты в указанном приближении, проведенные в ⁸⁶, позволили получить оценки величин как парциальных сечений $Q_i(E)$ (и констант скорости), так и полной константы скорости при различных температурах. В частности, из этих оценок следует, что при температуре $T = 25^\circ\text{K}$ (типичной для газа в межзвездном облаке) константа скорости, образования HCO^+ , может иметь значения $1,7 \cdot 10^{-11} - 9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$. Эта оценка позволяет рассматривать реакцию (21) в качестве наиболее вероятного канала образования и объяснить наблюдаемое содержание молекул HCO^+ . Отождествление ⁸⁷ приходящего от межзвездных облаков излучения теперь подтвердилось независимым образом, так как исправленная на доплеровский сдвиг длина волны оказалась близкой к только что впервые полученному лабораторному значению для $\text{HCO}^+ \lambda = 89188,65 \text{ Мгц}$ ⁸⁸.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрим в заключение некоторые задачи дальнейших исследований хемоионизации, вытекающие из проведенного обсуждения.

Важной задачей является дальнейшее совершенствование методики измерения эффектов атомных столкновений и систематическое накопле-

Таблица V

Сечения ассоциативной ионизации
при тепловых столкновениях частиц
в основном электронном состоянии

Система	Сечение, Å ²	Литература
U—O	16,2±0,41	82
U—O ₂	0,17±0,03	82
Ti—O	0,45±0,15	83
Gd—O	8,35±2,83	83
Th—O	10,3±3,2	83
Th—O ₂	0,15±0,03	83
Zr—O	12,9±3,8	83

ние информации об атомных параметрах, характеризующих взаимодействие при столкновениях. При этом следует стремиться к постановке и проведению комплексных экспериментов с одновременной регистрацией различных эффектов — проявлений процесса хемоионизации.

В исследованиях процессов ИП необходимо выяснить относительную роль фотоионизационного механизма разрушения метастабильных состояний и устранить существующие расхождения величин абсолютных сечений ХИ процессов с участием метастабильных частиц.

Следует выяснить истинную природу энергии активации для процессов хемоионизации с участием метастабильных атомов и причины расхождения результатов определения ширины уровня автоионизационного распада в измерениях с тепловыми и быстрыми пучками. Важной задачей является надежное определение реальной зависимости ширины от межатомного расстояния и относительной энергии столкновения — это позволит продвинуться в деле теоретического расчета ширин.

Следует ожидать дальнейшего расширения изучения хемоионизационных процессов с участием атомов в возбужденных состояниях, включая процессы образования продуктов в возбужденном состоянии, закономерности процессов двукратной ионизации, влияние колебательно-вращательного возбуждения партнеров столкновения на эффективность ХИ.

В связи с принципиальной общностью механизма ионизации в столкновениях *кэв*-диапазона и АИ в тепловом диапазоне следует всячески развивать электронную спектроскопию столкновений. Расшифровка ее данных явится ключом к углублению нашего понимания поведения квазимолекулярных систем вблизи границы сплошного спектра.

Расшифровка электронных спектров критическим образом зависит от знания хода термов — конечного и исходного — квазимолекулы. Поэтому к задачам дальнейших исследований относится изучение упругого рассеяния с взаимодействием по термам, представляющим интерес в связи с автоионизационными распадами квазимолекул.

Крайне интересными объектами, почти не исследованными экспериментально, являются столкновения двух возбужденных частиц, в частности, двух метастабильных атомов He.

Новизна объектов и методов исследования и практические потребности современной технологии безусловно будут стимулировать не только сохранение достигнутого уровня, но и дальнейшее развитие исследований в рассматриваемой области.

Институт космических исследований
АН СССР

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Fontijn, in: Progress in Reaction Kinetics, v. 6, Ed. G. Porter, N.Y., Pergamon Press, 1972, p. 75.
2. Д. Бейтс, в кн. Атомные и молекулярные процессы, М., «Мир», 1964, с. 478.
3. Д. Ж. Хастед, Физика атомных столкновений, М., «Мир», 1965.
4. E. E. Ferguson, F. C. Fehsenfeld, A. L. Schmeltekopf, in: Advances in Atomic and Molecular Physics, Ed. D. R. Bates and I. Estermann, v. 5, N.Y., Academic Press, 1969, p. 1.
5. S. Kubota, C. Davies, T. A. King, Phys. Rev. A11, 1200 (1975).
6. Б. М. Смирнов, Ионы и возбужденные атомы в плазме, М., Атомиздат, 1974.
7. M. Matsuzawa, J. Chem. Phys. 55, 2685 (1971).
8. J. T. Moseley, J. R. Peterson, D. C. Lorents, M. Hollstein, Phys. Rev. A6, 1025 (1972).
9. W. H. Miller, J. Chem. Phys. 52, 3563 (1970).
10. Б. М. Смирнов, О. Б. Фирсов, Письма ЖЭТФ 2, 478 (1965).
11. T. Watanabe, T. Katzuura, J. Chem. Phys. 47, 800 (1967).

12. Z. Herman, V. Čermak, Collect. Czechoslov. Chem. Comm. 31, 649 (1966).
13. H. Hotoř, A. Niehaus, Zs. Phys. 228, 68 (1969).
14. M. L. Coleman, R. Hammond, J. W. Dubrin, Chem. Phys. Lett. 19, 271 (1973).
15. A. Niehaus, Ber. Bunsen-Ges. 77, 632 (1973).
16. H. Hotoř, A. Niehaus, Zs. Phys. 238, 452 (1970).
17. H. Hotoř, A. Niehaus, Chem. Phys. Lett. 8, 497 (1971).
18. T. Ebbing, A. Niehaus, Zs. Phys. 270, 43 (1974).
19. W. H. Miller, C. A. Slocumb, H. F. Schaefer, J. Chem. Phys. 56, 1347 (1972).
20. Ф. Н. Далидчик, ЖЭТФ 68, 908 (1975).
21. D. A. Micha, H. Nakamura, Phys. Rev. A11, 1988 (1975).
22. R. E. Olson, ibid. A6, 1031 (1972).
23. P. J. Kelihier, F. B. Dunning, M. R. O'Neill, R. D. Rundel, G. K. Walters, ibid. A11, 1274 (1975).
24. G. F. Drukarev, V. D. Ob'edkov, R. K. Janev, Phys. Lett. A42, 213 (1972).
25. P. J. Kelihier, R. E. Gleason, G. K. Walters, Phys. Rev. A11, 1279 (1975).
26. J. P. Riola, J. S. Howard, R. D. Rundel, R. F. Stebbings, J. Phys. B7, 376 (1974).
27. W. P. West, T. B. Cook, F. B. Dunning, R. D. Rundel, R. F. Stebbings, J. Chem. Phys. 63, 1237 (1975).
28. A. L. Schmeltekopf, F. C. Fehsenfeld, ibid. 53, 3173 (1970).
29. W. Lindinger, A. L. Schmeltekopf, F. C. Fehsenfeld, ibid. 61, 2890 (1974).
30. E. Illenberg, A. Niehaus, Zs. Phys. B20, 33 (1975).
31. A. Pesnelle, G. Watel, C. Manus, J. Chem. Phys. 62, 3590 (1975).
32. В. А. Беляев, Б. Г. Брежнев, Е. М. Ерастов, Письма ЖЭТФ 8, 321 (1966).
33. R. H. Neynaber, цит. в ⁴ сборник, р. 57.
34. R. H. Neynaber, G. D. Magnuson, Phys. Rev. A12, 891 (1975).
35. R. H. Neynaber, G. D. Magnuson, ibid. A11, 865.
36. G. D. Magnuson, R. H. Neynaber, J. Chem. Phys. 60, 3386 (1974).
37. G. D. Magnuson, R. H. Neynaber, in: 9th Intern. Conference on Physics of Electronic and Atomic Collisions. Abstract of Papers, Seattle, 1975, p. 1082.
38. R. H. Neynaber, G. D. Magnuson, Bull. Am. Phys. Soc. 20, 1459 (1975).
39. R. H. Neynaber, G. D. Magnuson, J. Chem. Phys. 61, 749 (1974).
40. F. B. Dunning, T. B. Cook, W. P. West, Rev. Sci. Instr. 46, 1072 (1975).
41. Y. Tang, A. B. Marcus, E. E. Muschlitz, Jr., J. Chem. Phys. 56, 566 (1972).
42. R. E. Olson, Chem. Phys. Lett. 13, 307 (1972).
43. H. Haberland, C. H. Chen, Y. T. Lee, in: Atomic Physics, v. 3, N.Y., Plenum Press, 1973, p. 339.
44. C. H. Chen, H. Haberland, Y. T. Lee, J. Chem. Phys. 61, 3095 (1974).
45. M. T. Leu, P. E. Siska, ibid. 60, 2179 (1974).
46. А. П. Калинин, В. Б. Леонас, Письма ЖЭТФ 21, 715 (1975).
47. В. В. Бабилов, Метод фазовых функций в квантовой механике, М., «Наука», 1976.
48. U. Bueck, Rev. Mod. Phys. 46, 369 (1974).
49. Е. Грин, А. Мурсанд, Дж. Росс, в кн. Исследования с молекулярными пучками, М., «Мир», 1969, с. 150.
50. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Механика, М., «Наука», 1964.
51. А. П. Калинин, В. Б. Леонас, А. В. Сермягин, Вест. МГУ, сер. «Физика. Астрономия», № 3, 245 (1971).
52. В. К. Никулин, ЖТФ 41, 41 (1971).
53. H. Nakamura, J. Phys. B8, L489 (1975).
54. Д. Гершбах, в кн. Исследование с молекулярными пучками, М., «Мир», 1969, с. 346.
55. S. M. Lin, J. C. Whitehead, R. Grice, Mol. Phys. 27, 741 (1974).
56. C. D. Cooper, R. N. Compton, P. W. Leinkard, цит. в ³⁷ сборник, р. 922.
57. S. J. Nalley, R. N. Compton, Chem. Phys. Lett. 9, 529 (1971).
58. S. J. Nalley, R. N. Compton, H. C. Schweinler, V. E. Anderson, J. Chem. Phys. 59, 4125 (1973).
59. R. N. Compton, C. D. Cooper, ibid., p. 4140.
60. R. K. B. Helbing, E. W. Rothe, ibid. 51, 1607 (1969).

61. A. P. M. Baede, D. J. Auerbach, J. Los, *Physica* **64**, 134 (1973).
62. A. M. C. Mouthinho, J. A. Aten, J. Los, *ibid.* **53**, 471 (1971).
63. P. J. Foster et al., *J. Phys.* **B2**, 478 (1969).
64. E. W. Rothe, S. Y. Tang, G. P. Reck, *J. Chem. Phys.* **62**, 3829 (1975).
65. A. M. C. Mouthinho, J. A. Aten, J. Los, *Chem. Phys.* **5**, 84 (1974).
66. K. Lacmann, H. Dispert, цит. в ³⁷ сборник, p. 924.
67. R. N. Compton, P. W. Reinhardt, C. D. Cooper, *J. Chem. Phys.* **63**, 3821 (1975).
68. S. J. Tang, E. W. Rothe, G. P. Reck, *ibid.* **61**, 2592 (1974).
69. L. G. Piper, L. Helleman, J. Sloan, J. Ross, *ibid.* **57**, 4742 (1972).
70. G. Dimoplon, S. U. Sheen, E. K. Parks, S. Wexler, *Bull. Am. Phys. Soc.* **20**, 1456 (1975).
71. G. A. L. Delvinge, J. Los, *Physica* **59**, 61 (1972).
72. J. A. Aten, S. E. H. Lanting, J. Los, in: *Compt. Rendus de 5^e Symposium intern. sur. les jets moleculaires*, Nice, 1975, D4.
73. B. S. Duchart, M. A. D. Fluendy, K. P. Lawley, *Chem. Phys. Lett.* **14**, 129 (1972).
74. G. A. L. Delvigne, J. Los, *Physica* **67**, 166 (1973).
75. S. Wexler, *J. Chem. Phys.* **61**, 175 (1974).
76. C. E. Young, A. E. Proctor, L. G. Pobo, S. Wexler, *Bull. Am. Phys. Soc.* **20**, 1459 (1975).
77. Е. Е. Никитин, М. Я. Овчинникова, *УФН* **104**, 379 (1971).
78. A. Russek, *Phys. Rev.* **A4**, 1948 (1971).
79. M. B. Faist, B. R. Johnson, R. D. Levine, *Chem. Phys. Lett.* **32**, 1 (1975).
80. R. Düren, *J. Phys.* **B6**, 1801 (1973).
81. В. Б. Леонас, в кн. *Химия плазмы*, т. 3, М., Атомиздат, 1976, с. 3.
82. W. L. Fite, H. H. Lo, P. Irving, *J. Chem. Phys.* **60**, 1236 (1974).]
83. W. L. Fite, H. H. Lo, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 39 (1974).
84. Г. Герцберг, *Спектры и строение двухатомных молекул*, М., ИЛ, 1949.
85. R. Kelly, P. J. Padey, *Trans. Far. Soc.* **65**, 367 (1969).
86. M. MacGregor, R. S. Berry, *J. Phys.* **B6**, 181 (1973).
87. W. Klemperer, *Nature* **227**, 1230 (1970).
88. J. M. Hollis, L. E. Snyder, D. Buhl, P. T. Giguere, *Astrophys. J.* **200**, 584 (1975).