

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.184.3

ПРОЦЕССЫ ИОНИЗАЦИИ ПРИ МЕДЛЕННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ АТОМОВ

Б. М. Смирнов

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	569
1. Ионизация атома при столкновении с резонансно возбужденным атомом	570
2. Процесс Пеннинга	574
3. Пеннинговская электронная спектроскопия и продукты реакции в процессе Пеннинга	589
4. Ассоциативная ионизация	600
Заключение	611
Цитированная литература	611

ВВЕДЕНИЕ

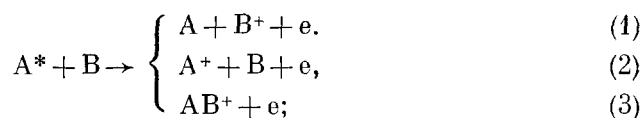
Процессы ионизации при столкновении медленных атомов существенно влияют на свойства низкотемпературной плазмы, ибо они приводят к образованию заряженных частиц в плазме. Классический пример такого типа — процесс Пеннинга ^{1, 2} — ионизация при столкновении метастабильного атома с атомом другого сорта, потенциал ионизации которого ниже потенциала возбуждения метастабильного атома. Этот процесс открыт Круиткофом, Пеннингом и Драйвестейном ^{1, 2} в 1937 г. Было обнаружено, что небольшое добавление аргона к неону (концентрации аргона порядка 0,01 %) заметно понижает потенциал зажигания разряда в неоне. Причина этого явления — образование свободных электронов при столкновении метастабильного атома неона с атомом аргона. Поэтому для зажигания разряда в неоне с примесью аргона для образования свободных электронов достаточно возбудить атомы неона в метастабильное состояние, а не ионизовать их, как это имеет место в отсутствие примеси. В низкотемпературной плазме присутствует определенное количество возбужденных атомов. Их столкновение с атомами газа приводит к образованию свободных электронов, причем этот процесс может конкурировать с процессом ионизации газа за счет столкновения атомов с электронами.

Наряду с этим процессы ионизации при медленных столкновениях атомов играют важную роль при регистрации атомов примеси, изотопов одиночных атомов в газе. Детектирование таких атомов связано с их возбуждением и последующим превращением в ионы (см. например, ^{3, 4}), так что при этом процесс ионизации при столкновении медленного возбужденного атома с атомом газа может сыграть определенную роль.

Интерес к рассматриваемым процессам не ограничивается их практическим значением. В последнее десятилетие развиты современные экспе-

риментальные методы исследования таких процессов, которые включают в себя метод молекулярных пучков, исследование спектра освобожденных электронов, масс-спектрометрическую регистрацию продуктов реакции, а также спектроскопическое исследование этих процессов. Совместно с селективными способами создания возбужденных атомов эти методы позволили получить разностороннюю и детальную информацию о данных процессах. Отдельным из указанных методов и полученным на их основе результатам в последние годы посвящен ряд обзоров, в частности, в отечественной литературе⁵⁻⁹. Цель данного обзора — дать комплексную информацию по процессам ионизации с участием возбужденных атомов с описанием физической картины этих процессов.

Процессы ионизации при столкновении с участием возбужденного атома могут протекать по следующим каналам:



здесь звездочкой отмечено возбужденное состояние атома. Первый процесс идет эффективно в том случае, когда энергия возбуждения атома A^* превышает потенциал ионизации атома B . В том случае, когда атом A^* находится в метастабильном состоянии, этот процесс носит название процесса Пеннинга. Процесс (2) эффективен, если скорость столкновения атомов сравнима или превышает скорость возбужденного электрона на атомной орбите. Для тепловых энергий столкновения это соответствует высоко-возбужденным состояниям атомов. Информация по ионизации высоко-возбужденных состояний атомов при столкновениях представлена в обзоре¹⁰, так что далее этот процесс рассматриваться не будет.

Процесс (3) носит название ассоциативной ионизации. Этот процесс идет эффективно, если энергия диссоциации образующегося молекулярного иона превышает потенциал ионизации возбужденного атома.

1. ИОНИЗАЦИЯ АТОМА ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С РЕЗОНАНСНО ВОЗБУЖДЕННЫМ АТОМОМ

Рассмотрим процесс (1) в практически интересном случае, когда энергия возбуждения атома A^* превышает потенциал ионизации атома B . Тогда состояние квазимолекулы $A^* - B$ оказывается автоионизационным при любом расстоянии R между ядрами, но ширина автоионизационного уровня $\Gamma(R)$ убывает с увеличением расстояния между ядрами, ибо при этом убывает взаимодействие, вызывающее распад автоионизационного состояния. Приведем формулу для сечения отрыва электрона при столкновении. Вероятность этого процесса $P(\rho, t)$ к моменту времени t при столкновении с прицельным параметром ρ удовлетворяет уравнению

$$\frac{dP(\rho, t)}{dt} = -\Gamma(R) [1 - P(\rho, t)]^*.$$

Решив это уравнение, найдем вероятность перехода процесса (1) при столкновении с прицельным параметром ρ :

$$P(\rho) = 1 - \exp \left[- \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(R) dt \right]. \quad (4)$$

*) В данной статье всюду, где специально не оговорено, пользуемся атомными единицами $\hbar = m_e = e^2 = 1$.

Отсюда получаем выражение для сечения процесса (1):

$$\sigma = \int_0^{\infty} 2\pi\rho\,d\rho \left\{ 1 - \exp \left[- \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(R)\,dt \right] \right\}. \quad (5)$$

Наибольшие сечения процесса (1) достигаются в случае, когда атом A^* находится в резонансно возбужденном состоянии, т. е. может перейти в основное состояние в результате дипольного излучения. Тогда взаимодействие, определяющее ширину автоионизационного уровня, оказывается максимальным и ионизация происходит наиболее эффективно. Соответствующая задача решена в работах ¹¹⁻¹³ и представлена в монографиях ^{14, 15}. Далее будет дано качественное ее решение, позволяющее установить зависимость результата от параметров задачи.

Вероятность перехода для процесса (1) в единицу времени, когда R не меняется (частота оже-эффекта для квазимолекулы), равна ¹⁶

$$\Gamma(R) = 2\pi |V_{12}|^2 g_2,$$

где индексы 1 и 2 относятся к состояниям $A^* + B$ и $A^* + e + B$ квазимолекулы, g_2 — плотность конечных состояний. Оператор взаимодействий атомов при больших расстояниях между ядрами определяется диполь-дипольным взаимодействием между атомами и имеет вид

$$V = \frac{\mathbf{D}_A \mathbf{D}_B - 3(\mathbf{D}_A \mathbf{n})(\mathbf{D}_B \mathbf{n})}{R^3};$$

здесь \mathbf{n} — единичный вектор, направленный по \mathbf{R} , $\mathbf{D}_A = \sum_A e \mathbf{r}_A$ — оператор дипольного момента атома A , $\mathbf{D}_B = \sum_B e \mathbf{r}_B$ — оператор дипольного момента атома B (суммирование проводится по всем электронам данного атома). Отсюда находим зависимость ширины автоионизационного уровня квазимолекулы $A^* - B$ от расстояния между ядрами:

$$\Gamma(R) \sim \frac{(\mathbf{D}_A)_{12}^2 (\mathbf{D}_B)_{12}^2}{R^6} g_2.$$

Вводя сечение фотоионизации атома B фотоном, энергия которого ω равна энергии возбуждения атома A^* , имеем ¹⁷ $\sigma_{\text{фот}} \sim (\omega | c) (\mathbf{D}_B)_{12}^2 g_2$, где c — скорость света. С учетом этого получим зависимость ширины автоионизационного уровня от параметров взаимодействующих атомов:

$$\Gamma \sim \frac{c\sigma_{\text{фот}}}{\omega R^6} (\mathbf{D}_A)_{12}^2, \quad (6)$$

где индексы 1 и 2 отвечают основному и резонансно возбужденному состояниям атома A .

Формулы (5) и (6) позволяют определить зависимость сечения процесса от параметров задачи. В том случае, когда упругое рассеяние частиц несущественно, из формулы (5) следует, что $\sigma \sim \rho^2$, где $\int \Gamma dt \sim 1$. Поскольку $\int \Gamma dt \sim (1/v) \rho \Gamma(\rho) \sim c\sigma_{\text{фот}} (\mathbf{D}_A)_{12}^2 / \omega \rho^5 v$ (v — скорость столкновения), то сечение перехода

$$\sigma_{\text{ион}} \sim \left[\frac{c\sigma_{\text{фот}}}{\omega v} (\mathbf{D}_{12})^2 \right]^{2/5}. \quad (7)$$

В частности, для $S - P$ -перехода атома точное решение задачи дает ¹²⁻¹⁵ для сечения рассматриваемого перехода:

$$\sigma_{\text{ион}} = 3,16 \left[\frac{c\sigma_{\text{фот}}}{\omega v} (\mathbf{D}_{12})^2 \right]^{2/5}. \quad (8)$$

В табл. I приведено полученное на основе формулы (8) сечение ионизации атомов и молекул при столкновении с атомом гелия в состоянии 2^1P при комнатной температуре. Сечение вычислено для скорости $\sqrt{2T/\mu}$, где $T = 300$ К, μ — приведенная масса сталкивающихся атомов. Использована сила осциллятора для перехода $1^1S \rightarrow 2^1P$ атома гелия¹⁸, равная

Таблица I

Сечение ионизации атомов и молекул в результате столкновения с резонансно-возбужденным 2^1P -атомом гелия при комнатной температуре

Ионизируемый атом или молекула	Ar	Kr	Xe	H ₂	N ₂	O ₂
Сечение фотоионизации атома при энергии фотона, равной энергии возбуждения атома гелия, 10^{17} см ²	3,5 ¹⁹	3,8 ²⁰	3,2 ²⁰	0,6 ²¹	2 ²¹	2 ²¹
Сечение ионизации атома и молекулы при столкновении с атомом гелия в состоянии 2^1P , 10^{-15} см ²	8,6	8,9	8,4	2,6	6,9	6,9
Сечение захвата (11) при комнатной температуре, 10^{-15} см ²	10,8	12,4	14,5	8,54	11	10,6

0,276. Как следует из таблицы, большая величина сечений ионизации атомов оправдывает метод, использованный при их получении. Действительно, поскольку обычно $\sigma_{\text{фот}}$ порядка атомной величины, то сечение рассматриваемого перехода оказывается порядка $v^{-2/5}$, т. е. при малых скоростях столкновения оно значительно больше характерной атомной величины. Это оправдывает использование асимптотического метода, на основании которого выведены формулы (6) — (7).

Полученный результат справедлив, если ширина функции распределения освободившихся электронов по энергии намного меньше средней энергии этих электронов $\omega - J$ (ω — энергия возбуждения атома А, J — потенциал ионизации атома В). Ширина функции распределения электронов $\sim 1/\tau \sim \Gamma$, где τ — среднее время оже-эффекта квазимолекулы $A^* - B$. Поскольку для столкновений, вносящих основной вклад в сечение, время оже-эффекта совпадает с временем столкновения $\sim \rho/v$, вышеуказанное требование дает

$$\sigma_{\text{ион}} \gg \frac{v^2}{(\omega - J)^2}.$$

Рассмотрим ионизацию при столкновении возбужденного и резонансно-возбужденного атомов. Если энергия резонансного возбуждения невелика, то фотоионизацию возбужденного атома можно рассматривать как переход слабосвязанного электрона в кулоновском поле атомного остатка при поглощении фотона. Тогда сечение фотоионизации определяется формулой Крамерса²²⁻²⁶:

$$\sigma_{\text{фот}} = g \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} \frac{1}{cn^5\omega^3},$$

где ω — энергия поглощенного фотона, n — главное квантовое число возбужденного состояния, g — так называемый фактор Гаунта; этот множитель близок к единице и асимптотически стремится к единице с увеличением n . Подставив выражение для сечения фотоионизации в формулу (8), получим для сечения ионизации возбужденного атома в результате соуда-

рения с резонансно-возбужденным атомом:

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{4,5}{\omega^2 J} (g f_A)^{2/5}, \quad (9)$$

где f_A — сила осциллятора для рассматриваемого перехода атома А. Эту формулу удобно использовать для оценки и в случае, если атом В в процессе (1) находится в основном состоянии.

При выводе формул (7) — (9) мы считали, что сталкивающиеся частицы движутся по прямолинейным траекториям, т. е. пренебрегали упругим рассеянием частиц. При малых энергиях соударения это предположение нарушается. Потенциал притяжения, действующий между сталкивающимися частицами, приводит к захвату возбужденного атома атомом В. В результате захвата частицы сближаются до расстояний порядка атомных размеров. В этой области расстояний между ядрами ширина автоионизационного уровня квазимолекулы, составленной из сталкивающихся частиц, достаточно велика, так что автоионизационное состояние распадается. Действительно, если из-за большой ширины уровня распад автоионизационного состояния квазимолекулы успевает произойти при пролетах на расстояниях, превышающих атомные размеры, то каждый акт захвата будет сопровождаться ионизацией атома возбужденным атомом. Поэтому если сечение захвата при столкновении возбужденного атома с атомом превышает рассчитанное по формулам (5), (6), (5), (7) сечение ионизации, то наблюдаемое сечение ионизации будет совпадать с сечением захвата.

Приведем сечение захвата в случае столкновения возбужденного атома с атомом, когда оно определяется дальнедействующим ван-дер-ваальсовым потенциалом притяжения $U = -CR^{-6}$, где R — расстояние между ядрами, C — константа Ван-дер-Ваальса. В этом случае сечение захвата равно ²⁷

$$\sigma_{\text{захв}} = \frac{3\pi}{2} \left(\frac{2C}{E} \right)^{1/3}, \quad (10)$$

где E — энергия относительного движения атомов. Учитывая, что один из атомов находится в возбужденном состоянии, имеем ¹⁴ в атомных единицах $C = \alpha \bar{r}^2$, где α — поляризуемость атома В в основном состоянии, \bar{r}^2 — квадрат радиуса орбиты возбужденного электрона атома А*, усредненный по его состояниям.

Обычно при исследовании процессов, происходящих в газе, мы имеем дело с величинами, усредненными по максвелловскому распределению атомов газа. Практически измеряемой величиной в рассматриваемом случае является константа скорости процесса $\langle v\sigma \rangle$, так что эффективное сечение процесса следует определить по следующей формуле, где используются атомные единицы:

$$\sigma_{\text{захв}}(T) = \frac{\langle v\sigma_{\text{захв}} \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{3}{2} \pi \left(\frac{3}{5} \right) \left(\frac{2C}{T} \right)^{1/3} = 5,36 \left(\frac{C}{T} \right)^{1/3}, \quad C = \alpha \bar{r}^2. \quad (11)$$

В табл. I приводятся значения определенных по этой формуле сечений захвата резонансно-возбужденных атомов гелия атомами инертных газов при комнатной температуре. Эти величины и являются сечениями рассматриваемого процесса ионизации при комнатной температуре.

В работе ²⁸ измерено сечение процесса $\text{Hg}(^3\text{P}_0) + \text{Cs} \rightarrow \text{Hg}(6^1\text{S}) + \text{Cs} + e$ путем сравнения константы скорости этого процесса с сечением фотоионизации атома цезия. Величина сечения процесса оказалась равной $(6-2) \cdot 10^{-14}$ см², что более чем на порядок превышает значения сечений, рассчитанных по формулам (8), (9). Формула (11) дает в данном случае величину сечения ионизации $\sigma_{\text{ион}} = (2,3 - 2,9) \cdot 10^{-14}$ см², если считать, что поляризуемость возбужденного атома ртути заключена в пределах 100—200 а. е.

Другой пример такого типа представлен на рис. 1, где приводится сечение тушения резонансно возбужденного атома гелия при столкновении с атомом неона. Это тушение отвечает ионизации атома неона, т. е. процессу (1). Как видно, экспериментальные сечения этого процесса 2^9-3^2 хорошо согласуются с сечением захвата сталкивающихся частиц (11).

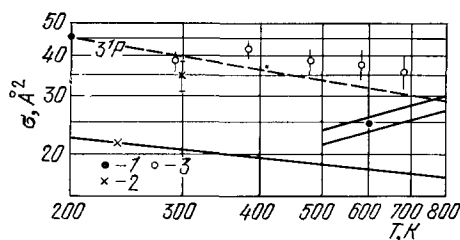


Рис. 1. Сечение тушения возбуждения $\text{He}(3^1P)$ при столкновении с атомом неона.

Эксперимент: 1 — 2^9-3^0 , 2 — 3^1-3^1 , 3 — 3^2-3^2 ; теория: сплошная кривая — 3^2 , штриховая — формула (11).

2. ПРОЦЕСС ПЕННИНГА

Если возбужденный атом в процессе (1) является метастабильным, то этот процесс носит название процесса Пеннинга. В процессе Пеннинга энергия возбуждения метастабильного атома тратится на ионизацию сталкивающегося с ним атома.

Этот процесс наиболее полно исследован среди процессов ионизации при столкновении с участием возбужденного атома, ибо метастабильные атомы обладают большим временем жизни и поэтому их плотность в распадающейся плазме выше, чем плотность других возбужденных атомов.

Процесс Пеннинга играет важную роль в газоразрядной плазме, создаваемой на основе инертных газов. В результате этого процесса разрушаются метастабильные атомы и создаются заряженные частицы плазмы. Поэтому процесс Пеннинга влияет на электрические характеристики плазмы. С другой стороны, этот процесс отражается на времени распада плазмы, содержащей легкоионизируемые примеси. Например, время распада плазмы гелия или неона (время рекомбинации заряженных частиц в ней) зависит от малых добавок примесей других инертных газов. Чем меньше плотность атомов примеси, тем медленнее разрушаются метастабильные атомы и тем дольше сохраняется плазма.

Исследование распадающейся плазмы составило основу первоначального метода измерения константы скорости процесса Пеннинга. Слабоионизованная плазма создается в некоторый момент времени и после этого распадается. По поглощению резонансного излучения, соответствующего переходу из метастабильного состояния в резонансно возбужденное состояние атома (табл. II), измеряется плотность метастабильных атомов

Таблица II

Излучательные переходы, используемые для определения плотности метастабильных атомов инертного газа

Метастабильное состояние атома	Используемый излучательный переход	Длина волны фотона, для этого перехода, Å
He (2^3S)	$2^3S \rightarrow 2^3P$	10830
	$2^3S \rightarrow 3^3P$	3889
	$2^3S \rightarrow 4^3P$	3188
He (2^1S)	$2^1S \rightarrow 2^1P$	20582
	$2^1S \rightarrow 3^1P$	5016
	$2^1S \rightarrow 4^1P$	3965
He ($3^3\Sigma_u$)	$3^3\Sigma_u \rightarrow 3^3\Pi_u$	4650
Ne (3^3P_2)	$3^3P_2 \rightarrow 3^3D_3$	6402
Ar (4^3P_4)	$4^3P_4 \rightarrow 4^3D_3$	8115
Kr (5^3P_2)	$5^3P_2 \rightarrow 5^3D_3$	8106

со временем. Одновременно измеряются другие параметры плазмы, которые в совокупности позволяют описать картину распада слабоионизованной плазмы и восстановить параметры протекающих в ней процессов. При этом константа скорости пеннинговского процесса измеряется в двух модификациях этого эксперимента. В одной из них (см., например, ³⁴⁻³⁶) слабоионизованная плазма создается в некоторый момент времени и проводятся измерения временной зависимости параметров слабоионизованной плазмы в послесвечении. В другой модификации ³⁷⁻³⁹ слабоионизованная плазма, содержащая метастабильные атомы, возбуждается в некоторой точке пространства стационарно. При этом создается проток газа, так что по мере удаления от точки возбуждения наблюдается распад плазмы. Измерение параметров распадающейся плазмы по длине трубки, в которой осуществляется проток плазмы, позволяет восстановить константу скорости пеннинговского процесса.

Развитие импульсной техники позволило разработать новые модификации метода нахождения константы скорости пеннинговского процесса в исследованиях распадающейся плазмы. Так, в работах ⁴⁰⁻⁴² измерялся временной ход спадаания интенсивности свечения на переходе $N_2 (B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)$ после облучения гелий-азотной смеси импульсным пучком высокоэнергетических электронов (~ 600 кэВ) с наносекундной длительностью пучка. Электронно-возбужденные молекулярные ионы азота образуются в результате процесса Пеннинга с участием метастабильного атома гелия и молекулы азота, а время спадаания свечения характеризует время разрушения этих атомов молекулами азота. Зависимость этого времени от давления азота позволяет восстановить константу скорости процесса Пеннинга с участием молекулы азота.

Добавление других атомов и молекул и нахождение времени спадаания свечения в зависимости от их плотности позволяет установить константу скорости для процесса Пеннинга с участием этих частиц. При этом по поглощению резонансного излучения, соответствующего переходу из заданного метастабильного состояния, устанавливается изменение плотности атомов в этом метастабильном состоянии со временем. Отсюда можно определить константу скорости процесса Пеннинга с участием атомов в заданном метастабильном состоянии ^{41, 42} независимым образом и тем самым повысить надежность результата.

В настоящее время наиболее распространенный метод измерения константы процесса Пеннинга использует пучковую методику. В этом случае процесс Пеннинга происходит при столкновении пучка атомов, содержащего метастабильные атомы, с газом или другим пучком частиц, где находятся исследуемые атомы или молекулы. Сечение процесса восстанавливается по току ионов или электронов, образующихся в зоне реакции. Несомненным преимуществом этого метода является возможность непосредственно измерять сечение процесса, а не усредненную константу скорости, как это имеет место в случае исследования распадающейся плазмы. Далее, пучковый метод позволяет варьировать энергию сталкивающихся частиц в широких пределах. И, наконец, он дает возможность проводить измерения с атомными частицами, не существующими в газовой фазе. Поэтому пучковый метод является единственным способом получения такого рода информации.

Мы рассмотрим две модификации пучкового метода в зависимости от способа создания пучка метастабильных атомов. В первом из них метастабильные атомы создаются возбуждением теплового пучка атомов. Во втором случае образование метастабильных атомов обусловлено перезарядкой пучка ионов на атомах мишени. Ясно, что первый метод относится к невысоким энергиям столкновения, которые — масштаба тепловых энергий.

Во втором случае гораздо удобнее исследовать процессы столкновения при высоких относительных энергиях, составляющих электронвольты и более.

На рис. 2 представлена типичная схема эксперимента⁴³ для первого случая. Исследуются процессы Пеннинга при столкновении метастабильного атома гелия с атомами или молекулами. Здесь возможны модификации различных элементов эксперимента. Так, иногда метастабильные атомы гелия образуются после возбуждения теплового пучка атомов гелия, проходящего в зону, облучаемую электронным пучком. Возможен и прямой способ получения пучка атомов гелия, содержащего метастабильные

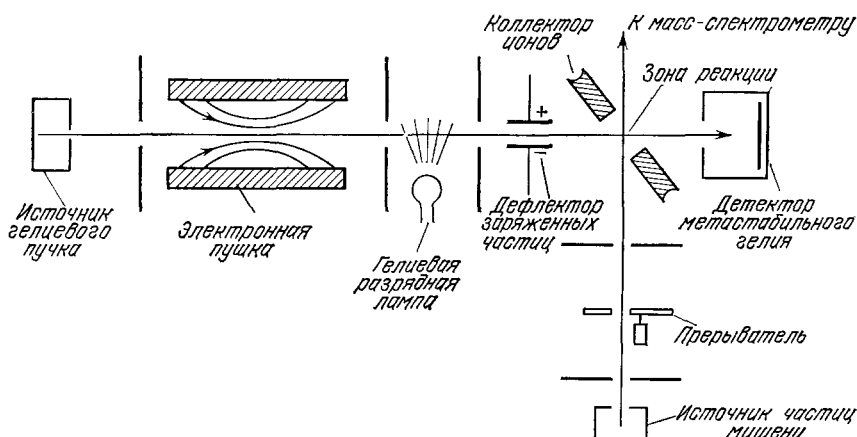


Рис. 2. Схематическая диаграмма аппаратуры в методе пересекающихся пучков.

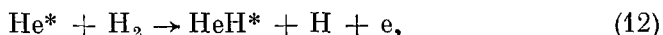
атомы, когда этот пучок извлекается из области, возбуждаемой разрядом. Образующийся после электронной пушки пучок содержит в себе атомы гелия в основном и метастабильных 2^3S - и 2^1S -состояниях. Соотношение между количеством 2^3S - и 2^1S -атомов гелия можно изменить, облучая пучок атомов гелиевой лампой. В спектре излучения лампы присутствуют резонансные фотоны, вызывающие переходы $2^3S \rightarrow 2^3P$ и $2^1S \rightarrow 2^1P$. Поскольку высвечивание 2^1P -атомов переводит возбужденные атомы гелия в основное состояние, то облучение гелиевой лампой приводит к разрушению 2^1S -атомов в пучке. Электронная пушка и разрядная лампа создают определенную примесь заряженных частиц в пучке, которые удаляются из пучка после пропускания его между обкладками конденсатора.

Таким способом создается тепловой пучок атомов гелия, содержащий примесь метастабильных атомов в 2^3S -состоянии и регулируемое количество примеси атомов в 2^1S -состоянии. Скорость атомов в пучке может регулироваться как источником пучка, так и селектором скоростей, который может быть установлен на его пути. Пройдя через зону реакции, пучок, содержащий метастабильные атомы, попадает на детектор. Детектором обычно служит металлическая пластина (золотая или стальная). Попадание на нее метастабильных атомов вызывает вторичную эмиссию электронов. По току электронов восстанавливается поток метастабильных атомов в пучке, что необходимо для определения абсолютного значения сечения исследуемого процесса.

Атомы или молекулы мишени, с которыми происходит столкновение пучка, содержащего метастабильные атомы, используются в виде пучка либо находятся под малым давлением в камере столкновения. Тепловой пучок атомов или молекул мишени создается обычным образом, модули-

руется прерывателем и может проходить через селектор, формирующий пучок данной скорости. В зоне реакции находится коллектор ионов, который измеряет полный ток образующихся ионов. Кроме того, образующиеся ионы могут направляться в масс-спектрометр, что позволяет установить относительный выход для различных каналов реакций.

Рассмотрим другой тип пучковой методики, в которой пучок возбужденных атомов создается перезарядкой ионов на атомах или молекулах мишени. Наиболее удобным для измерения сечений в процессе Пеннинга является метод догоняющих пучков. Продемонстрируем возможности этого метода на примере исследования процесса



которое было выполнено в работе ⁴⁴. Пучок метастабильных атомов гелия создается перезарядкой ионов гелия с энергией 4 кэВ. Одновременно с этим создается пучок молекул H_2 путем перезарядки ионов H_2^+ на молекулах водорода. Эти два пучка запускаются в одном направлении, так что один из них «догоняет» другой.

Идея метода догоняющих пучков состоит в следующем. Если скорости частиц в обоих пучках близки, то даже при относительно большой энергии частиц пучков можно получать весьма малые энергии относительного движения частиц. Тем самым, имея дело с энергиями пучка в килоэлектрон-вольтовой области энергий, можно исследовать процессы, протекающие при относительной энергии столкновения в доли электронвольта (см. ⁴⁵).

Вернемся к рассматриваемому процессу (12). Пусть $E_1 = M_1 v^2/2$ — энергия ядер гелия в лабораторной системе координат, так что M_1 — масса ядра гелия, v — их скорость. Если атомы водорода обладают такой же скоростью, то их энергия в лабораторной системе координат составляет $E_2 = M_2 v^2/2$, где M_2 — масса молекулы водорода. Теперь будем считать, что мы можем менять энергию пучка для молекулярного водорода вблизи E_2 . Если эта энергия составляет $E_2 + \Delta E_2$, то относительная скорость движения пучков равна $\Delta v = (1/M_2 v) \Delta E_2$, а энергия относительного движения частиц в системе центра инерций составляет

$$\varepsilon = \frac{\mu \Delta v^2}{2} = \frac{M_1}{M_1 + M_2} \frac{\Delta E_2}{E_2} \Delta E_2. \quad (13)$$

Проведем численные оценки. В рассматриваемом эксперименте ⁴⁴ $E_1 = 4$ кэВ, так что $E_2 = 2$ кэВ. Пусть $\Delta E_2 = 10$ эВ. Тогда энергия частиц в системе инерции составляет $\varepsilon = 0,01$ эВ. Принятое значение ΔE_2 — вполне приемлемая величина, ибо разброс по энергиям в пучке ионов гелия и молекулярного водорода не превышает 1,5 эВ. Таким образом, работая с пучками килоэлектронвольтовых энергий, в методе догоняющих пучков можно исследовать процессы, протекающие при тепловых и более высоких энергиях. Удобным в этом методе является способ регулирования относительной энергии сталкивающихся частиц за счет изменения энергии одного из пучков первоначальных ионов при изменении ускоряющего потенциала.

Еще одним удобством метода догоняющих пучков является возможность создания высокой относительной концентрации метастабильных атомов данного сорта в пучке. Это достигается выбором подходящей мишени, перезарядка на которой приводит к преимущественному образованию атомов в заданном метастабильном состоянии. Так, при перезарядке ионов гелия на парах натрия создается пучок атомов гелия, содержащий 94% метастабильных атомов гелия в 2^3S -состоянии ⁴⁶. Метод догоняющих пучков позволил получить большую информацию о сечениях процесса

Пеннинга, относящуюся как к зависимости сечения от энергии столкновения, так и к вкладу отдельных каналов процесса, а так же абсолютные значения сечений процесса Пеннинга.

В табл. III и IV представлены экспериментальные значения сечений пеннинговского процесса при тепловых энергиях. Даются усредненные

Таблица III

Сечения процесса Пеннинга при тепловых энергиях, 10^{-16} см²

Партнер по столкновению	Ar	Kr	Xe	H	Na	Cs	H ₂
Метастабильный атом:							
He (2 ³ S)	7 ± 4 34-38, 47-80	$8,8 \pm 0,9$ 41, 47, 48, 52-54, 55, 59, 61	12 ± 2 41, 47, 48, 52-54, 56, 58, 61, 62, 90	22 63	14 65 33 64	6,5 76, 77	$2,3 \pm 1,4$ 37, 38, 41, 47, 48, 52-54, 58, 61, 62
He (2 ¹ S)	25 ± 10 37, 38, 47, 55, 56	34 ± 20 38, 47, 56	40 ± 30 37, 38, 47, 56, 90	33 68, 69	17 70	22 77	$2,7 \pm 0,8$ 37, 38, 68
Ne (3P ₂)	$3,1 \pm 0,8$ 34-38, 41, 54, 71, 72	1 ± 15 54, 71, 72	12 ± 5 54, 71, 72	—	—	—	$0,2-3,5$ 41, 48, 54, 72
Партнер по столкновению	N ₂	O ₂	CO	NO	CO ₂	N ₂ O	SF ₆
Метастабильный атом:							
He (2 ³ S)	$5,3 \pm 1$ 37, 38, 41, 47, 48, 52-54, 58, 60, 63, 65	14 ± 2 37, 38, 41, 52, 58, 51-63, 65, 66	8 ± 2 37, 38, 47, 52, 60, 68, 67	17 ± 1 54, 61	51 ± 6 38, 41, 48, 52, 58, 60, 67	36 ± 2 38, 41, 56, 61	28 ± 8 38, 41
He (2 ¹ S)	11 ± 4 37, 38, 56	25 ± 12 37, 38, 56, 65	16 ± 7 37, 38, 56	36 ± 3 38, 56	70 ± 10 38, 56	38 56	53 38
Ne (3P ₂)	$1,3-10$ 41, 54, 56, 72, 78	$0,9-2,5$ 71, 72	$3-11$ 54, 72	21 72	11 72	25 72	38 41

Таблица IV

Сечения процесса Пеннинга (10^{-15} см²) при температуре 500—600 K

Метастабильный атом	He (2 ³ S)	Ne (3P ₂)	Ar (3P ₂)	Kr (3P ₂)
Партнер по столкновению:				
Zn	$3,6 \pm 0,7$ 74, 79, 80	$4,2^{74}$	$5,3^{74}$	$9,3^{74}$
Cd	$7,2 \pm 2,5$ 74, 79, 80 $2,6^{73}$ *)	$4,6^{74}$; $2,3^{73}$ *)	$6,5^{74}$	11^{74}
*) Измеренное сечение отвечает образованию иона в основном состоянии.				

значения сечений по указанным работам и статистическая ошибка, полученная из обработки результатов этих работ. В тех случаях, когда разброс данных разных измерений велик, приводятся границы измеренных значений. При этом следует отметить сильное расхождение между данными, полученными различными методами. Так, сечение пеннинговского процесса для столкновения He (2^3S) — Ar при комнатной температуре после статистической обработки данных ^{38,42,47,75} измерений послесвечения составляет $6,6 \pm 0,8 \text{ \AA}^2$. В то же время использование пучковой методики ^{55,56} дает для сечения этого процесса при скорости столкновения, совпадающей со средней тепловой скоростью, при комнатной температуре, значение $19 \pm 3 \text{ \AA}^2$. Такое расхождение между разными методиками трудно объяснить разным способом усреднения сечения по скоростям, хотя такая операция, несомненно, приводит к отличию результатов в силу резкой зависимости сечения рассматриваемого процесса от скорости (см. ниже рис. 5).

Особый интерес вызывает сравнение сечений пеннинговского процесса с участием одинаковых партнеров столкновения, но для разных метастабильных состояний атома. В первую очередь это относится к метастабильным атомам гелия. В табл. V приводятся значения для отношения

Таблица V

Отношение сечений пеннинговского процесса для метастабильных атомов гелия, находившихся в 2^1S - и 2^3S -состояниях, при тепловых энергиях столкновения

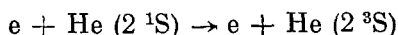
Партнер	Ar	Kr	Xe	H	K	Na	H ₂
Отношение сечений	3,1 ³⁸ 8,3 ⁴⁷ 1,3 ⁵⁵	3,6 ³⁸ 6,2 ⁴⁷ 1,3 ⁸¹	3,7 ³⁸ 7,4 ⁴⁷ 1,3 ⁸¹	1,5 ^{68, 69 *)}	1,2 ⁷⁰	1,1 ⁷⁰	1,5 ³⁸ 0,65 ³⁷ 0,87 ⁶⁸
$\frac{\sigma_{\Pi}(2^1S)}{\sigma_{\Pi}(2^3S)}$	1,34 ⁵⁶ 1 ⁷⁵ 1,1 ^{81, 82} 1,7 ^{83, 84}	1,5 ⁸² 2,4 ⁸³	1,6 ⁸² 2,4 ⁸³ 0,9 ⁹⁰				0,67 ⁸¹ 0,57 ⁸² 0,89 ⁸⁵ 1,4—1,7 ⁸⁶
Партнер	N ₂	O ₂	CO	NO	CO ₂	N ₂ O	SF ₆
Отношение сечений	2,4 ³⁸ 1 ^{37, 70, 81} 1,35 ⁵⁶	2,8 ³⁸ 1,46 ⁵⁶	3,1 ³⁸ 1,29 ⁵⁶ 0,9 ⁸¹ 1,0 ⁸⁴	1,8 ³⁸ 0,99 ⁵⁶ 0,9 ⁸¹	1,9 ³⁸ 0,93 ⁵⁶ 0,90 ⁸⁴	1,23 ⁵⁶ 0,90 ⁸⁴	2,5 ³⁸
$\frac{\sigma_{\Pi}(2^1S)}{\sigma_{\Pi}(2^3S)}$							

*) Энергия столкновения 0,37 эВ.

сечений пеннинговского процесса для метастабильных атомов гелия в 2^1S -состоянии и в 2^3S -состоянии. Обычно в источнике метастабильных атомов гелия находится смесь атомов в 2^3S - и 2^1S -состояниях и возникает отдельная проблема разделения процессов, протекающих с каждым из сортов этих метастабильных атомов.

Имеется много вариантов решения этой проблемы. Так, в работе Даннинга и Смита ⁸¹ сорт метастабильных атомов определяется по раз-

ному электронному току, который возникает при попадании метастабильного атома на золотую пластинку. В работе Шмельтекопфа и Фесенфельда³⁸ для определения сорта метастабильных атомов использовалась большая эффективность процесса



при наличии тепловых электронов. Плотность тепловых электронов регулировалась добавлением примеси SF_6 , к молекулам которой тепловые электроны легко прилипают. В работах^{70,82,84} отношение сечений рассматриваемых процессов определялось по спектру электронов ионизации. Последний метод обладает дополнительными преимуществами, позволяя установить искомую величину для каждого электронного состояния образующегося иона в отдельности. Так, в работе Чермака⁸⁴ было определено,

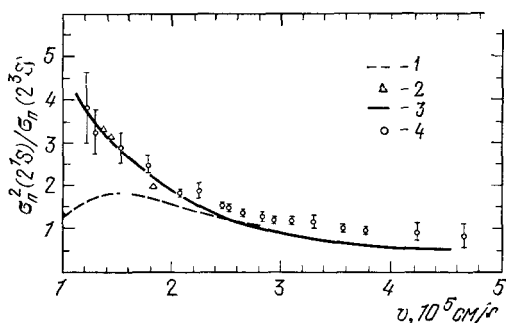


Рис. 3. Отношение сечений пеннинговского процесса для атомов гелия в 2^3S - и 2^1S -состояниях, сталкивающихся с атомом аргона, в зависимости от скорости столкновения.

Эксперимент: 1 —⁸³, 2 —⁸⁷, 3 —⁸⁸, 4 —⁸⁹.

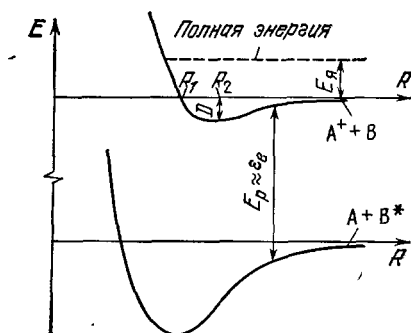


Рис. 4. Молекулярные термы при процессе Пеннинга.

что в процессе Пеннинга при столкновении метастабильного атома гелия с молекулой HCl отношение сечений для синглетного и триплетного состояния гелия составило 0,37 для образующегося $\text{X}^2\Pi$ -состояния иона HCl^+ и 0,32, если ион образуется в возбужденном $\text{A}^2\Sigma^+$ -состоянии. При участии молекулы COS это отношение составляет 0,65, если ион COS^+ образуется в основном $\text{X}^2\Pi$ -электронном состоянии, 0,78 для состояния иона $\text{B}^2\Sigma^+$ и 0,48, если ион образуется в состоянии $\text{C}^2\Sigma^+$.

Следует отметить большой разброс в значениях отношения сечений пеннинговского процесса при участии метастабильных атомов гелия в 2^1S - и в 2^3S -состояниях (см. табл. V). Видимо, отдельные экспериментальные методы детектирования метастабильных атомов гелия характеризуются большой погрешностью. На рис. 3 представлена зависимость для отношения сечения пеннинговского процесса при участии $\text{He} (2^1\text{S}) + \text{Ar}$ к сечению процесса с участием $\text{He} (2^3\text{S}) + \text{Ar}$ от скорости столкновения частиц.

Рассмотрим механизм пеннинговского процесса. На рис. 4 представлены молекулярные термы, между которыми происходит переход при пеннинговском процессе. На основании этих термов можно составить физическую картину пеннинговского процесса. Уровень энергии квазимолекулы, составленной из сталкивающихся частиц в процессе Пеннинга (1), расположен в непрерывном спектре, ибо по определению процесса Пеннинга энергия возбуждения метастабильного атома превышает потенциал ионизации его партнера. Поэтому составленная из сталкивающихся

частиц квазимолекула находится в автоионизационном состоянии и скорость ее распада связана с шириной $\Gamma(R)$ этого автоионизационного уровня при заданном расстоянии R между ядрами (см. рис. 4). Поскольку ширина уровня определяется взаимодействием сталкивающихся частиц, то она резко возрастает при сближении атомов, так что распад в основном совершается вблизи расстояния наибольшего сближения, где между сталкивающимися частицами действуют силы отталкивания^{92,93}.

Вероятность ионизации в результате соударения с прицельным параметром ρ определяется формулой (4). Особенность процесса Пеннинга связана с тем, что для большинства исследованных случаев сечения пеннинговского процесса значительно ниже газокинетического сечения столкновения этих частиц⁹⁴. Для демонстрации этого факта в табл. VI пред-

Таблица VI

Сечение эффекта Пеннинга и вероятность ионизации при тесном соударении для метастабильного 2^3S -состояния атома гелия при тепловых энергиях⁵²

Партнер	Сечение ионизации, Å ²	Вероятность ионизации
Ar	7	0,11
Kr	8	0,12
Xe	11	0,15
H ₂	1,5	0,03
N ₂	5	0,07
CO	8	0,12
O ₂	15	0,23
NO	16	0,24

ставлены значения вероятности ионизации, восстановленные на основании измерений Болдена и др.⁵² для сечения пеннинговского процесса при столкновении метастабильного 2^3S -атома гелия с некоторыми атомами и молекулами. Эти данные подтверждают указанную точку зрения.

Учитывая этот факт, при невысоких скоростях столкновения сечение пеннинговского процесса согласно Бейтсу, Беллу и Кингстону⁹⁵ можно представить в виде

$$\sigma_{\text{п}} = f_w P_i \sigma_{\text{захв}}. \quad (14)$$

Здесь $\sigma_{\text{захв}}$ — сечение захвата метастабильного атома сталкивающейся с ним частицей, P_i — вероятность ионизации при сближении сталкивающихся частиц, f_w — вероятность того, что данный процесс разрешен по полному электронному спину системы, составленной из сталкивающихся атомов (например, в случае столкновения двух метастабильных атомов гелия $\text{He}(2^3S) + \text{He}(2^3S)$ процесс ионизации запрещен при полном спине 2, ибо полный электронный спин в конечном канале $\text{He} + \text{He}^+ + e$ равен 0 или 1; вероятность того, что полный электронный спин системы в рассматриваемом случае составляет 0 или 1, равен $f_w = 4/9$).

Формула (14) описывает такую физическую ситуацию, когда ионизация имеет место при сильном сближении сталкивающихся частиц, а это сближение осуществляется за счет захвата сталкивающихся частиц в потенциале притяжения, действующем между ними. Тогда вероятность ионизации, протекающей при малых расстояниях между частицами по сравнению с прицельным параметром столкновения, можно считать не зависящей от прицельного параметра. Это и оправдывает формулу (14) в рассматриваемом случае.

Получим более общее выражение для сечения пеннинговского процесса, учитывая, что вероятность ионизации при каждом столкновении частиц много меньше единицы. При этом мы будем опираться на работы ^{96,97}. Малая вероятность ионизации позволяет провести разложение в формуле (4), представив ее в виде

$$P_i = \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma dt = \frac{2}{v} \int_{r_0}^{\infty} \left[1 - \frac{\rho_2}{R^2} - \frac{U(R)}{E} \right]^{-1/2} \Gamma(R) dR, \quad (15)$$

где $r_0(\rho)$ — расстояние наибольшего сближения ядер, $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц, v — относительная скорость соударения, E — энергия частиц в системе центра инерций.

Отсюда находим для сечения процесса Пеннинга $\sigma_{\Pi} = f_w \int_0^{\infty} 2\pi\rho \times \times d\rho P_i(\rho)$, подставляя в эту формулу выражение для P_i и меняя в полученном двойном интеграле пределы интегрирования ^{96,97}:

$$\sigma_{\Pi} = \frac{4\pi f_w}{v} \int_{R_0}^{\infty} R^2 \Gamma(R) \sqrt{1 - \frac{U(R)}{E}} dR, \quad (16)$$

где R_0 — расстояние наибольшего сближения при нулевом прицельном параметре $U(R_0) = E$.

Отметим, что проведенное при получении формулы (16) изменение последовательности интегрирования опиралось на однозначную связь

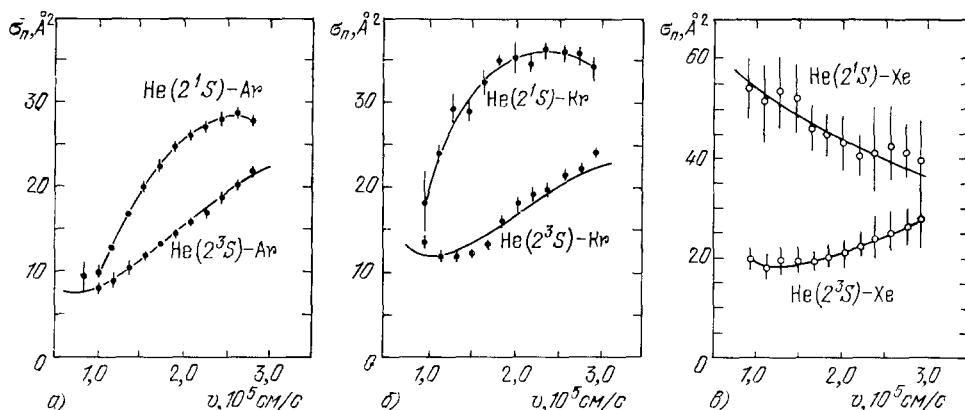


Рис. 5. Сечение пеннинговского процесса для столкновения метастабильного атома гелия в 2^3S -состоянии (нижние кривые) и 2^1S -состоянии (верхние кривые) с атомами аргона (а), криптона (б) и ксенона (в) в зависимости от скорости столкновения.

между расстоянием наибольшего сближения ядер r_0 и прицельным параметром столкновения ρ . Поэтому данная формула справедлива, если процесс в основном протекает в отталкивательном потенциале взаимодействия атомов в начальном канале. Она неприменима в случае, когда этот процесс определяется захватом сталкивающихся частиц. В рассматриваемой области энергий имеет место монотонный рост сечения пеннинговского процесса с увеличением энергии столкновения частиц. Действительно, с увеличением энергии столкновения достигаются более близкие расстояния между частицами, где из-за большей ширины автоионизационного уровня ионизация протекает с большей вероятностью. На рис. 5

представлены зависимости от скорости столкновения для сечения пеннинговского процесса при столкновении метастабильных атомов гелия с атомами инертных газов ⁸³. Как видно, при тепловых скоростях столкновения для этих частиц осуществляется описанный выше случай.

В пределе высоких скоростей столкновения, для которых с ростом энергии столкновения величина $R_0^2 \Gamma(R_0)$ уменьшается, сечение пеннинговского процесса определяется прямолинейными траекториями. Для таких столкновений нижний предел интегрирования можно заменить нулем и пренебречь потенциалом взаимодействия частиц по сравнению с энергией столкновения. Тем самым формула (16) преобразуется к виду

$$\sigma_{\pi} = \frac{4\pi}{v} f_w \int_0^{\infty} R^2 \Gamma(R) dR, \quad (17)$$

т. е. сечение пеннинговского процесса обратно пропорционально скорости столкновения. Такая зависимость сечения пеннинговского процесса от скорости столкновения подтверждается экспериментом (см. рис. 6).

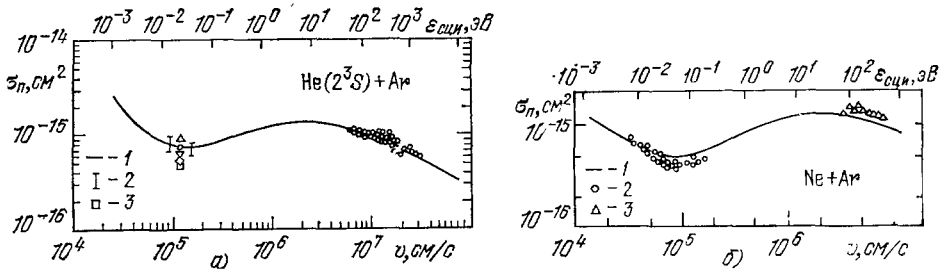


Рис. 6. Зависимость сечения процесса Пеннинга от скорости соударения частиц. а) $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$: 1 — расчет ¹⁰⁷, 2 — эксперимент ⁸³, 3 — эксперимент ¹⁰²⁻¹⁰³, остальное — табл. IV; б) $\text{Ne}(^3\text{P}_2) + \text{Ar}$: 1 — расчет ¹⁰⁷, 2 — эксперимент ¹⁰⁴⁻¹⁰⁵, 3 — эксперимент ¹⁰².

Как видно, важной характеристикой, определяющей сечение пеннинговского процесса, является ширина автоионизационного уровня $\Gamma(R)$ для начального канала реакции. Эта величина в соответствующих единицах совпадает с частотой распада автоионизационного уровня квази-молекулы при фиксированном расстоянии между ядрами. Поскольку частота распада автоионизационного уровня обусловлена взаимодействием валентных электронов сталкивающихся частиц, то величина $\Gamma(R)$ резко убывает с увеличением расстояния между ядрами. В табл. VII пред-

Таблица VII

Ширина автоионизационного уровня системы $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$ и параметры при аппроксимации ширины зависимостью $\Gamma(R) = A e^{-\alpha R}$

	Литература	Параметры $\Gamma(R)$		Значения $\Gamma(R)$		
		A	α	$R=4$	$R=5$	$R=6$
Эксперимент	⁸³	$3,3 \cdot 10^3$	2,56	0,12	$8,9 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	⁸⁸	$7,4 \cdot 10^3$	2,80	0,10	$6,4 \cdot 10^{-3}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
	⁸⁹	$4 \cdot 10^3$	2,78	0,06	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$
	¹⁰⁰	$5,3 \cdot 10^3$	2,80	0,07	$4,4 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
	¹⁰¹	$1,2 \cdot 10^3$	2,64	0,03	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Теория	¹⁰⁷	1	1,50	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$

ставлены параметры $\Gamma(R)$, аппроксимирующие ее в области расстояний, ответственных за ионизацию при пеннинговском процессе $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$, а также значения этой величины в указанной области расстояний. Эти данные получены путем обработки соответствующих экспериментальных данных.

Конкретные расчеты константы пеннинговского процесса, позволяющие определить как промежуточный результат ширину автоионизационного уровня квазимолекулы и потенциал взаимодействия частиц при разных расстояниях между ядрами, выполнены в работах^{98, 99, 107-115}. Наибольшие трудности представляет определение ширины автоионизационного уровня квазимолекулы в той области расстояний между ядрами, где ее величина невелика. Ширина автоионизационного уровня чувствительна к приближениям, которые используются при ее вычислении. Поэтому теоретический расчет может быть применен лишь для простых систем,

где он более надежен. Так, на рис. 7 приведена частота распада автоионизационного состояния $\Gamma(R)$ как функция расстояния между ядрами для простейшего процесса Пеннинга $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{H}$. Эта частота рассчитана в работах^{98, 108, 113, 115} и определена в работе¹¹⁶ из обработки данных эксперимента. По степени совпадения результатов разных работ можно судить о возможностях теории.

Пользуясь представленной информацией, проанализируем зависимости сечения пеннинговского процесса от скорости столкновения и константы скорости этого процесса от температуры. Формулы (14) и (16) описывают две предельные физические ситуации. В первой из них ионизация при пеннинговском процессе определяется захватом сталкивающихся частиц в потенциале притяжения. Во втором

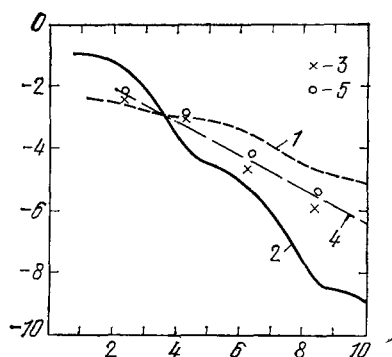


Рис. 7. Ширина автоионизационного состояния квазимолекулы $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{H}$ как функция межъядерного расстояния.

Расчет: 1 — ⁹⁸, 2 — ¹⁰⁸, 3 — ¹¹³, 4 — ¹¹⁵; обработка эксперимента 5 — ¹¹⁶.

случае область расстояний между сталкивающимися частицами, отвечающая притяжению, не вносит вклада в сечение процесса. Если энергия столкновения частиц в пеннинговском процессе E много меньше глубины потенциальной ямы D , отвечающей взаимодействию сталкивающихся частиц, то сечение процесса дается формулой (14). В этом случае динамика столкновения такова, что при прицельном параметре столкновения $\rho \leq \rho_{\text{захв}}$ ($\rho_{\text{захв}}$ — значение прицельного параметра, начиная с которого осуществляется сильное сближение частиц) расстояние наибольшего сближения частиц r_0 близко к величине r_{min} — расстоянию между частицами, при котором потенциал взаимодействия между ними обращается в нуль [$U(r_{\text{min}}) = 0$]. При $\rho > \rho_{\text{захв}}$ расстояние наибольшего сближения оказывается масштаба величины прицельного параметра столкновения. Поскольку при $E \ll D$, имеем $r_{\text{min}} \ll \rho_{\text{захв}}^*$, то при прицельных параметрах мень-

*) В частности, для употребительного модельного потенциала взаимодействия частиц $U(R) = -2D(R/R_0)^6 + D(R/R_0)^{12}$ при $E \ll D$ имеем $r_{\text{min}}/\rho_{\text{захв}} = (1/\sqrt{3})(E/D)^{1/6}$. Далее, расстояние наибольшего сближения частиц для этого потенциала составляет $r_0 = r_{\text{min}}[1 - (E/24D) + (E/24D)(\rho^2/r_{\text{min}}^2)]$, а расстояние наибольшего сближения частиц при прицельном параметре столкновения $\rho_{\text{захв}}$ равно

$$r_0^{\text{захв}} = \sqrt{\frac{2}{3}} \rho_{\text{захв}} = \sqrt{2} \left(\frac{D}{E} \right)^{1/6} r_{\text{min}} \gg r_{\text{min}}.$$

ших $\rho_{\text{захв}}$, процесс ионизации практически не зависит от ρ и от энергии столкновения частиц. При $\rho > \rho_{\text{захв}}$ взаимодействие между частицами, определяющее переход, слабое, так что эта область прицельных параметров не вносит вклада в сечение. Поэтому сечение пеннинговского процесса в рассматриваемой области энергий $E \ll D$ определяется формулой (14), причем зависимость этого сечения от энергии столкновения такая же, как и для сечения захвата сталкивающихся частиц.

Указанная зависимость сечения пеннинговского процесса от скорости поддерживается экспериментальными данными. Так, в работах ¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ измерялась зависимость сечения пеннинговского процесса от скорости для столкновения метастабильного атома неона $\text{Ne } ({}^3\text{P}_2)$ с атомами аргона, криптона и ксенона в области скоростей столкновения $(0,32 - 1,7) \cdot 10^5$ см/с (энергия столкновения меньше 0,3 эВ). В соответствии с полученными результатами сечение пеннинговского процесса аппроксимируется зависимостью v^{-s} , где показатель s равен 0,62 в случае столкновения с атомом аргона, 0,73 для столкновения с атомом криптона и 0,87 для столкновения с атомом ксенона. Отметим, что для дальнодействующего взаимодействия $U = -CR^{-6}$ этот показатель должен быть равен 0,67.

Рассмотрим другой предельный случай, когда ионизация происходит в области отталкивательного потенциала между сталкивающимися частицами. Используем формулу (16) для сечения пеннинговского процесса. Будем считать, что наиболее резкая функция в подынтегральном выражении этой формулы $\Gamma(R)$. Разлагая остальные сомножители вблизи точки поворота, получим

$$\sigma_{\Pi} = f_w \frac{2\pi^{3/2}}{v\alpha^{3/2}} \sqrt{\frac{U'(R_0)}{E}} R_0^2 \Gamma(R_0), \quad (18)$$

где $\alpha = d \ln \Gamma / dR|_{R_0}$, $E = U(R_0)$ и полученная формула справедлива при условии $\alpha R_0 \gg 1$. Формула (18) характеризует рост сечения пеннинговского процесса с увеличением энергии столкновения. Действительно, при увеличении энергии столкновения на величину dE относительное изменение сечения за счет последнего сомножителя составляет $d\sigma_{\Pi}/\sigma_{\Pi} \sim \sim (d \ln \Gamma / dR) dR_0 \sim \sim \alpha R_0$. Считая, что потенциал взаимодействия частиц заметно изменяется при изменении расстояния между частицами на величину, сравнимую с ним (т. е. $|U'(R_0)| \sim \sim U(R_0)/R_0 \sim \sim E/R_0$), имеем из условия $E = U(R_0)$ соотношение $dE \sim \sim E dR_0/R_0$. Это дает, что относительное изменение сечения за счет последнего сомножителя равно по порядку величины $d\sigma_{\Pi}/\sigma_{\Pi} \sim \sim \alpha R_0 dE/E$. При условии $\alpha R_0 \gg 1$ это превышает относительное изменение сечения за счет других параметров, которые масштаба dE/E . Тем самым в области параметров $\alpha R_0 \gg 1$ сечение пеннинговского процесса монотонно возрастает с ростом энергии. Оно имеет максимум при $\alpha R_0 \sim 1$. Последнее соотношение для энергии столкновения удобно представить в виде

$$U\left(\frac{1}{\alpha}\right) \sim E. \quad (19)$$

Проведенный анализ позволяет построить зависимость сечения пеннинговского процесса от энергии столкновения, представленную схематично на рис. 8. Область 1 отвечает области энергий столкновения $E \ll D$

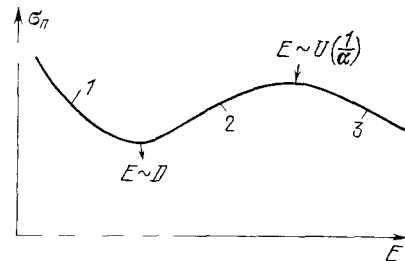


Рис. 8. Схематичный вид сечения пеннинговского процесса.

и описывается формулой (14). Минимум сечения отвечает энергии столкновения $E \sim D$. В области 2 сечение пеннинговского процесса дается формулой (18). Оно определяется отталкивательной частью потенциала взаимодействия, причем $d \ln \Gamma(R_0)/d \ln R_0 \gg 1$. Максимум сечения соответствует условию $d \ln \Gamma(R_0) | d \ln R_0 \sim 1$, которое совпадает с (19). В области 3 основной вклад в сечение вносят столкновения с прямолинейными траекториями, причем сечение определяется формулой (17). Как видно, представленные на рис. 6 сечения конкретных пеннинговских процессов имеют тот же вид.

Необходимо выяснить, в какой части кривой 8 мы находимся при протекании пеннинговского процесса при тепловых энергиях. Как следует на рис. 4, в случае пеннинговского процесса при столкновении метастабильных атомов гелия с атомами процесс происходит в основном на отталкивательной части потенциала взаимодействия (участок 2 на рис. 8). Это соответствует росту сечения пеннинговского процесса с ростом энергии столкновения или температуры. Другой результат дает расчет Олсона (см. рис. 5, а) и измерения Джонса и Робертсона⁹³ константы скорости пеннинговского процесса $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$ в области температур 100—600 К. Согласно этим данным при тепловых энергиях столкновения мы находимся в области минимума сечения пеннинговского процесса (см. рис. 8).

Однако дополнительный анализ экспериментальных данных для процесса $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$ свидетельствует о том, что минимум сечения должен наблюдаться при гораздо более низких энергиях столкновения. Действительно, глубина ямы для потенциала взаимодействия $\text{He}(2^3\text{S}) - \text{Ar}$, полученная из обработки экспериментальных данных^{87,89,100}, находится в интервале 4—15 мэВ. При этих же энергиях следует ожидать и минимум сечения для рассматриваемого пеннинговского процесса. В частности, расчет⁸⁹ с использованием параметров потенциала взаимодействия, полученных из обработки экспериментальных данных, дает, что минимальное сечение пеннинговского процесса $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$ ожидается при энергии столкновения 10 мэВ (100 К).

Такая же ситуация имеет место и в случае столкновения метастабильных атомов гелия с молекулами. Например, в работе Чера и Холлингсворза¹¹⁷, где по пространственной зависимости излучения молекулярного иона в потоке газа было найдено, что константа скорости дезактивации $\text{He}(2^3\text{S})$ в азоте, кислороде, угарном и углекислом газах зависит от температуры газа по закону $k_p \sim T^{1 \pm 0,5}$. Согласно измерениям И. П. Богдановой и В. Д. Марусина¹¹⁸, сечение процесса Пеннинга $\text{He}(2^1\text{S}) + \text{Ar}$ изменяется от 3,5 до 10 Å² при изменении температуры от 120 до 575 К, а в случае соударения $\text{He}(2^1\text{S})$ и атома ксенона сечение процесса Пеннинга изменяется от 38 до 54 Å² в области температур 200—575 К.

На рис. 9 представлены температурные зависимости для константы скорости пеннинговского процесса при столкновении метастабильного атома гелия с атомами и молекулами. Эти данные также подтверждают вывод о том, что рассмотренные сечения растут с температурой, т. е. в случае пеннинговского процесса при столкновении метастабильных атомов гелия в 2^3S - и 2^1S - состояниях с атомами и молекулами при тепловых энергиях ионизации в основном протекает в отталкивательной области взаимодействия частиц.

Другая ситуация имеет место при тепловых столкновениях метастабильного $^3\text{P}_2$ -атома неона с более тяжелыми атомами инертных газов^{104–106} (см. рис. 6, б). В этих случаях сечение пеннинговского процесса убывает с ростом энергии столкновения (участок 1 на рис. 8) и ведет себя подобно сечению захвата в дальнедействующем потенциале взаимодействия при столкновении атомов (формула (14)).

Представляет интерес выражение для константы скорости пеннинговского процесса, протекающего в газе с максвелловским распределением сталкивающихся частиц по энергиям. Особенно простой вид имеет формула для этой величины в случае, когда процесс происходит в области расстояний, где сталкивающиеся частицы отталкиваются (участки 2, 3 на рис. 8). Используя формулу (16) для сечения пеннинговского процесса и усредняя константу скорости пеннинговского процесса по максвелловскому распределению частиц, получим после изменения порядка интегрирования в выражении для константы скорости процесса

$$k_{\Pi} = \langle v \sigma_{\Pi} \rangle = 4\pi f_w \int_0^{\infty} R^2 \Gamma(R) \times \\ \times \exp\left[-\frac{U(R)}{T}\right] dR. \quad (20)$$

Формула (20) может быть получена также на основе статистических соображений. Вероятность нахождения атома примеси в области расстояний от R до $R + dR$ от метастабильного атома, согласно закону Больцмана, равна $N_a \cdot 4\pi R^2 dR \exp[-U(R)/T]$, где N_a — плотность атомов примеси. Частота пеннинговского процесса при расстоянии R между ними равна $f_w \Gamma(R)$, так что усредненная по расстоянию между ядрами частота пеннинговского процесса

$$N_a k_{\Pi} = N_a \int_0^{\infty} 4\pi R^2 dR \times \\ \times \exp\left[-\frac{U(R)}{T}\right] f_w \Gamma(R),$$

что совпадает с полученной ранее формулой (20).

Особый случай представляет собой пеннинговский процесс при столкновении двух возбужденных атомов. В этом случае ширина автоионизационного уровня из-за сильного взаимодействия между частицами относительно велика, так что вероятность ионизации при тесном сближении частиц равна единице. Поэтому сечение пеннинговского процесса совпадает с сечением упругого столкновения частиц, приводящего к их сближению. В частности, при малых скоростях столкновения согласно формуле (14) сечение пеннинговского процесса равно ⁹⁵

$$\sigma_{\Pi} = f_w \sigma_{\text{захв}}. \quad (21)$$

При больших энергиях столкновения, когда вероятность ионизации при каждом столкновении становится малой, сечение пеннинговского процесса определяется формулой (17), т. е. падает обратно пропорционально скорости столкновения.

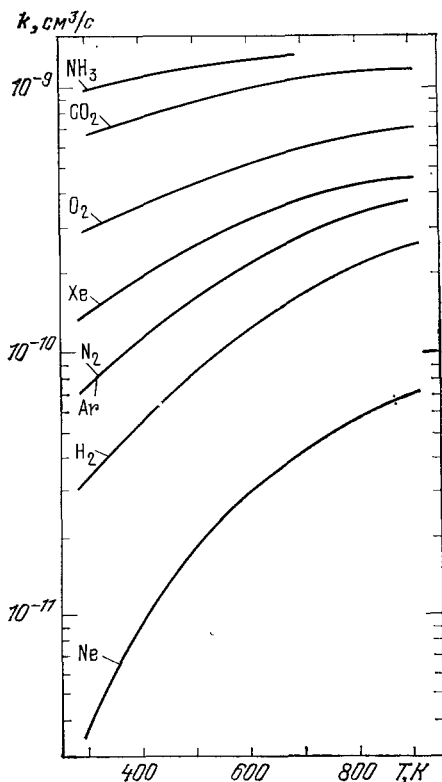
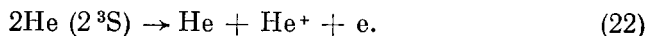


Рис. 9. Константа скорости пеннинговского процесса при столкновении метастабильного 2^3S -атома гелия с атомами и молекулами ⁵⁸.

Особенностью пеннинговского процесса при столкновении двух возбужденных атомов является монотонная зависимость сечения от энергии столкновения — оно убывает с ростом энергии (сравн. с рис. 8). Среди рассматриваемых процессов наиболее детальное экспериментальное исследование относится к случаю столкновения двух метастабильных атомов гелия



Статистическая обработка сечений, измеренных в работах ¹²⁰⁻¹²⁸, дает для этого процесса при температуре 300 К или относительной энергии столкновения 0,033 эВ значение $(10 \pm 1) \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Вычисление этого сечения по формуле (24) с использованием выражений (10), (11) для сечения захвата дает ^{14,15,129} для сечения то же значение 10^{-14} см^2 . При этом мы использовали значение постоянной Ван-дер-Ваальса для взаимодействия двух метастабильных атомов гелия $C = 3 \cdot 300$ ¹³⁰. Значение коэффициента f_w в формуле (14) для процесса (22) равно 4/9.

На рис. 10 проведено сравнение измеренных значений константы скорости процесса (22) при разных температурах с рассчитанными по формулам (14), (10). В рассматриваемом случае эти формулы дают:

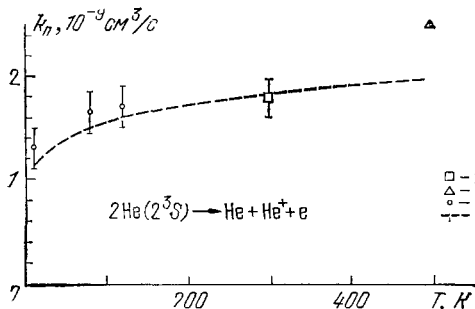


Рис. 10. Константа скорости пеннинговского процесса $2\text{He}(2^3\text{S}) \rightarrow \text{He} + \text{He}^+ + e$. Эксперимент: 1 — ¹²⁰⁻¹²⁸, 2 — ¹³¹, 3 — ¹³², 4 — расчет по формуле (23).

$$\sigma_{\Pi} = \frac{4}{9} \sigma_{\text{захв}} = 2,38 \left(\frac{C}{T} \right)^{1/3} = \frac{6,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2}{T^{1/3}}, \quad (23)$$

где температура выражена в градусах Кельвина.

Отметим, что для невысоких энергий столкновения зависимость сечения от энергии столкновения такая же, как у сечения захвата одной частицы другой. Поэтому если аппроксимировать зависимость сечения пеннинговского процесса от скорости формулой $\sigma_{\Pi} \sim v^{-s}$ и считать, что захват обусловлен ван-дер-ваальсовским дальнедействующим взаимодействием частиц ($U \sim R^{-6}$), то в соответствии с формулой (10) имеем $s = 2/3$. В табл. VIII приведены значения этого показателя, полученные из обработки экспериментальных данных ¹³³⁻¹³⁶. В эту таблицу мы внесли и параметры процесса столкновения $\text{Ar}^* - \text{Na}$, ибо в силу относительно малой энер-

Таблица VIII

Показатель s для зависимости сечения пеннинговского процесса от скорости ($\sigma_{\Pi} \sim v^{-s}$) для столкновения двух метастабильных атомов при невысоких энергиях столкновения

Столкнувшиеся частицы	Показатель s	Литература
$\text{He}^* - \text{He}^*$	0,76	¹³³
$\text{He}^* - \text{Ne}^*$	0,82	¹³⁴
$\text{Ar}^* - \text{Na}$	0,67	¹³⁵
$\text{Ar}^* - \text{Kr}^*$	0,8	¹³⁶

гии связи электрона в атоме натрия по своей природе он аналогичен процессам, протекающим при участии двух возбужденных частиц. Как видно, используемая простая модель достаточно хорошо описывает реальные ситуации.

3. ПЕННИНГОВСКАЯ ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ПЕННИНГА

Большую информацию о физике пеннинговского процесса и отвечающих ему характеристиках дает исследование спектра освобожденных электронов. Эти исследования, начатые Чермаком¹³⁷, превратились в отдельное направление, получившее название «пеннинговской спектроскопии». В рамках этого направления выполнено большое число экспериментальных работ^{70, 73, 82, 89, 137–152, 162, 172, 209}, ему посвящен ряд обзоров, например^{5, 8}. Прежде чем представить возможности этого направления и его результаты, установим связь между спектром электронов, освобождающихся в процессе Пеннинга, и параметрами этого процесса.

Будем считать, что ширина автоионизационного уровня квазимолекулы $\Gamma(R)$ мала по сравнению с интересующим нас масштабом электронной энергии. Тогда согласно принципу Франка — Кондона можно считать, что энергия электрона, освободившегося при расстоянии R между ядрами, равна $V(R)$ — разности энергий состояний $A^* - B$ и $A - B^+$ (см. рис. 1). Отсюда находим, что вероятность освобождения электрона с энергией, заключенной в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, для соударения с заданным прицельным параметром равна

$$dP_1 = d\epsilon \int d \left[1 - \exp \left(- \int_{-\infty}^t \Gamma dt \right) \right] \delta(\epsilon - V(R)),$$

где дельта-функция отражает закон сохранения энергии в точке перехода. Считая, что вероятность процесса Пеннинга мала, получим отсюда для сечения процесса, приводящегося к освобождению электрона с энергией ϵ :

$$\frac{d\sigma_{\Pi}}{d\epsilon} = \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma(R) dt \delta(\epsilon - V(R)),$$

где ρ — прицельный параметр столкновения. Далее, меняя пределы интегрирования и используя те же операции, что и при выводе формулы (13), получим

$$\frac{d\sigma_{\Pi}}{d\epsilon} = \frac{4\pi}{v} \int_{R_0}^{R_e} R^2 \Gamma(R) \sqrt{1 - \frac{U(R)}{E}} \delta(\epsilon - V(R)) dR; \quad (24)$$

здесь $d\sigma_{\Pi}$ — сечение пеннинговского процесса, приводящего к освобождению электронов с энергией от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, E — энергия соударения частиц в системе центра инерции, $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц в начальном состоянии, R_c — точка пересечения термов, R_0 — расстояние наибольшего сближения при лобовом ударе [$U(R_0) = E$], $V(R_e) = \epsilon$.

Как видно, если проинтегрировать дифференциальное сечение пеннинговского процесса (24) по энергиям вылетевшего электрона, то мы придем к формуле (16). (Множитель f_w при выводе формулы (24) мы полагали равным единице для упрощения записи.) При этом, как и при выводе формулы (16), мы считали, что ионизация в процессе Пеннинга в основном имеет место в отталкивательной области потенциала взаимодействия сталкивающихся частиц. Формулу (24) нетрудно обобщить на случай, когда нас

интересуют масштабы энергии освобожденного электрона, сравнимые с шириной уровня. В этом случае согласно формуле Брейта — Вигнера δ -функцию в формуле (24) следует заменить выражением

$$\frac{\Gamma(R)}{2\pi\{[\varepsilon - V(R)]^2 + (1/4)\Gamma^2(R)\}}.$$

Будем теперь считать, что глубина ямы в потенциале взаимодействия атомов A^* и B мала по сравнению с тепловой энергией сталкивающихся частиц. Тогда, проделав те же выкладки, что и при выводе формулы (17), получим следующее выражение для функции распределения электронов по энергиям:

$$F(\varepsilon) = \frac{R_e^2 \Gamma(R_e) \exp[-U(R_e)/T]}{V'(R_e) \int_0^\infty \Gamma(R) R^2 dR \exp[-U(R)/T]}; \quad (25)$$

здесь $F(\varepsilon) d\varepsilon$ — вероятность того, что электрон освобождается с энергией в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, R_e — расстояние между ядрами, при котором освобождается электрон с энергией ε [$V(R_e) = \varepsilon$]. Функция $F(\varepsilon)$ нормирована на единицу: $\int F(\varepsilon) d\varepsilon = 1$.

С помощью формулы (25) на основе экспериментального спектра освобожденных электронов, снятого при разных температурах газа, можно

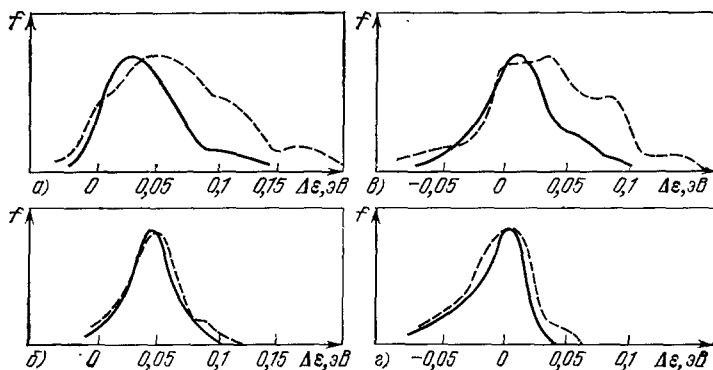


Рис. 11. Спектр электронов, освобожденных при столкновении метастабильных атомов гелия с атомами аргона и ксенона ¹⁴³.

$\Delta\varepsilon = \varepsilon - E_{\text{возб}} + J$, $E_{\text{возб}}$ — энергия возбуждения метастабильного атома. а) $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$; б) $\text{He}(2^1\text{S}) + \text{Ar}$; в) $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Xe}$; г) $\text{He}(2^1\text{S}) + \text{Xe}$.

восстанавливать параметры взаимодействия атомов, участвующих в процессе Пеннинга. Например, из этой формулы следует, что спектр освобожденных электронов слабо зависит от температуры, если процесс Пеннинга совершается в основном в области притяжения сталкивающихся частиц и спектр вылетевших электронов сильно изменяется с изменением температуры газа, если распад в основном совершается в области расстояний наибольшего сближения атомов. На рис. 11 приведен спектр электронов, освобождающихся при столкновении метастабильных атомов гелия с атомами аргона и ксенона ¹⁴². На рис. 12 представлен спектр электронов, вылетающих при соударении метастабильных атомов гелия с атомами ртути ¹⁴². Как видно, процесс соударения метастабильного атома $\text{He}(2^1\text{S})$ относится к первому из указанных случаев, а атома $\text{He}(2^3\text{S})$ — ко второму.

Измерение спектра освободившихся электронов позволяет определить состояние продуктов реакции по энергии вылетевших электронов. Так, в табл. IX приведены относительные значения для константы скорости

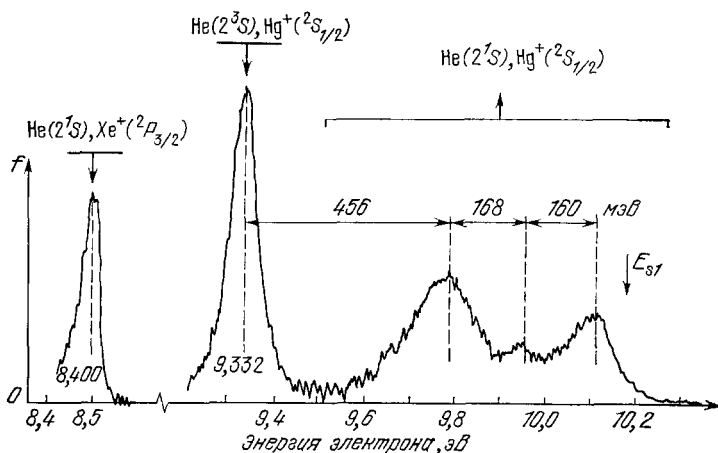


Рис. 12. Спектр электронов ионизации в случае соударения метастабильных атомов гелия с атомами ртути.

образования иона ртути в соответствующем электронном состоянии при соударении метастабильного атома гелия с атомом ртути ¹³⁹, ¹⁴². Эти величины характеризуются относительным числом электронов, освобождающихся с данной энергией, которая соответствует рассматриваемому состоянию образующегося иона. Подобные исследования процесса Пеннинга в случае соударения метастабильного атома с молекулой показывают, что в большинстве случаев колебательное состояние образуемого молекулярного иона отвечает принципу Франка—Кондона.

Таблица IX

Относительные значения сечений процесса Пеннинга при соударении метастабильного атома гелия с атомом ртути, приводящие к заданному конечному состоянию иона ртути

Состояние метастабильного гелия	2 ³ S			
Состояние образующегося иона ртути	² S _{1/2}	² D _{5/2}	² D _{3/2} + ² P _{1/2}	² P _{3/2}
Относительное сечение процесса	1	0,38 ¹⁴² 0,52 ¹³⁹	0,34 ¹⁴² 0,40 ¹³⁹	0,15 ¹⁴² 0,32 ¹³⁹
Состояние метастабильного гелия	2 ¹ S			
Состояние образующегося иона ртути	² S _{1/2}	² D _{5/2}	² D _{3/2} + ² P _{1/2}	² P _{3/2}
Относительное сечение процесса	1,05 ¹³⁹ , ¹⁴²	1,27 ¹⁴² 1,23 ¹³⁹	0,98 ¹⁴² 0,94 ¹³⁹	0,29 ¹⁴²

Если бы распад в процессе Пеннинга происходил при бесконечном расстоянии между ядрами, то энергия освобожденных электронов была бы равна $E_{\text{возб}} - J$, где $E_{\text{возб}}$ — энергия возбуждения метастабильного атома, J — потенциал ионизации атома примеси. Средняя энергия электронов ионизации $\bar{\epsilon}$ смещается от этой величины в зависимости от относительного поведения термов сталкивающихся частиц в начальном и конечном состояниях. В табл. X приведены значения величины в некоторых

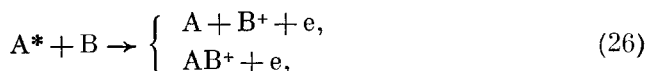
Таблица X

Сдвиг средней энергии электронов, освобождающихся в процессе Пеннинга

Состояние метастабильного атома гелия	2^1S			
Образующийся ион	$\text{Ar}^+ ({}^2P_{3/2})$	$\text{Kr}^+ ({}^2P_{3/2})$	$\text{Xe}^+ ({}^2P_{3/2})$	$\text{Hg}^+ ({}^2S_{1/2})$
Сдвиг средней энергии электрона, 10^{-3} эВ	46	25	5	—50
Состояние метастабильного атома гелия	2^3S			
Образующийся ион	$\text{Hg}^+ ({}^2D_{5/2})$	$\text{Hg}^+ ({}^2D_{3/2})$	$\text{Hg}^+ ({}^2P_{3/2})$	
Сдвиг средней энергии электрона, 10^{-3} эВ	—67	—83	—100	

конкретных случаях столкновения метастабильных атомов гелия с атомами ¹⁴². Если данная величина отрицательна, то отталкивание между частицами в конечном состоянии преобладает над отталкиванием между ними в начальном состоянии; при положительном знаке этой величины имеет место обратное соотношение между потенциалами взаимодействия частиц в начальном и конечном состояниях.

Возможности метода пеннинговской электронной спектроскопии определяются точностью, которая в нем достигается. В экспериментах Хотоба и Нихауза ¹⁴² энергетическое разрешение при измерениях энергий освобожденных электронов составляло 0,01—0,02 эВ, т. е. было несколько меньше тепловой энергии*). Это позволяет установить состав конечных продуктов пеннинговского процесса даже в случае, когда энергия связи образующихся молекулярных ионов сравнима с тепловыми энергиями. В табл. XI приведены результаты, полученные на основе данных по спектру электронов, для процесса



где A^* — метастабильный атом, B — атом инертного газа.

Пусть относительная энергия сталкивающихся атомов равна нулю. Тогда из закона сохранения энергии следует, что вылет электрона с энергией, превышающей $E_{\text{возб}} - J$, сопровождается образованием молеку-

*) Такое разрешение позволяет восстанавливать параметры молекулярного иона, образуемого в процессе Пеннинга. Например, в работе ⁸¹ на основе измерения спектра освобожденных электронов восстановлены параметры молекулярных ионов NeH^+ , ArH^+ .

Таблица XI

Отношение сечения ассоциативной ионизации, отвечающей образованию молекулярного иона, к полному сечению пеннинговского процесса (в процентах)

Метастабильный атом	Партнер:		
	Ar	Kr	Xe
He (2^3S)	15 ^{82, 154} 17 ^{82 *} 14 ^{153 1)} 12 ^{72 **}	17 ⁸² 13 ¹⁵⁴ 24 ^{82 *} 11 ^{153 1)}	11 ⁸² 6 ¹⁵⁴ 18 ^{82 *)}
He (2^1S)	21 ^{82, 9147} 44 ^{82 *)} 4 ^{72 **}	13 ^{82, 8154} 46 ^{82 *)}	2 ^{82, 6154} 7 ^{82 *)}
Ne ($3P_{0,2}$)	31 ⁷² 34 ¹⁵³	30 ⁷² 34 ¹⁴⁸ 32 ¹⁵³	24 ⁷² 23 ¹⁴⁸

Примечание. Результаты, помеченные одной звездочкой, соответствуют температуре 90 К, двум звездочкам — 600 К, не помеченные звездочками — области температур 320—430 К; 1) Состояние метастабильного атома не идентифицировалось.

лярного иона в процессе (26) ($E_{\text{возб}}$ — энергия возбуждения метастабильного атома, J — потенциал ионизации атома инертного газа). Анализ затрудняется, если характерный масштаб энергий в спектре электронов сравним с тепловыми энергиями сталкивающихся атомов. В этом случае для однозначного определения канала реакции по спектру электронов необходимо знать канал реакции.

Современные экспериментальные методы исследования пеннинговского процесса позволяют определить даже такие детали процесса, как распределение электронов ионизации по углам вылета относительно направления скорости соударения. Такое измерение было проведено в работах ^{146, 149, 150} для процессов столкновения метастабильных атомов гелия с атомами и молекулами. Поток метастабильных атомов со скоростью, сравнимой с тепловой скоростью, пропускается через газ, так что в столкновениях метастабильных атомов гелия с более тяжелыми частицами газа относительная скорость столкновения определяется направлением пучка. Метастабильные атомы гелия находятся как в 2^3S -, так и в 2^1S -состояниях. Измеряются ток электронов, вылетевших под разными углами к направлению потока, и энергия этих электронов, позволяющая установить, при распаде какого метастабильного состояния образуются электроны. Это позволяет установить относительный вид углового распределения электронов при распаде систем, включающих 2^3S - и 2^1S - атомы гелия *).

Представленные данные по спектру электронов ионизации усилились к случаю столкновения метастабильного атома с атомом. При участии молекул спектр электронов становится сложнее, ^{151, 152, 162, 172}, ибо образующиеся ионы могут находиться не только в электронно-возбужденном, но и в колебательно-возбужденном состоянии. На рис. 13 в качестве примера такого рода приводится спектр электронов, освобождающихся при столк-

*) Так, в случае аргона ^{146, 149}, если при угле вылета электронов 90° принять отношение числа вылетевших электронов для распада метастабильных атомов гелия в 2^3S и 2^1S -состояниях равным единице, то при угле вылета 30° это отношение оказывается равным 0,6, а при угле вылета 130° равно 1,2.

новении метастабильных атомов гелия с молекулами углекислого газа ¹⁶². Как видно, в этом случае, наряду с резонансами, отвечающими образованию молекулярного иона в разных электронных состояниях, в спектре электронов наблюдаются слабо выраженные резонансы, отвечающие образованию разных колебательных состояний иона в этом электронном состоянии.

Поскольку в процессе Пеннинга происходит заметное изменение электронной энергии сталкивающихся и образующихся атомов, молекул, ионов, то этот процесс может протекать по разным каналам. Далее мы

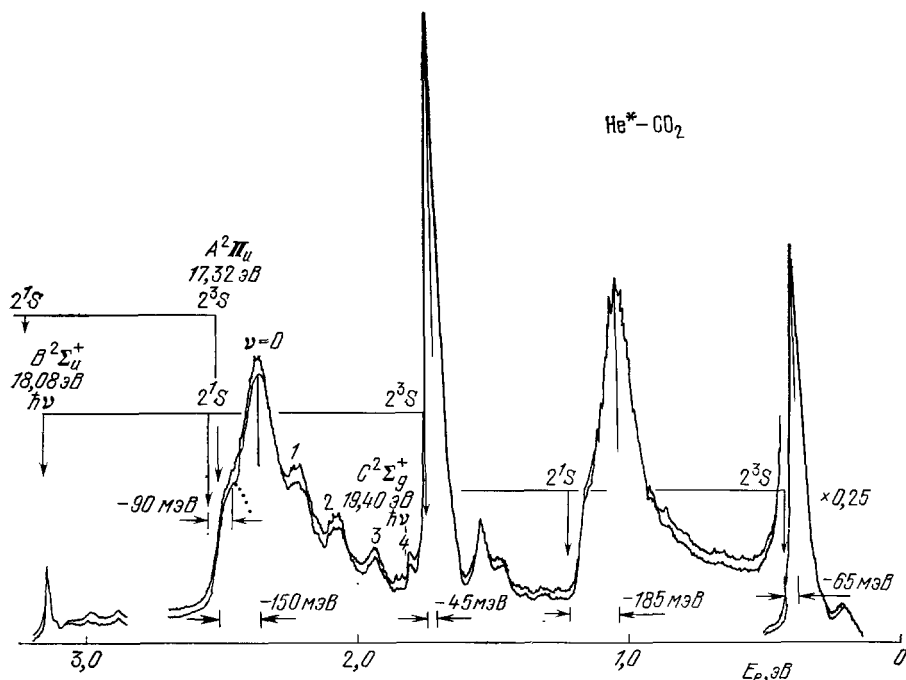


Рис. 13. Спектр электронов в процессе Пеннинга с участием метастабильного атома гелия и молекулы углекислого газа.

обсудим состояния и структуру частиц, образующихся в результате процесса Пеннинга, и выясним закономерности, связанные с конечным каналом реакции. Некоторые результаты такого типа, полученные из анализа спектра образующихся электронов, представлены выше.

С точки зрения сорта образующегося иона процесс ионизации при столкновении возбужденного атома с атомом может идти по разным каналам (1) — (3). Для метастабильного состояния возбужденного атома канал (1) носит название пеннинговской ионизации. Процесс (3), в результате которого происходит образование связанного состояния тяжелых частиц, называется ассоциативной ионизацией. Поскольку при этом одновременно с ионизацией происходит изменение химической структуры сталкивающихся частиц, этот процесс часто называют процессом хемонизации. Табл. XI—XV содержат информацию об относительной роли пеннинговской ионизации и ассоциативной ионизации для ряда конкретных процессов Пеннинга. Они дают представление об относительной роли каждого из этих процессов.

Данные, представленные в табл. XI—XV, измерялись двумя способами. Один из них использует пеннинговскую электронную спектроскопию

Таблица XII

Относительный выход ионов данного сорта (в процентах) при соударении метастабильных атомов гелия и неона с молекулой водорода и ее изотопами ($A \equiv \text{He}, \text{Ne}$). В процессах участвуют смесь состояний 2^3S и 2^1S для метастабильного атома гелия и состояний $^3P_2, ^3P_0$ для метастабильного атома неона

Молекула — мишень	Образующий ион	Метастабильный атом	
		He*	Ne
H ₂	H ₂ ⁺ AH ⁺ AH ₂ ⁺	88 ^{72,82} , 88,4 ¹⁴¹ , 88,6 ¹⁵⁵ , 91 ¹⁵⁶ 8,1 ⁷² , 10 ⁸² , 9,7 ^{141,149} , 9 ¹⁵⁶ 1,5 ⁷² , 1,6 ⁸² , 1,9 ¹⁴¹ , 1,7 ¹⁵⁵ , 0,7 ¹⁵⁶	77,8 ¹⁴¹ 20,2 ¹⁴¹ 2,0 ¹⁴¹
HD	HD ⁺ AH ⁺ AD ⁺ AHD ⁺	87,3 ¹⁴¹ 4,7 ¹⁴¹ 7,1 ¹⁴¹ 0,9 ¹⁴¹	74 ¹⁴¹ 10,4 ¹⁴¹ 14,1 ¹⁴¹ 1,5 ¹⁴¹
D ₂	D ₂ ⁺ AD ⁺ AD ₂ ⁺	99,3 ¹⁵⁵ — 0,7 ¹⁵⁵	— — —

Таблица XIII

Относительная вероятность данного продукта реакции в процессе Пеннинга с участием метастабильного атома Ne ($^3P_{0,2}$)

Мишень	NO		H ₂			N ₂		CO	
Ион в конечном канале реакции	NO ⁺	NeNO ⁺	H ₂ ⁺	NeH ⁺	NeH ₂ ⁺	N ₂ ⁺	NeN ₂ ⁺	CO ⁺	NeCO ⁺
Относительная вероятность выхода иона, %	99,3 99*)	0,7 1*)	78 78*)	22 20*)	0 2*)	94,1	5,9	92,5	7,5

Мишень	O ₂		CO ₂		N ₂ O			
Ион в конечном канале реакции	O ₂ ⁺	NeO ₂ ⁺	CO ₂ ⁺	NeCO ₂ ⁺	N ₂ O ⁺	NO ⁺	O ⁺	NeN ₂ O ⁺
Относительная вероятность выхода иона, %	99,7	0,3	99,4	5,6	76	17	6,3	0,7

*) Результаты со звездочкой получены в работе ⁷⁰ и соответствуют температуре 320 К. Результаты без звездочки получены в работе ⁷² для температуры газа 435 К.

и позволяет определить сорт ионов по энергии освобождающихся электронов ^{70,72,141,142}. Другой способ использует масс-спектрометрическую методику ¹⁵³⁻¹⁶¹ и дает возможность определить относительный выход данного иона, либо абсолютное значение сечения или константы скорости пеннинговского процесса при данном сорте образующихся ионов.

Таблица XIV

Относительная вероятность соответствующего канала реакции
для процесса $A(^3P_{0,2}) + NO$

Метастабильный атом A		Ag	Kr
Ион в конечном канале реакции	NO ⁺	81 ^{70 1)} , 81 ^{72 2)} , 80 ^{142 3)} , 82 ^{160 3)}	74 ^{70 1)} , 64 ^{72 2)} , 98 ^{142 3)} , 65 ^{160 3)} , 80 ^{160 4)}
	ANO ⁺	19 ^{70 1)} , 19 ^{72 2)} , 20 ^{142 3)} , 18 ^{160 3)}	26 ^{70 1)} , 36 ^{72 2)} , 1,5 ^{142 3)} 35 ^{160 3)} , 20 ^{160 4)}

1) Температура газа 320 К. 2) Температура газа 435 К. 3) Температура газа 300 К. 4) Температура газа 600 К.

Таблица XV

Относительный выход ионов (в процентах) для процесса Пеннинга
 $He^* + H_2O, D_2O$ (He^* — смесь метастабильных 161 атомов
в 2^3S - и 2^1S -состояниях, температура 340° К)

Мишень		H ₂ O	D ₂ O
Ион в конечном канале реакции	H ₂ O ⁺ , D ₂ O ⁺	78	76
	OH ⁺ , OD ⁺	17,8	19,3
	H ⁺ , D ⁺	3,1	3,1
	HeH ⁺ , HeD ⁺	0,7	0,5
	HeO ⁺	0,2	—

В табл. XII приведены относительные вероятности образования ионов данного сорта при соударении метастабильных атомов гелия и неона с молекулой водорода и ее изотопами. Основная часть этих результатов получена на основе масс-спектрометрического метода ^{141,155,156}. Как видно, изотопный эффект проявляется тем заметнее, чем меньше энергия диссоциации иона. Что касается ионов типа AN_2^+ , то уменьшение относительной вероятности образования этих ионов с заменой протонов на дейтроны может быть объяснено следующим образом ¹⁵⁵. Энергия диссоциации иона HeH_2^+ мала (0,2 эВ), так что колебательное движение протонов в нем почти такое же, что и у иона H_2^+ . Для того чтобы ион HeH_2^+ был продуктом реакции $He^* + H_2$, необходимо, чтобы частицы He и H_2^+ в конечном канале реакции оказались связанными и чтобы ион H_2^+ оказался в основном колебательном состоянии или первом возбужденном для D_2^+ . Если учесть принцип Франка—Кондона, то вероятность образования молекулярного иона водорода в основном колебательном состоянии при ионизации молекулы водорода в основном колебательном состоянии падает при замене протонов на дейтроны. В соответствии с этим уменьшается выход продуктов типа HeH_2^+ для рассматриваемой реакции при замене протонов дейтронами.

Ионы типа AD^+ образуются несколько более эффективно по сравнению с ионами AN^+ , так как число колебательных и вращательных уровней у ионов AD^+ больше, чем у ионов AN^+ . Эта разница тем больше, чем существеннее для реакции область координат, где нарушаются классические законы движения ядер.

Исследование изотопных эффектов помогает понять природу рассматриваемого явления. Некоторые заключения о характере процесса Пеннинга при соударении метастабильного атома с молекулами можно сделать на основе результатов работы Пентона и Маплица¹⁵⁹, в которой были измерены относительные сечения эффекта Пеннинга для столкновения метастабильных атомов гелия с молекулами H_2 , HD, D_2 . Метастабильные атомы гелия находились в синглетном и триплетном состояниях, причем соотношение между числом атомов в этих состояниях изменялось в пределах 0,9—2.

В рассматриваемом процессе, когда тепловая энергия соударения значительно меньше энергии диссоциации молекулы водорода, можно считать, что расстояние между протонами в процессе соударения частиц не изменяется. При изменении изотопного состава ядер потенциал взаимодействия не меняется. Поэтому согласно формуле (20), константа скорости пеннинговского процесса не зависит от массы сталкивающихся ядер, так что сечение этого процесса при заданной температуре пропорционально корню квадратному из приведенной массы сталкивающихся частиц. Отсюда следует, что $\sigma_{D_2}/\sigma_{H_2} = 1,22$, а $\sigma_{HD}/\sigma_{H_2} = 1,13$, где индекс внизу указывает, какая молекула ионизируется в результате пеннинговского процесса. Проведенные измерения при одинаковых условиях дают¹⁵⁹ $\sigma_{D_2}/\sigma_{H_2} = 1,15 \pm 0,05$, а $\sigma_{HD}/\sigma_{H_2} = 1,03 \pm 0,05$. Расхождение между теоретическим и экспериментальным результатами объясняется разным распределением по расстояниям между ядрами в молекулах.

На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что зависимость характеристик процесса Пеннинга от изотопного состава участвующих в нем молекул проявляется в том случае, когда рассматриваемый процесс имеет пороговый характер, причем порог процесса существенно зависит от изотопного состава молекул. В случае, когда процесс протекает вдали от порога, параметры процесса мало зависят от изотопного состава молекул. Это утверждение демонстрируется данными, содержащимися в табл. XV, где представлен относительный выход различных ионов в процессе Пеннинга с участием метастабильных атомов гелия и неона, а также разных изотопов молекулы воды.

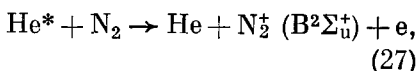
Из общих соображений следует, что процесс ассоциативной ионизации может вносить основной вклад в ионизацию при процессе Пеннинга, если относительная энергия столкновения частиц значительно меньше энергии диссоциации образующегося иона. В этом случае кинетическая энергия относительного движения частиц в конечном канале меньше энергии притяжения образующихся частиц, если отрыв электрона происходит при расстояниях между ядрами, отвечающих сильному притяжению образующихся частиц (см. рис. 4). По мере увеличения энергии столкновения вероятность образования связанного состояния частиц в конечном канале падает, т. е. относительная вероятность процесса ассоциативной ионизации падает с ростом энергии столкновения. Это подтверждается данными многочисленных экспериментов (например, ^{44,87,88,133-137} и др.), согласно которым относительное сечение процесса ассоциативной ионизации падает с ростом энергии столкновения и вклад ассоциативной ионизации в полное сечение пеннинговского процесса падает с увеличением энергии столкновения. При энергии столкновения, сравнимой с энергией диссоциации образуемого иона или превышающей его, сечение ассоциативной ионизации становится весьма малым.

В качестве демонстрации этого факта на рис. 14 приведено относительное сечение ассоциативной ионизации и полное сечение пеннинговского процесса $Ar^* + Na$ в зависимости от скорости столкновения. Положение стрелки соответствует равенству между энергией диссоциации

образующегося молекулярного иона NaAg^+ (0,15 эВ согласно ^{163, 164}) и кинетической энергией относительного движения.

Определенную информацию о процессе дает исследование спектра излучения иона, образующегося в результате процесса Пеннинга.

Например, в работах ^{40, 41, 165-167} исследовался процесс



где атом гелия находится в метастабильном состоянии.

табл. XVI приведены сечения такого процесса. Сравнение с данными табл. III показывает, что согласно уравнению (27) вероятность ионизации с образованием возбужденного иона при пеннинговской ионизации с участием метастабильного атома гелия и молекулы азота составляет порядка десятков процентов.

Табл. XVII содержит другой пример такого типа ¹⁶⁸, относящийся к столкновению метастабильного атома гелия с молекулой CO. В этом случае вероятность образования иона в основном состоянии ниже, чем в возбужденном.

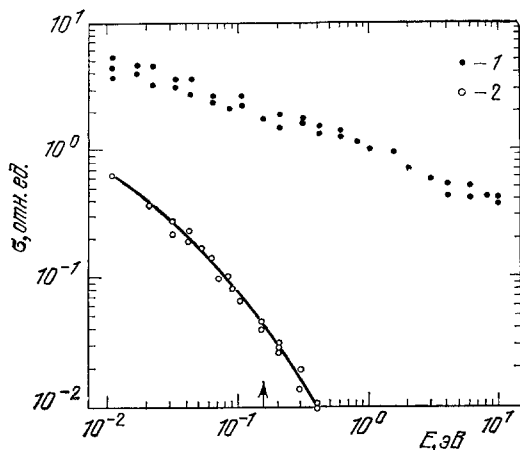


Рис. 14. Зависимость полного сечения пеннинговского процесса (1) и сечения ассоциативной ионизации (2) от энергии столкновения для пары $\text{Ar}^* + \text{Na}^{135}$.

метастабильного атома гелия с молекулой CO. В этом случае вероятность образования иона в основном состоянии ниже, чем в возбужденном.

Таблица XVI

Метастабильное состояние атома гелия	Сечение процесса (27), 10^{-16} см^2
2^3S	5,1 ⁴⁰ , 2,0 ¹⁶⁶ , 1,5 ¹⁶⁷
2^1S	4,9 ¹⁶⁶ , 2,5 ¹⁶⁷

Таблица XVII

Каналы реакции процесса $\text{He} (2^3\text{S}) + \text{CO}^{168}$

Конечный продукт	Относительный выход, %	Константа скорости процесса, $10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$
$e + \text{He} + \text{CO}^+ (\text{B}^2\Sigma)$	53	5,3
$e + \text{He} + \text{CO}^+ (\text{A}^2\Pi)$	17	1,7
$e + \text{He} + \text{CO}^+ (\text{X}^2\Sigma)$	26	2,6
$e + \text{He} + \text{O} + \text{C}^+$	4	0,4

В табл. XVIII приводятся парциальные сечения пеннинговского процесса при столкновении метастабильного атома гелия с метастабильными атомами металлов, которые отвечают образованию иона в разных состояниях. Эти результаты получены при исследовании послесвечения в распадающейся плазме ⁸. В рассматриваемых случаях энергия возбуждения сталкивающихся атомов достаточно велика, так что имеется много состояний иона, образование которых энергетически разрешено.

Таблица XVIII

Парциальные сечения пеннинговского процесса при столкновении метастабильного 2^2S -атома гелия с метастабильными атомами металлов ⁸

Начальное состояние атома	Образуемый ион и его состояние	Парциальное сечение, 10^{-15} см^2
Hg (6^3P_2)	Hg ⁺ ($7^2\text{P}_{1/2}$)	10
Zn (4^3P_2)	Zn ⁺ ($6^2\text{S}_{1/2}$)	1,5
	Zn ⁺ ($5^2\text{P}_{1/2}$)	2
	Zn ⁺ ($5^2\text{P}_{3/2}$)	1
Cd (5^3P_2)	Cd ⁺ ($5^2\text{F}_{7/2}$)	0,10
	Cd ⁺ ($7^2\text{P}_{3/2}$)	0,10
	Cd ⁺ ($6^2\text{D}_{5/2}$)	1,5
	Cd ⁺ ($6^2\text{D}_{3/2}$)	1,0
	Cd ⁺ ($4^2\text{F}_{7/2}$)	2,5
	Cd ⁺ ($4^2\text{F}_{5/2}$)	2,0
	Cd ⁺ ($7^2\text{S}_{1/2}$)	0,35
	Cd ⁺ ($6^2\text{P}_{3/2}$)	2,5

Потенциал возбуждения метастабильного атома гелия превышает потенциал появления двухзарядных ионов ряда элементов. Поэтому в случае столкновения метастабильного атома гелия с атомами этих элементов наряду с однозарядными ионами образуются двухзарядные. Этот процесс наблюдался для ряда элементов в работах ¹⁶⁹⁻¹⁷¹. В табл. XIX

Таблица XIX

Характеристики пеннинговского процесса (28)

Атом мишени и его электронная конфигурация	Метастабильный атом гелия	Разность потенциала возбуждения метастабильного атома гелия и потенциала появления двухзарядного иона, эВ	Относительная вероятность образования двухзарядного иона при энергии столкновения 0,1 эВ, %
Ba ($6s^2$) {	He (2^3S)	4,60	1
	He (2^1S)	5,39	1,8
Y ($4d5s^2$) {	He (2^3S)	1,20	2
	He (2^1S)	1,99	2
Ce ($4d5f6s^2$)	He (2^3S)	3,50	2,8

приведены относительные вероятности процесса образования двухзарядных ионов в процессе Пеннинга по сравнению с однозарядными для ряда случаев, когда процесс образования двухзарядных ионов энергетически разрешен.

Что касается поляризации освободившихся электронов, то она должна совпадать с поляризацией спинов метастабильных атомов в случае соударения с атомом или молекулой с нулевым спином ¹¹⁹. Это утверждение экспериментально подтверждается ¹⁹⁰ в процессах столкновения метастабильного 2^1S -атома гелия с атомами и молекулами Ag, H₂, N₂, CO₂, N₂O. В случае столкновения метастабильного атома гелия с молекулой CO наблюдаемая поляризация электронов ионизации оказывается ниже первоначальной поляризации метастабильного атома гелия примерно на 30% (точность измерения поляризации в рассматриваемом эксперименте 10%).

4. АССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ

Процесс ассоциативной ионизации (3) представляет особый интерес в том случае, когда прямая ионизация при столкновении возбужденного атома с атомом энергетически запрещена, т. е. потенциал возбуждения атома A^* в процессе (3) меньше потенциала ионизации атома В. Этот недостаток энергии при ассоциативной ионизации может быть пополнен за счет энергии диссоциации образующегося молекулярного иона. В рассматриваемом случае ассоциативная ионизация — единственный канал ионизации при столкновении возбужденного атома с атомом. В частности, такая ситуация имеет место при столкновении возбужденного и невозбужденного атомов одинакового сорта.

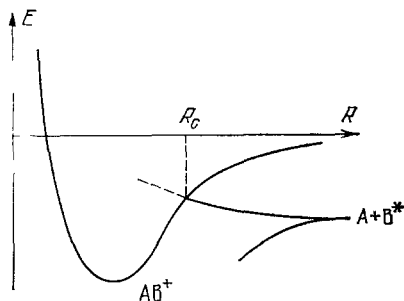


Рис. 15. Ход термов при ассоциативной ионизации.

Ионизация при столкновении с участием возбужденных атомов впервые была обнаружена Молером и Бокнером¹⁷³ в 1930 г. при фотовозбуждении паров цезия. Однако процесс образования молекулярных ионов при этом не был идентифицирован. Процесс ассоциативной ионизации впервые наблюдался Хорнбеком и Молнаром¹⁷⁴ в 1951 г. Этот процесс является основным каналом образования заряженных частиц в газах, возбуждаемых излучением (в частности, резонансным излучением).

Физика процесса ассоциативной ионизации может быть понята из

рис. 15, на котором приведены электронные термы молекулярного иона АВ и один из термов, отвечающий взаимодействию возбужденного атома A^* с атомом В. При некотором расстоянии между ядрами R_c происходит пересечение этих термов и при меньших расстояниях состояние $A^* + В$ становится автоионизационным. Оно может распадаться с образованием молекулярного иона и свободного электрона.

Ассоциативная ионизация играет важную роль при образовании заряженных частиц в высокотемпературном газе или в слабоионизованной плазме в тех случаях, когда энергия возбуждения недостаточна для прямой ионизации атомов. Так, основной процесс образования заряженных частиц в пламенах, где происходит сжигание углеводородов, обязан процессу¹⁷⁵⁻¹⁸⁰:



В воздухе при высокой температуре образование заряженных частиц происходит по схеме¹⁸¹⁻¹⁸⁷



Большое значение процесс ассоциативной ионизации играет при развитии искры и молнии. Первой стадией пробоя в газе при атмосферных давлениях является волна ионизации, которая движется к положительному электроду и создает проводящий канал с относительно малым числом и плотностью заряженных частиц. Далее волна ионизации движется в обратном направлении, создавая относительно высокую плотность заряженных частиц. В результате образуется проводящий канал в газе, по которому и происходит разрядка напряжения. Вторая стадия пробоя, отвечающая распространению волны ионизации к отрицательному электроду, не может быть объяснена движением ионов, ибо скорость ее велика (10^9 см/с). Эта стадия пробоя связана^{188,189} с появлением возбужденных атомов

за счет поглощения фотонов, движущихся к положительному электроду. Сами фотоны возникают при излучении атомов, возбужденных электронным ударом. Возбужденный атом приводит к образованию свободного электрона, который под действием внешнего электрического поля быстро размножается. Поэтому если испускаемый фотон движется по направлению к отрицательно заряженному электроду, то через некоторое время в ту область, где излучен фотон, вернется целая лавина электронов. В результате наблюдается волна ионизации (стример), движущаяся против тока электронов и приводящая к увеличению плотности заряженных частиц, т. е. к созданию проводящего канала.

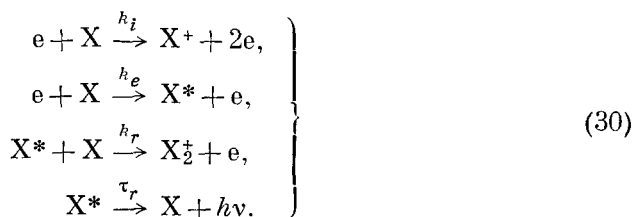
При взаимодействии моноэнергетического пучка электронов с газом появление ионов в нем происходит и при энергии электронов, недостаточной для прямой ионизации частиц газа. Это связано с процессом ассоциативной ионизации. Электронный пучок возбуждает атомы газа, которые при столкновении с атомами в основном состоянии образуют молекулярные ионы. Пороговая энергия электронов в этом случае определяется порогом возбуждения тех состояний, из которых в результате ассоциативной ионизации возможно образование молекулярных ионов. В табл. XX

Таблица XX
Потенциалы появления молекулярных ионов

Молекулярный ион	Потенциал появления иона, эВ	Потенциал ионизации атома, эВ
He ₂ ⁺	23,3±0,1 ^{174, 198, 195}	24,59
HeNe ⁺	23,0±0,4 ^{195, 198}	
HeAr ⁺	17,9 ¹⁹⁸	
HeKr ⁺	19,9 ¹⁹⁸	
Ne ₂ ⁺	20,9 ^{174, 198}	
NeAr ⁺	16,6±0,1 ^{193, 198}	21,56
NeKr ⁺	16,6 ¹⁹³	
NeXe ⁺	16,0 ¹⁹⁸	
Ar ₂ ⁺	14,9±0,2 ^{174, 191, 202, 204}	
ArKr ⁺	14,0 ²⁰²	
ArXe ⁺	13,5 ^{202, 205}	15,76
Kr ₂ ⁺	13,1±0,1 ^{174, 195, 198, 204}	
KrXe ⁺	12,2 ¹⁹⁵	
	12,3 ¹⁹⁸	
	11,3±0,1 ^{195, 202, 204}	
Xe ₂ ⁺	2,82 ²⁰¹	12,1 3,89
Cs ₂ ⁺		

представлены значения потенциалов появления ряда молекулярных ионов, т. е. наименьшей энергии электронов в пучке, при которой в газе или смеси наблюдается образование ионов. Во всех исследуемых случаях эта величина ниже потенциала ионизации атома основного газа.

На этом способе возбуждения газа электронным ударом основаны первоначальные методы исследования процесса ассоциативной ионизации^{74,191-208}. В этом случае газ возбуждается монохроматическим пучком электронов, способным ионизировать атомы газа. В газе протекают следующие процессы:



Над стрелкой указаны константы скорости или времена, характеризующие написанные процессы. Изменение плотности частиц данного сорта удовлетворяет уравнениям

$$\frac{dN_1}{dt} = N_e N_a k_1, \quad \frac{dN_2}{dt} = N^* N_a k_r, \quad (31)$$

$$\frac{dN^*}{dt} = N_e N_a k_e - N^* \left(\frac{1}{\tau_r} + k_r N_a \right), \quad (32)$$

где N_1 , N_2 — плотности атомных и молекулярных ионов, N^* — плотность возбужденных атомов, N_a , N_e — плотности атомов и электронов соответственно. При написании системы уравнений предполагалось, что молекулярный ион может образоваться только из одного возбужденного состояния.

Решая систему уравнений (32) для момента времени, когда импульс электронов прекратился, получаем

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{k_r \tau_r N_a}{1 + k_r \tau_r N_a} \frac{k_e}{k_1} \left\{ 1 - C \exp \left[- \left(\frac{1}{\tau_r} + k_r N_a \right) t \right] \right\}, \quad (33)$$

где константа C зависит от длительности и формы импульса электронов. Включим теперь постоянное электрическое поле и, извлекая ионы из газа, будем измерять отношение токов молекулярных и атомных ионов. Выберем электрическое поле малым, так что отношение тока ионов будет пропорционально плотности ионов и его измерение даст возможность определить интересующие нас параметры.

Обычно измеряют отношение полных токов за все время. При этом могут изменяться плотность газа, энергия пучка электронов, длительность импульса электрона, время задержки, через которое включается электрическое поле и извлекаются ионы из газа. Измерения при разных значениях параметров позволяют восстановить излучательное время жизни состояния τ_r и константу скорости возбуждения электронным ударом состояния атома, которое эффективно участвует в ассоциативной ионизации.

Если имеется несколько возбужденных состояний атома, для которых процесс ассоциативной ионизации идет эффективно, то в правой части формулы (33) следует ввести сумму по этим состояниям. Возможность выявления таких состояний рассматриваемым методом зависит не только от величины сечения ассоциативной ионизации для этих состояний, но и от разрешающей способности используемой аппаратуры. Так, например, исследование гелия рассматриваемым методом позволило обнаружить четыре возбужденных уровня, приводящих к ассоциативной ионизации¹⁹⁹. По излучательному времени жизни этих уровней и по зависимости сечения их возбуждения от энергии электронов удастся идентифицировать эти уровни²⁰⁶. Следует отметить, что такой способ исследования количественных характеристик процесса ассоциативной ионизации не может конкурировать с современными способами исследования данного процесса (см. ниже табл. XXII). Поэтому в настоящее время этот метод практически не используется.

В рассмотренном случае электронный пучок служил для создания возбужденных атомов. Другой способ образования возбужденных атомов может быть связан с фотовозбуждением газа. Хотя таким способом в силу правил отбора можно получать только атомы с определенной симметрией уровней, этот способ позволяет избавиться от различных побочных процессов, протекающих при возбуждении атомов электронным ударом. В данном случае возбужденные атомы образуются только в одном состоянии, что и определяет удобство данного метода. Особенно широкое рас-

пространение он получает в связи с появлением удобного источника возбуждения — перестраиваемого лазера.

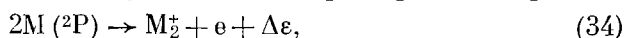
Рассматриваемый метод состоит в однократном или двукратном фото-возбуждении атомов и измерении тока образующихся при этом молекулярных ионов. Этот метод получил распространение в двух модификациях. В одной из них исследуется процесс ассоциативной ионизации в результате возбуждения резонансных состояний атомов газа резонансным излучением. Ассоциативная ионизация происходит при столкновении двух резонансно возбужденных атомов. Во втором варианте ассоциативная ионизация происходит при столкновении возбужденного атома с атомом

Таблица XXI

Параметры процесса ассоциативной ионизации (34) при столкновении двух резонансно возбужденных атомов щелочного металла

Сорт и состояние сталкивающихся атомов	Дефект реакции, эВ	Температура, К	Константа скорости процесса (34) 10^{-13} см ³ /с	Среднее сечение процесса, 10^{-16} см ²	Литература
Li (2 ² P)	-0,74	900	—	$5 \cdot 10^{-3}$	210
Na (3 ² P)	0	500	—	100	211
		Пучок, $v = 3,8 \cdot 10^4$ см/с	—	0,5	212
		550	380 ± 40	38	213
K (4 ² P)	0,1	450	9 ± 2	1,3	214
Rb (5 ² P)	0,2	470	$3,2 \pm 0,4$	0,7	215
Cs (6 ² P)	0,33	425	$2 \pm 0,2$	0,54	216
		500	1,6	0,5	217
		500	2,5	0,65	218

в основном состоянии. Первый вариант получил наиболее широкое распространение в случае столкновения двух резонансно-возбужденных атомов щелочных металлов. В табл. XXI представлены характеристики процесса



где $M(^2P)$ — атом щелочного металла в нижнем резонансно возбужденном состоянии. При участии двух метастабильных атомов ртути процесс ассоциативной ионизации $2Hg(6^3P_2) \rightarrow Hg_2^+ + e$ протекает гораздо более эффективно, чем в случае столкновения атомов щелочных металлов. Указанному процессу отвечает сечение ассоциативной ионизации, равное $^{219} 5 \cdot 10^{-14}$ см² *).

Наряду с созданием возбужденных атомов в результате фотовозбуждения получило распространение исследование ассоциативной ионизации на основе измерения спектральных характеристик газоразрядной плазмы. В этом случае первоначальное возбуждение происходит в газовом разряде, дальнейшее селективное возбуждение заданных состояний создается под действием резонансного источника света. В результате образуются возбужденные атомы в заданном состоянии. Ассоциативная ионизация с участием этих атомов приводит к образованию молекулярных

*) Отметим, что это значение сечения не только значительно превышает поперечник молекулярного иона ртути, но и оказывается больше сечения захвата (11) двух возбужденных атомов ртути, которое может служить оценкой для верхней границы сечения ассоциативной ионизации. Действительно, согласно оценкам постоянная ван-дер-ваальсовского взаимодействия двух метастабильных атомов ртути составляет $C \approx 10^3$, что согласно формуле (11) дает для сечения захвата в случае соударения этих атомов при комнатной температуре $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-14}$ см². Это заметно ниже измеренного сечения ассоциативной ионизации.

ионов, которые регистрируются. Как видно, схема измерений в данном методе аналогична предыдущему методу. Однако поскольку в данном методе возникают дополнительные возбуждения в газовом разряде, нарушающие селективность, он требует большего внимания.

Таблица XXII

Среднее сечение ассоциативной ионизации при температуре 320 К

Возбужденное состояние атома гелия	3 ³ S	3 ¹ S	3 ³ P
Потенциал ионизации из этого состояния, эВ	1,87	1,67	1,58
Сечение ассоциативной ионизации, Å ²	$< 0,01^{220, 221}$ $0,07^{222}$ $< 0,3^{223}$	$< 0,1^{220, 221}$ $< 3,7^{223}$	$1,6^{220, 221}$ $1,9^{222}$ $< 4^{223}$
Возбужденное состояние атома гелия	3 ³ D	3 ¹ P	3 ¹ D
Потенциал ионизации из этого состояния, эВ	1,52	1,50	1,42
Сечение ассоциативной ионизации, Å ²	$4,5 \pm 0,5^{220, 221}$ $2,8^{222}$ $2,4 \pm 0,5^{223}$	$3,1 \pm 1,0^{220, 221}$ 1 ± 1^{223}	$20 \pm 4^{220, 221}$ 15 ± 4^{223}

В табл. XXII представлены средние значения сечения ассоциативной ионизации, протекающей при столкновении атомов гелия в возбужденном и в основном состояниях. Эти сечения измерены в газоразрядной плазме,

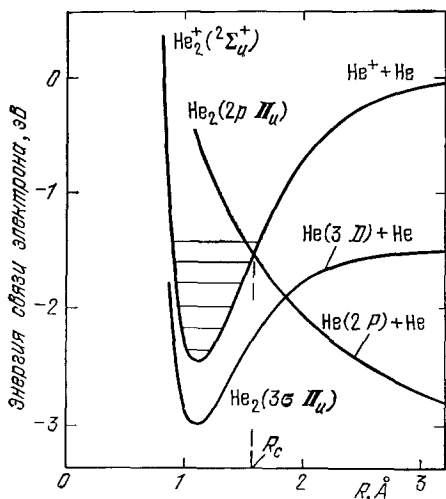


Рис. 16. Положение потенциальных кривых молекул и молекулярного иона гелия, ответственных за процесс $\text{He}(3^1\text{D}) + \text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{e}$.

иона. Переход в это состояние и приводит к ионизации.

Отметим, что измеренное среднее значение ассоциативной ионизации примерно втрое больше величины πR_c^2 , где R_c — точка пересечения отталкивательного термина с границей непрерывного спектра (см. рис. 16). Это

где нестабильные атомы гелия (в 2³S- и 2¹S-состояниях) возбуждались резонансным светом 220–223. Как видно, наиболее эффективно ассоциативная ионизация идет из состояния 3¹D. Это связано с положением термов He_2^+ и He_2^+ . На рис. 16 представлена картина электронных термов 224, по которым движутся ядра в случае процесса ассоциативной ионизации из состояния $\text{He}(3^1\text{D})$. Этому состоянию соответствует максимальное сечение ассоциативной ионизации среди рассматриваемой группы состояний.

Нетрудно проследить характер перехода для рассматриваемого процесса. Система сталкивающихся частиц, первоначально находящаяся на терме $\text{He}(3^1\text{D}) + \text{He}$, в процессе сближения ядер переходит на отталкивательный терм, который пересекается с термом молекулярного

означает, что кинетическая энергия ядер в точке образования молекулярного иона (т. е. при расстоянии между ядрами, близком к R_c) значительно превышает тепловую энергию ядер. Тем самым ассоциативная ионизация в данном случае определяется захватом сталкивающихся частиц за счет действующего между ними притяжения *).

Получим выражение для сечения ассоциативной ионизации, когда она проходит на отталкивательной части потенциала взаимодействия сталкивающихся частиц. Этот процесс по своей природе аналогичен пеннинговскому процессу с той разницей, что распад автоионизационного состояния происходит при расстояниях между ядрами $R < R_c$. Поэтому сечение ассоциативной ионизации определяется формулами (15), (16), в которых верхний бесконечный предел в интеграле следует заменить расстоянием пересечения термов R_c . Это дает для сечения ассоциативной ионизации

$$\sigma_{ac} = \frac{4\pi}{v} f_w \int_{R_0}^{R_c} R^2 \Gamma(R) \sqrt{1 - \frac{U(R)}{E}} dR; \quad (35)$$

здесь E — энергия относительного движения ядер, v — относительная скорость столкновения, $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц в начальном канале, R_0 — расстояние наибольшего сближения при лобовом столкновении, так что $U(R_0) = E$, $\Gamma(R)$ — ширина автоионизационного уровня, f_w — вероятность нахождения системы в начальном канале.

Представим выражение для сечения ассоциативной ионизации вблизи порога. Учитывая, что вблизи порога ширина автоионизационного уровня не зависит от расстояния между ядрами и вводя $U' = \partial U / \partial R|_{R_c}$, $E_{\text{пор}} = E - U'(R_c - R_0)$, получим $E - U'(R) = |U'| (R - R_0)$, $E - E_{\text{пор}} = |U'| (R_c - R_0)$. Подставляя эти соотношения в формулу (35), находим пороговую зависимость сечения от энергии:

$$\sigma_{ac} = A \frac{(E - E_{\text{пор}})^{3/2}}{E}, \quad A = \frac{4\pi \sqrt{2\mu} R_c^2 \Gamma}{3 |U'|}; \quad (36)$$

здесь μ — приведенная масса сталкивающихся частиц.

Выражение для константы скорости процесса, в полной аналогии с формулой (20), как следует из формулы (35), имеет вид

$$k_{ac} = 4\pi f_w \int_{R_0}^{R_c} R^2 \Gamma(R) dR \exp \left[-\frac{U(R)}{T} \right]. \quad (37)$$

В том случае, когда распад в основном происходит в окрестности точки пересечения уровней, где потенциал взаимодействия частиц в начальном канале можно аппроксимировать прямой линией [$U(R) - U(R_c) = -|U'| (R_c - R)$], формула (37) приводится к виду

$$k_{ac} = 4\pi f_w R_c^2 \Gamma \frac{T}{|U'|} \exp \left[-\frac{U(R_c)}{T} \right]. \quad (38)$$

При этом мы использовали то, что вблизи точки пересечения ширина автоионизационного уровня Γ не зависит от расстояния между ядрами.

*) Отметим, что усредненное сечение захвата для пары $\text{He}(3^1\text{D}) - \text{He}$ при температуре 500 К согласно формуле (11) составляет $2,8 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. При этом использовано значение квадрата орбиты валентного электрона $\bar{r}^2 = 200$, в соответствии с общей формулой 225 для водородоподобного атома. Как видно, сечение захвата несколько превышает сечение ассоциативной ионизации. В случае столкновения частиц $\text{H}(2s) + \text{H}_2$ усредненное сечение захвата при температуре 300 К согласно формуле (11) составляет $9,3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$. Это совпадает с измеренным сечением 226 ассоциативной ионизации, которое равно $9 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$.

Отметим, что усредненное сечение ассоциативной ионизации меньше $\pi R_c^2 \exp [-U(R_c)/T]$, где πR_c^2 — максимально возможное сечение, а экспонента представляет собой вероятность того, что частицы при сближении попадают в область, где может протекать процесс. Отсюда получаем верхнюю оценку для константы скорости ассоциативной ионизации:

$$k_{ac} < \sqrt{\frac{8T}{\pi\mu}} \pi R_c^2 \exp \left[-\frac{U(R_c)}{T} \right], \quad (39)$$

где μ — приведенная масса. Это дает критерий применимости формулы (38), которая получена в предположении, что вероятность ассоциативной ионизации при каждом прицельном параметре столкновения мала,

$$\Gamma \ll \frac{|U'|}{\sqrt{T\mu}}. \quad (40)$$

Такой же критерий получается непосредственно из требования $\int \Gamma dt \ll 1$. Действительно,

$$\int \Gamma dt \sim \frac{\Gamma \Delta R}{v} \sim \Gamma \Delta R \sqrt{\frac{\mu}{T}},$$

где $\Delta R \sim \frac{T}{|U'|}$ — ширина области вглубь от точки пересечения, которая вносит основной вклад в сечение ассоциативной ионизации. Отсюда, требуя, чтобы вероятность ассоциативной ионизации при каждом столкновении была мала ($\int \Gamma dt \ll 1$), приходим к критерию (40).

Среди процессов ассоциативной ионизации с участием высоковозбужденных состояний атомов наиболее полно исследован процесс



протекающий при участии атомов щелочного металла. Экспериментальное исследование этого процесса^{8, 227–230}, осуществленное А. Н. Ключаревым с сотрудниками, основано на измерении ионных токов в парах щелочного металла при селективном возбуждении атомов в заданном возбужденном состоянии резонансным светом. Максимальные сечения процесса ассоциативной ионизации отвечают значениям главного квантового числа возбужденного атома $n \sim 10$, что попадает в область исследуемых состояний. Теория процесса (41) значительно упрощается по сравнению с общим случаем ассоциативной ионизации. Действительно, с одной стороны, система сталкивающихся частиц в данном случае обладает симметрией, а с другой стороны, электрон сильно возбужден и процесс определяется кулоновским взаимодействием электрона с атомным остатком. Поэтому теория^{8, 227, 231, 232} в рассматриваемом случае позволяет получать общие выражения для константы скорости процесса (41), и далее сопоставление теории с экспериментом дает возможность выяснить механизмы и закономерности исследуемых процессов.

Представим теорию процесса (41), считая, что переход происходит в области отталкивания сталкивающихся частиц. Представим квазимолекулу A^* — A в начальном и конечном канале как состояние электрона, находящегося в поле молекулярного иона A_2^+ . Тогда начальный канал соответствует нечетному состоянию молекулярного иона и связанному состоянию электрона, а конечный канал — четному состоянию молекулярного иона A_2^+ и свободному электрону. Изменение электронной энергии составляет $\Delta(R)$, где $\Delta(R)$ — потенциал обменного взаимодействия атома A и иона A^+ при расстоянии R между ними. При этом для больших значений n энергия связи электрона равна $1/2n^2$, так что точка пересече-

ния дается выражением

$$\Delta(R_c) = \frac{1}{2n^2}. \quad (42)$$

Оценим, для каких значений n при заданной температуре ожидается максимум сечения. Для больших значений n имеем

$$\Gamma \sim \frac{1}{n^3}. \quad (43)$$

Действительно, ширина автоионизационного уровня содержит в своем выражении квадрат волновой функции ψ_n возбужденного электрона и определяется областью расстояний, малой по сравнению с размером

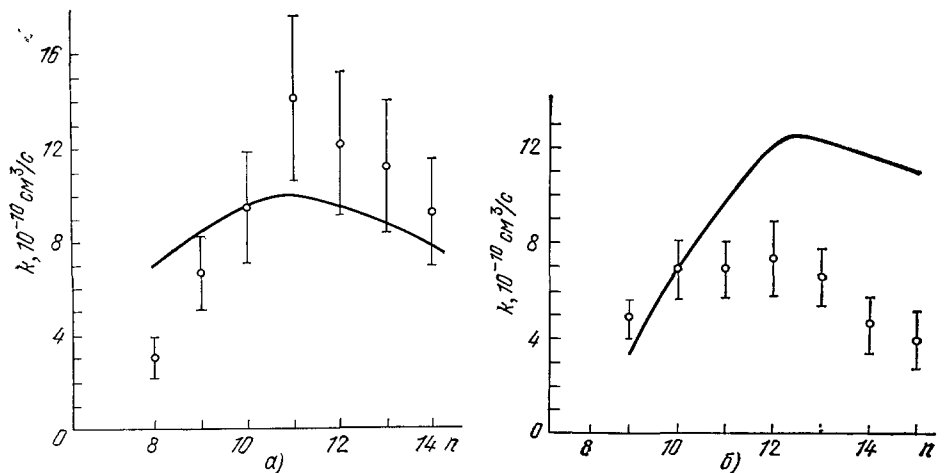


Рис. 17. Сечение ассоциативной ионизации при температуре 520 К.

а) $\text{Rb}(np) + \text{Rb}(5s) \rightarrow \text{Rb}_2^+ + e$; б) $\text{Cs}(np) + \text{Cs}(6s) \rightarrow \text{Cs}_2^+ + e$. Сплошная кривая — теория ²³¹, эксперимент: кружки — ^{227, 228}.

орбиты этого электрона. Поскольку $\psi_n(0) \sim n^{-3/2}$, то зависимость от главного квантового числа дается формулой (43). Используя это в формуле (38) и учитывая, что $U(R_c) \sim \Delta(R_c) \sim 1/n^2$, находим, что максимум этого выражения следует ожидать при

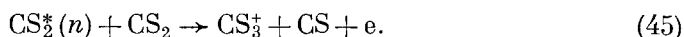
$$n \sim \frac{1}{\sqrt{T}}, \quad (44)$$

что для комнатных температур дает $n \sim 10$, т. е. ассоциативная ионизация наиболее эффективно осуществляется с высоких уровней. При этом в соответствии с формулой (39) имеем оценку для максимального значения константы скорости ассоциативной ионизации:

$$k_{ac}^{\max} \lesssim 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}.$$

На рис. 17 представлена теоретическая зависимость константы ассоциативной ионизации от главного квантового числа при участии атомов рубидия и цезия в основном и сильно возбужденном состояниях ²³².

Другой пример процесса (41) исследован в работе ²³³ и относится к реакции



Установлено, что в рассмотренной области значений главного квантового числа $n = 4 - 8$ сечение ассоциативной ионизации при комнатной температуре падает с ростом главного квантового числа. Если относительное сечение процесса (45) для $n = 4$ принять за единицу, то при $n = 5$ оно составит 0,32, при $n = 6$, 0,24, а при $n = 7$ и $n = 8$ оно оказывается равным 0,23.

Используя накопленную информацию по сечениям ассоциативной ионизации при невысоких энергиях столкновения, мы можем разбить эти процессы на два класса, применяя для их описания различные модели. В первом случае ассоциативная ионизация осуществляется в области притяжения между сталкивающимися частицами. Тогда сечение этого процесса не сильно отличается от сечения захвата частиц, определяемого формулой (11). Во втором случае процесс протекает на отталкивательной части потенциала взаимодействия сталкивающихся атомов. Тогда ионизация осуществляется вблизи точки поворота и сечение этого процесса дается формулами (35), (36).

Наиболее перспективный способ измерения сечений ассоциативной ионизации опирается на пучковую методику. В этом случае процесс протекает в области, где пересекаются пучки сталкивающихся атомных частиц, и сечение процесса устанавливается по току заряженных частиц, извлекаемых из зоны реакции. Такой подход включает в себя все преимущества пучковой методики: возможность проводить измерения с частицами, не существующими в газовой фазе, и возможность устанавливать зависимость сечения процесса от относительной скорости столкновения. При современном состоянии пучковой методики основная трудность измерения сечения ассоциативной ионизации связана с созданием пучка электронно-возбужденных частиц. Такая задача решается по-разному, в зависимости от конкретной ситуации.

В этом отношении удобным процессом является ассоциативная ионизация с участием атомов лантанидов и трансурановых атомов. Эти атомы характеризуются относительно небольшим потенциалом ионизации, но образуют очень прочные молекулярные связи с газовыми атомами или молекулами. Поэтому энергетически разрешен процесс ассоциативной ионизации, когда атомы лантанидов или трансурановой группы элементов находятся в основном состоянии. Указанное обстоятельство сильно облегчает экспериментальную методику, в которой пучок атомов металла, создаваемый различными способами, пересекается с пучком реагирующих с ними атомных частиц. Таким способом были измерены сечения ассоциативной ионизации при столкновении некоторых атомов лантанидов, актинидов и других металлов Ti, Cd, Zr и т. д. с атомами и простыми молекулярными частицами ²³⁴⁻²⁴¹. В табл. XXIII в качестве демонстрации

Таблица XXIII

Характеристики процесса ассоциативной ионизации атомов урана и тория с атомами кислорода и состоящими из них молекулами ^{237, 238, 241}

Процесс	Дефект реакции, эВ	Сечение процесса, 10^{-16} см ²
$U + O \rightarrow UO^+ + e$	2,1	$16,2 \pm 0,4$
$U + O_2 \rightarrow UO_2^+ + e$	4,1	$0,17 \pm 0,03$
$U + O_3 \rightarrow UO_3^+ + O + e$	3,0	2
$UO^+ + O_2 + e$	1,0	2
$Th + O \rightarrow ThO^+ + e$	2,8	$10,3 \pm 3,2$
$Th + O_2 \rightarrow ThO_2^+ + e$	2,8	$0,15 \pm 0,03$
$Th + O_3 \rightarrow ThO_3^+ + e$	1,7	$2 \cdot 10^3$
$ThO_2^+ + O + e$	1,7	0,1
$ThO^+ + O_2 + e$	1,7	4
$ThO_2^+ - O^-$	3,2	0,02
$ThO^+ + O_2$	2,2	0,01

этих результатов представлены сечения ассоциативной ионизации с участием урана и тория, полученные в работах ²³⁷, ²³⁸, ²⁴¹. Пучок атомов урана и тория характеризуется здесь температурой испарителя, которая немногим превышала 2000 К; атомам и молекулам кислорода отвечает температура, сравнимая с комнатной.

На рис. 18 даются относительные сечения образования разных ионов урана в процессе $U + O_2$ в зависимости от кинетической энергии атомов урана ²³⁹.

Естественно, что по мере повышения энергии столкновения повышается вероятность образования простых ионов. Энергия диссоциации молекулярного иона UO_2^+ составляет примерно 8 эВ. Эта величина может быть использована в качестве характерного значения для кинетической энергии сталкивающихся частиц, которая разделяет области преимущественного образования молекулярного или атомного иона. Возможность образования электронно-возбужденных атомных частиц смещает эту границу в область более высоких энергий.

На рис. 19 приведено распределение по энергии для электронов, освобождающихся в результате процесса $U + O_2 \rightarrow UO_2^+ + e$ при невысоких энергиях столкновения ²⁴². Нулевая энергия электронов соответствует запирающему потенциалу около 2 В. Тем самым спектр электронов состоит из трех пиков, отвечающих разным колебательным состояниям иона UO_2^+ , расстояние между которыми составляет 0,08 эВ ²⁴³. Как видно, в результате рассматриваемого процесса освобождаются в основном медленные электроны, энергия которых мала по сравнению с дефектом реакции 4,1 эВ. Отсюда следует, что молекулярный ион образуется в возбужденном состоянии.

Более трудным является пучковый метод измерения сечения ассоциативной ионизации, протекающий с участием возбужденных частиц. В этом случае используется тот факт, что столкновение невозбужденных частиц не приводит к ионизации. Пучок атомов содержит часть атомов в возбужденном состоянии, причем только они определяют ионизацию. Такой подход дает возможность определить относительные сечения — зависимость сечения от скорости столкновения, вероятность протекания реакции по заданному каналу. Определение абсолютных измерений в таком подходе представляет большие трудности и приводит обычно к значительной ошибке.

Пучковый метод измерения сечений ассоциативной ионизации, протекающей с участием возбужденных атомов, широко используется при исследовании процессов с метастабильными атомами инертного газа (см. гл. 2). На рис. 20 в качестве примера такого типа представлена зави-

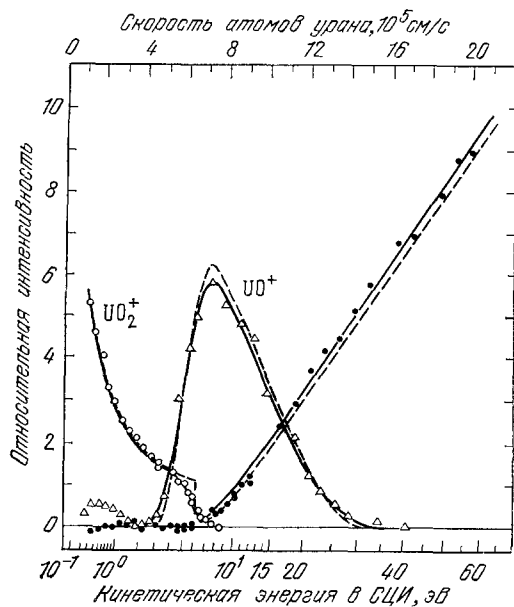
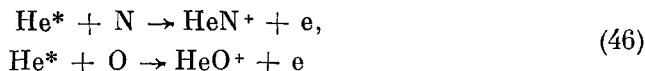


Рис. 18. Распределение по сортам ионов при столкновении атома урана с молекулой кислорода в зависимости от относительной энергии столкновения.

симось сечений процессов



от энергии столкновения. Атом гелия находится в метастабильном состоянии и образуется путем перезарядки ионов гелия на соответствующих мишенях.

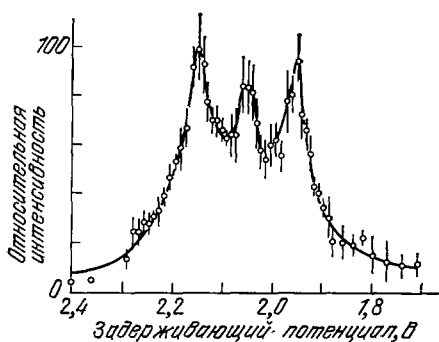


Рис. 19. Спектр электронов, освобождающихся при ассоциативной ионизации $\text{U} + \text{O}_2 \rightarrow \text{UO}_2^+ + e$.

На рисунке указан задерживающий потенциал, позволяющий снять распределение электронов по энергиям.

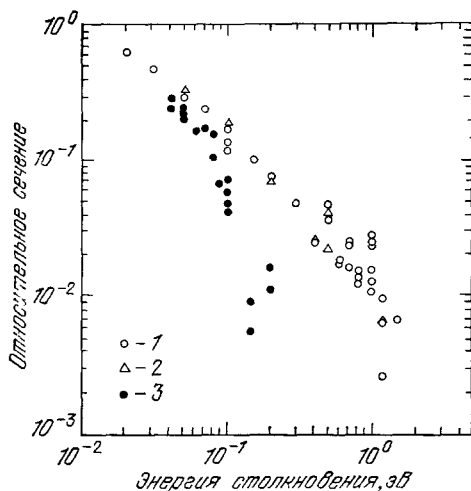


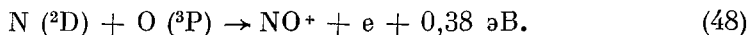
Рис. 20. Сечение ассоциативной ионизации при столкновении метастабильного атома гелия с атомом азота и кислорода 244 .

1 — $\text{He}^* + \text{N} \rightarrow \text{HeN}^+ + e$, атомы азота в пучке образуются при перезарядке N^+ в криптоне; 2 — тот же процесс, но атомы азота получают при перезарядке N^+ на атомах ксенона; 3 — $\text{He}^* + \text{O} \rightarrow \text{HeO}^+ + e$.

Подобный метод может быть использован и при исследовании процессов с другими метастабильными атомами. Например, в случае процесса



экспериментальные исследования 245 показывают, что он наиболее эффективно протекает, когда атом азота находится в ^2D -состоянии, а атом кислорода — в основном ^3P -состоянии. В пучках этих атомов, созданных перезарядкой ионов на произвольных мишенях, определенная часть атомов находится в указанных состояниях. Это позволяет исследовать характеристики рассматриваемого процесса, который более конкретно имеет вид



На рис. 21 представлена зависимость сечения данного процесса от энергии столкновения 245 .

В настоящее время развиваются методы возбуждения атомов в пучках с помощью перестраиваемого лазера. Это открывает новые возможности

исследования пучковых методик для измерения сечений ассоциативной ионизации, когда эти процессы происходят с участием резонансно-воз-

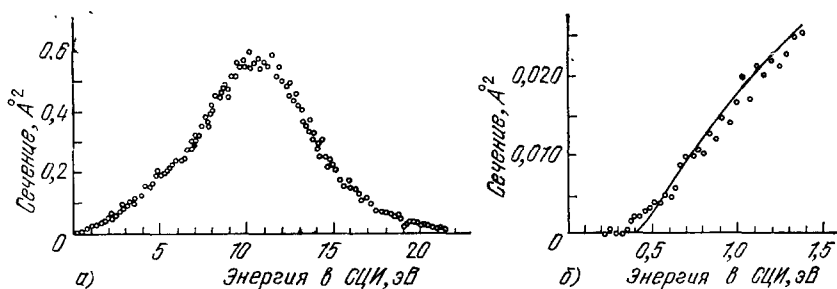


Рис. 21. Сечение процесса.

а) $N(^2D) + O(^3P) \rightarrow NO + e$; б) пороговый закон сечения. Сплошная кривая — формула (36).

бужденных атомов. Такие измерения, в частности, выполнены в случае процесса $2Na(3^2P) \rightarrow Na_2^+ + e^{212}$ и можно ожидать в дальнейшем развития этого направления (см. ⁷).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в последние годы мы получили детальную и принципиально новую информацию о процессах ионизации при тепловых энергиях столкновения атомов. Интересно, что достижения в этой области стимулировались в основном не прикладными исследованиями, а развитием современной экспериментальной техники, которая удачно подходила для решения таких задач. Получение экспериментальных результатов способствовало появлению моделей процессов и развитию теоретических представлений о них. В настоящее время экспериментальная база изучения данных процессов включает в себя спектроскопические исследования распадающейся плазмы, пучковые методы исследования столкновения частиц, пеннинговскую электронную спектроскопию, селективные методы создания возбужденных атомных частиц, в том числе и методами лазерной спектроскопии, масс-спектрометрические методы. Совершенствование этой экспериментальной техники, а также комплексное использование разных подходов приведет к дальнейшему прогрессу в этой области.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Kruithof A. A., Penning F. M. — Physica, 1937, v. 4, p. 430.
2. Kruithof A. A., Druyvestein M. J. — Ibid., p. 450.
3. Карлов Н. В. и др. — УФН, 1979, т. 127, с. 593.
4. Летохов В. С. — Ibid., с. 735.
5. Курьянов С. Е., Кабанов С. П. — В кн. Химия плазмы. — М.: Атомиздат, 1976. — Т. 3, с. 189.
6. Леонас В. Б., Калинин А. П. — УФН, 1977, т. 121, с. 561.
7. Леонас В. Б. — УФН, 1979, т. 127, с. 319.
8. Девдариани А. З., Ключарев А. Н., Толмачев Ю. А. — В кн. Физика электронных и атомных столкновений. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1978. — с. 182.
9. Зембеков А. А. и др. — В кн. Химия плазмы. — М.: Атомиздат, 1979. — Т. 6, с. 3.
10. Смирнов Б. М. — УФН, 1980, т. 131, с. 577.
11. Katzung K. K. — J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3771.

12. Смирнов Б. М., Фирсов О. Б.— Письма ЖЭТФ, 1965, т. 2, с. 478.
13. Watanabe T., Katzuura K. K.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 800.
14. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме.— М.: Атомиздат, 1968.
15. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме.— М.: Атомиздат, 1974.
16. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
17. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа.— М.: Наука, 1972.
18. Schiff B., Pekeris C. L.— Phys. Rev. Ser. A, 1964, v. 134, p. 638.
19. Rustgi O.— J. Opt. Soc. Amer., 1964, v. 54, p. 464.
20. Rustgi O., Fisher E. J., Tuller C. H.— Ibid., p. 745.
21. Mohler F. L.— Nat. Bur. Stand. Circ. Tech. Note, 1932, p. 131.
22. Kramers H. A.— Phil. Mag., 1923, v. 46, p. 836.
23. Sigiura Y.— J. Phys. et Radium., 1927, t. 8, p. 113.
24. Gaunt J. A.— Phil. Trans. Ser. A, 1930, v. 229, p. 163.
25. Menzel D. H., Pekeris C. L.— Mon. Not. RAS, 1935, v. 96, p. 77.
26. Дитчберн Р., Олик У.— В кн. Атомные и молекулярные процессы. Под ред. Д. Бейтса.— М.: Мир, 1964.— С. 76.
27. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика.— М.: Физматгиз, 1958.
28. Бродский В. Б., Ворончев А. Т., Татаринцов М. А.— ЖТФ, 1970, т. 40, с. 1116.
29. Kubota S., Davies C., King T. A.— Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 11, p. 1200.
30. Kubota S., Davies C., King T. A.— J. Phys. Ser. B., 1975, v. 8, p. 1220.
31. Nayfeh M. H., Chen C. H., Payne M. G.— Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 14, p. 1739.
32. Kono A., Hattori S.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 68, p. 347.
33. Watanabe T., Katzuura K.— J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 800.
34. Biondi M. A.— Phys. Rev., 1951, v. 83, p. 653.
35. Biondi M. A.— Ibid., 1952, v. 88, p. 660.
36. Phelps A. V., Molnar J. P.— Ibid., 1953, v. 89, p. 1202.
37. Sholette W. P., Muschlitz E. E.— J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 3368.
38. Schmeltekopf A. L., Fehsenfeld F. C.— Ibid., 1970, v. 53, p. 3173.
39. Bolden R. C. et al.— J. Phys. Ser. B, 1970, v. 3, p. 45.
40. Ueno T., Hatano Y.— Chem. Phys. Lett., 1976, v. 40, p. 283.
41. Yokoyama A. et al.— Chem. Phys., 1980, v. 45, p. 439.
42. Yokoyama A. et al.— In: Proc. of the 11th Intern. Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions.— Kyoto, 1979.— P. 882.
43. Howard J. S. et al.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 321.
44. Neynaber R. H., Magnuson G. D., Layton J. K.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 5128.
45. Беляев В. А., Брежнев Б. Г., Ерастов Е. М.— ЖЭТФ, 1967, т. 52, с. 1170.
46. Neynaber R. H., Magnuson G. D.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 5239.
47. Benton E. E. et al.— Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 206.
48. Jesse W. P., Sadauskis J.— Ibid., 1955, v. 100, p. 1755.
49. Colegrove F., Franken P. A.— Ibid., 1960, v. 119, p. 680.
50. Mac Lennan D. A.— ibid., 1966, v. 148, p. 218.
51. Johnes C. R., Roberston W. W.— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 4240.
52. Bolden R. C. et al.— J. Phys. Ser. B, 1970, v. 3, p. 61.
53. Schmeltekopf A. L., Fehsenfeld F. C.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3173.
54. Sinda T., Pesnelle A.— In: Proc. of the 7th Intern. Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions.— Amsterdam, 1971.— P. 1107.
55. Howard J. S. et al.— Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 321.
56. Riola J. P. et al.— J. Phys. Ser. B, 1974, v. 7, p. 376.
57. Arrathoon R.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1187.
58. Lindinger W., Schmeltekopf A. L., Fehsenfeld F. C.— Ibid., 1974, v. 61, p. 2890.
59. Pesnelle A., Watel G., Manus C.— Ibid., 1975, v. 62, p. 3590.
60. Lee F. W., Collins C. B.— Ibid., 1976, v. 65, p. 5189.
61. Collins C. B., Lee F. W.— Ibid., 1979, v. 70, p. 1275.
62. Veatch G. E., Oskam H. J.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 8, p. 389.
63. Mark T. D., Oskam H. J.— Ibid., 1971, v. 14, p. 1445.
64. Johnson C. E., Tipton C. A., Robinson H. G.— J. Phys. Ser. B, 1978, v. 11, p. 927.

65. Бочкова О. П., Чернышева Н. В., Толмачев Ю. А.— *Опт. и спектр.* 1972, т. 33, с. 623.
66. Myers G., Cunningham A. J.— *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 67, p. 3362.
67. Cher M., Hollingsworth C. S.— *Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 4942.
68. Howard J. S. et al.— *J. Phys. Ser. B*, 1973, v. 6, p. L109.
69. Shaw M. J. et al.— *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 8, p. 148.
70. Хотоп Н., Niehaus A.— *Zs. Phys.*, 1968, Bd. 215, S. 395.
71. Tang S. Y., Marcus A. B., Muschlitz E. E.— *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, p. 566.
72. West W. P. et al.— *Ibid.*, 1975, v. 63, p. 1237.
73. Cermak V. Coll.— *Czech. Chem. Com.*, 1971, v. 36, p. 948.
74. Risebery L. A., Parks W. F., Schearer L. D.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1973, v. 8, p. 1962.
75. Shollette W. P., Muschlitz E. E.— *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, p. 1962.
76. Johnson C. E., Tipton C. A., Robinson H. G.— *J. Phys. Ser. B*, 1978, v. 11, p. 927.
77. Толмачев Ю. А., Фогель Д.— *Опт. и спектр.*, 1980, т. 48, с. 818.
78. Brom J. M., Kolts J. H., Setser D. W.— *Chem. Phys. Lett.*, 1978, v. 55, p. 44.
79. Collins G. J.— *J. Appl. Phys.*, 1972, v. 44, p. 4633.
80. Fahey D. W., Parks W. F., Schearer L. D.— *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 2310.
81. Dunning F. B., Smith A. C. H.— *J. Phys. Ser. B*, 1970, v. 3, p. L60.
82. Хотоп Н., Niehaus A., Schmeltekopf A. L.— *Zs. Phys.*, 1969, Bd. 229, S. 1.
83. Woodard M. R. et al.— *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 69, p. 2978.
84. Cermak V.— *J. Electron Spectrosc.*, 1976, v. 9, p. 419.
85. Howard J. S. et al.— *J. Phys. Ser. B*, 1973, v. 6, p. L109.
86. Cohen J. S., Lane N. F.— *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 66, p. 580.
87. Chen C. H., Haberland H., Lee Y. T.— *Ibid.*, 1974, v. 61, p. 3095.
88. Pesnelle A., Watel G., Manus C.— *Ibid.*, 1975, v. 62, p. 3590.
89. Illenberger E., Niehaus A.— *Zs. Phys. Kl. B*, 1975, Bd. 20, S. 33.
90. Бочкова О. П., Толмачев Ю. А.— *Опт. и спектр.* 1972, т. 33, с. 183.
91. Lorenzen J. et al.— *Zs. Phys.*, 1980, Bd. 297, p. 19.
92. Bell K. L., Dalgarno A., Kingston A. E.— *J. Phys. Ser. B*, 1968, v. 1, p. 18.
93. Johnes C. R., Robertson W. W.— *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 59, p. 4240.
94. Ferguson E. E.— *Phys. Rev.*, 1962, v. 128, p. 210.
95. Bates D. R., Bell K. L., Kingston A. E.— *Proc. Phys. Soc.*, 1967, v. 91, p. 288.
96. Miller W. H.— *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 3563.
97. Смирнов Б. М.— *ЖЭТФ*, 1971, т. 60, с. 66.
98. Далидчик Ф. Н.— *ЖЭТФ*, 1975, т. 68, с. 908.
99. Michä D. A., Nakamura H.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1975, v. 11, p. 1988.
100. Wang Z. F. et al.— *J. Chem. Phys.*, 1976, v. 65, p. 1250.
101. Калинин А. П., Леонас В. Б.— *Письма ЖЭТФ*, 1975, т. 21, с. 715.
102. Moseley J. T. et al.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1972, v. 6, p. 1025.
103. Peterson J. R., Lorentz D. C., Moseley J. T.— In: *Proc. of the 7th Intern. Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions.*— Amsterdam, 1971.— P. 1089.
104. Tang S. Y., Muschlitz E. E.— *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1970, v. 15, p. 425.
105. Tang S. Y., Muschlitz E. E.— *Цит. в* ¹⁰³ сб.— P. 1109.
106. Tang S. Y., Marcus A. B., Muschlitz E. E.— *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, p. 566.
107. Olson R. E.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1972, v. 6, p. 1031.
108. Bell K. L.— *J. Phys. Ser. B*, 1970, v. 3, p. 1308.
109. Matsuzawa M., Katzuura K.— *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 3001.
110. Miller W. H., Schaefer H. F.— *Ibid.*, 1970, v. 53, p. 1421.
111. Michä D. A. et al.— *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 8, p. 587.
112. Fujii H., Nakamura H., Mori M.— *J. Phys. Soc. Japan*, 1970, v. 29, p. 1030.
113. Miller W. H., Slocomb C. A., Schaefer H. F.— *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 56, p. 1347.
114. Garrison B. J., Miller W. H., Schaefer H. F.— *Ibid.*, 1973, v. 59, p. 3193.
115. Андреев Е. А., Смирнов Б. М.— *Опт. и спектр.*, 1978, т. 45, с. 226.
116. Niehaus A.— *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1973, Bd. 77, S. 632.
117. Cher M., Hollingsworth C. S.— *J. Chem.*, 1969, v. 50, p. 4942.

118. Bogdanova I. P., Marusin V. D.— In: Proc. of the 8th Intern. Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions.— Belgrade, 1973.— P. 868.
119. Drukarev G. F., Ob'edkov V. D., Janev R. K.— Phys. Lett. Ser. A, 1972, v. 42, p. 243.
120. Phelps A. V., Molnar J. P.— Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 1202.
121. Пахомов П. Л., Фурголь И. Я.— ДАН СССР, 1964, т. 159, с. 57.
122. Johnson A. W., Gerardo J. B.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 7, p. 925.
123. Wells W. E. et al.— Ibid., 1973, v. 8, p. 381.
124. Deloche R. et al.— Ibid., 1976, v. 16, p. 1140.
125. Jardino M., Lambert F., Deloche R.— C.R.Ac. Sci., 1974, t. 278, p. 1087.
126. Castell F. R., Biondi M. A.— Bull. Amer. Phys. Soc., 1975, v. 20, p. 251.
127. Pitchford L. C., Taylor K. N., Collins C. B.— J. Phys. Ser. B, 1975, v. 8, p. 142.
128. Myers G., Cunningham A. J.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 247.
129. Garrison B. J., Miller W. H., Schaefer H. F.— Ibid., 1973, v. 59, p. 3193.
130. Dalgarno A.— Adv. Chem. Phys., 1967, v. 12, p. 143.
131. Hurt W. B.— J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2713.
132. Фурголь И. Я., Григорашенко О. Н., Мышкис Д. А.— ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 423.
133. Neynaber R. H., Tang S. Y.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 3608.
134. Neynaber R. H., Magnuson G. D.— Ibid., 1977, v. 67, p. 430.
135. Neynaber R. H., Magnuson G. D., Tang S. Y.— Ibid., 1978, v. 68, p. 5112.
136. Neynaber R. H., Tang S. Y.— Ibid., 1979, v. 71, p. 3608.
137. Cermak V.— Ibid., 1966, v. 44, p. 3774, 3781.
138. Cermak V., Herman Z.— Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 359.
139. Cermak V.— Coll. Czech. Chem. Comm., 1968, v. 33, p. 2739.
140. Hotoř H., Niehaus A.— Zs. Phys., 1968, Bd. 215, S. 395.
141. Herman Z., Cermak V.— Coll. Czech. Chem. Comm., 1968, v. 38, p. 468.
142. Hotoř H., Niehaus A.— Zs. Phys., 1969, Bd. 228, S. 68.
143. Cermak V.— Chem. Phys. Lett., 1970, v. 4, p. 515.
144. Cermak V.— Coll. Czech. Chem. Comm., 1971, v. 36, p. 948.
145. Hotoř H. et al.— Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 493.
146. Hotoř H., Niehaus A.— Ibid., 1971, v. 10, p. 497.
147. Brion C. E., McDowell C. A., Stewart W. B.— Ibid., 1972, v. 13, p. 79.
148. Niehaus A.— Ber. Bunsenges phys. Chem., 1973, Bd. 77, S. 632.
149. Ebbing T., Niehaus A.— Zs. Phys., 1974, Bd. 270, S. 43.
150. Leu M., Siska P. M.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 2179.
151. Cermak V.— J. Electr. Spectr. and Relat. Phenomena, 1976, v. 8, p. 325.
152. Cermak V., Spirko V., Yench A. J.— Ibid., p. 339.
153. Kramer H. L., Herce J. A., Muschlitz E. E.— J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4166.
154. Herce J. A., Foster K. O., Muschlitz E. E.— Bull. Am. Phys. Soc., 1968, v. 13, p. 206.
155. Куприянов С. Е.— Хим. выс. энергий, 1972, т. 6, с. 107.
156. Preston R. K., Cohen J. S.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1589.
157. Куприянов С. Е.— ЖЭТФ, 1965, т. 48, с. 467.
158. Куприянов С. Е.— Хим. выс. энергий, 1968, т. 2, с. 102.
159. Renton J. R., Muschlitz E. E.— J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 5083.
160. Куприянов С. Е., Вербовская Г. В.— Хим. выс. энергий, 1972, т. 7, с. 102.
161. Sanders R. A., Muschlitz E. E.— Intern. J. Mass. Spectr. and Ion Phys., 1977, v. 23, p. 99.
162. Cermak V.— J. Electron. Spectr. and Relat. Phenomena, 1976, v. 9, p. 419.
163. Powers T. R., Cross R. J.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 626.
164. Злупко В. Н., Савин Л. С., Синицкий О. Н.— В кн.— Тезисы 7-й Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений.— Петрозаводск, 1978.— Т. 2, с. 19.
165. Бочкова О. П., Чернышева Н. В.— Опт. и спектр., 1970, т. 28, с. 35.
166. Бочкова О. П., Чернышева Н. В., Толмачев Ю. А.— Ibid., 1972, т. 33, с. 623.
167. Девдарани А. З.— Ibid., 1977, т. 42, с. 230.
168. Hurt W. B., Crable W. C.— J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 734.
169. Arrathoon R., Littlewood I. M., Webb C. E.— Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, p. 1168.

170. Hotop H.—Radiation Res., 1974, v. 59, p. 379.
171. Gerard K., Hotop H.—Chem. Phys. Lett., 1976, v. 43, p. 175.
172. Cermak V., Yench A. J.—J. Electr. Spectr. and Relat. Phenomena, 1976, v. 8, p. 109.
173. Mohler F., Boeckner C.—J. Res. Nat. Bur. Stand. Ser. A, 1930, v. 5, p. 399.
174. Hornbeck J. A., Molnar J. P.—Phys. Rev., 1951, v. 84, p. 621.
175. Shuler C. F. K. E., Tenn J. B. Ionization in High Temperature Gases.—N.Y.: Academic Press., 1963.
176. Green J. A., Sugden T. M.—In: Proc. of the 9th Intern. Symposium on Combustion —N.Y.: Academic Press, 1963.—P. 607.
177. Fontijn A., Miller W. H., Hogan I. M.—In: Proc. of the 10th Intern. Symposium on Combustion.—Pittsburg, 1965.—P. 545.
178. Lawton I., Yeinberg F.—Proc. Roy. Soc., 1964, v. 227, p. 468.
179. Peeters I., van Tiggelen A.—In: Proc. of the 12th Symposium on Combustion.—Pittsburg, 1969.—P. 969.
180. MacGregor M., Berry S. R.—J. Phys. Ser. B, 1973, v. 6, p. 181.
181. Lin S. C., Neal R. A., Fyfe W. I.—Phys. Fluids, 1962, v. 5, p. 1633.
182. Lin S. C., Teare J. D.—Ibid., 1963, v. 6, p. 355.
183. Подлубный Л. И.—ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 918.
184. Thompson W. P.—Bull. Am. Phys. Soc., 1965, v. 10, p. 727.
185. Young R. A., John G. S.—J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4156.
186. Frohn A., De Boer P. L. T.—J. Am. Inst. Aeronaut. and Astronaut, 1967, v. 5, p. 261.
187. Ringer G., Gentry W. R.—J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1902.
188. Лозанский Э. Д., Фирсов О. Б.—ЖЭТФ, 1969, т. 56, с. 670.
189. Лозанский Э. Д., Фирсов О. Б. Теория искры.—М.: Атомиздат, 1975.
190. Kelihier P. J. et al.—Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 11, p. 1279.
191. Hornbeck J. A.—Ibid., 1951, v. 84, p. 1072.
192. Pahl M.—Zs. Naturforsch., 1959, Bd. 14a, S. 239; 1963, Bd. 18a, S. 1276.
193. Fuchs R., Kaul W.—Ibid., 1960, Bd. 15a, S. 108.
194. Kaul W., Fuchs R.—Ibid., S. 326.
195. Kaul W., Taubert R.—Ibid., 1962, Bd. 17a, S. 88.
196. Dahler J. S. e.a.—J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 3332.
197. Kaul W.—In: Proc. of the 6th Intern. Conference on Ionization Phenomena in Gases.—Paris, 1963,—V. 1, p. 169.
198. Munson M. S. B., Franklin J. L., Field F. H.—J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1542.
199. Kaul W., Seyfried P., Taubert R.—Zs. Naturforsch., 1963, Bd. 18a, S. 432, 884.
200. Lampe F. W., Hess G. G.—J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 2952.
201. Harris L. P.—J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 1543.
202. Lee Y., Mahan B. H.—J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2893.
203. Becker P. M., Lampe F. W.—Ibid., p. 3857.
204. Huffman R. E., Katayama D. H.—Ibid., 1966, v. 45, p. 138.
205. Williams R. A., Naiditch S.—Ibid., 1967, v. 47, p. 343.
206. DeCorpo J. J., Lampe F. W.—Ibid., 1969, v. 51, p. 943.
207. Holcombe N. T., Lampe F. W.—Ibid., 1972, v. 57, p. 449.
208. Clark I. D., Masson A. J., Wayne R. P.—Molec. Phys., 1972, v. 23, p. 995.
209. Morgner H., Niehaus A.—In: Proc. of the 9th Intern. Conference on Physics of Electron and Atomic Collisions.—Seattle, 1975.—P. 1073.
210. Von Hellfeld A., Caddick J., Weiner J.—Phys. Rev. Lett., 1978, v. 40, p. 1369.
211. Berman G. H., Leventhal J. J.—Ibid., 1978, v. 41, p. 1227.
212. DeJong A., van der Valk F.—J. Phys. Ser. B, 1979, v. 12, p. L561.
213. Ключарев А. И., Сепман В. Ю., Вуйнович В.—Опт. и спектр.,—1977, т. 42, с. 558.
214. Klucharev A., Serman V., Vujnović V.—J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 715.
215. Бородин В. М., Ключарев А. И., Сепман В. Ю.—Опт. и спектр., 1975, т. 39, с. 407.
216. Добролеж Б. В., Ключарев А. И., Сепман В. Ю.—Ibid., 1975, т. 38, с. 1090.
217. Antonov E. E. et al.—In: Proc. of the 12th Intern. Conference on Phenomena in Ionized Gases.—Eindhoven, 1975.—P. 33.
218. Корчевой Ю. П.—ЖЭТФ, 1978, т. 75, с. 1231.

- 219. Tan K. L., von Engel A.— J. Phys. Ser. D, 1968, v. 1, p. 258.
- 220. Teter M. P., Niles F. E., Robertson W. W.— J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 3018.
- 221. Wellenstein H. F., Robertson W. W.— Ibid., 1972, v. 56, p. 1072.
- 222. Delforge J.— Appl. Math. Comp., 1976, v. 2, p. 311.
- 223. Dubreuil B., Catherinot A.— Phys. Rev. Ser. A, 1980, v. 21, p. 188.
- 224. Stevefelt J.— Ibid., 1973, v. 8, p. 2507.
- 225. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов.— М.: ИЛ, 1960.
- 226. Mentall J. E., Guyon P. M.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3845.
- 227. Девдариани А. З. и др.— Письма ЖТФ, 1978, т. 4, с. 1013.
- 228. Ключарев А. Н., Лазаренко А. В., Шеварев В. А.— Опт. и спектр., 1979, т. 46, с. 1157.
- 229. Ключарев А. Н., Лазаренко А. В.— Ibid., 1980, т. 48, с. 412.
- 230. Klucharev A. N., Lazarenko A. V., Vujnovič V.— J. Phys. Ser. B, 1980, v. 13, p. 1143.
- 231. Janev R. K., Michajlov A. A.— Phys. Rev. Ser. A, 1980, v. 21, p. 819.
- 232. Думан Е. Л., Шмагов И. П.— ЖЭТФ, 1980, т. 78, с. 2116.
- 233. Gress M. E. et al.— J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 4242.
- 234. Fite W. L., Irving P.— Ibid., 1972, v. 56, p. 4227.
- 235. Zavitsanos P. D.— Ibid., 1973, v. 59, p. 2162.
- 236. Cohen R. B., Young C. E., Wexler S.— Chem. Phys. Lett., 1972, v. 19, p. 99.
- 237. Fite W. L., Lo H. H., Irving P.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 1236.
- 238. Lo H. H., Fite W. L.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 29, p. 39.
- 239. Young C. E. et al.— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 306.
- 240. Young C. E. et al.— Ibid., 1976, v. 65, p. 2562.
- 241. Patterson T. A., Siegel M. W., Fite W. L.— Ibid., 1978, v. 69, p. 2163.
- 242. Vasu P., Lo H. H., Fite W. L.— Chem. Phys. Lett., 1978, v. 54, p. 89.
- 243. Green D. W., Gabelnick S. D., Reed A. T.— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1697.
- 244. Neynaber R. H., Magnuson G. D.— Ibid., p. 2840.
- 245. Ringer G., Gentry W. R.— Ibid., 1979, v. 71, p. 1902.