

# УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.186.3

## СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОНОВ ПРИ МЕДЛЕННЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ И АТОМОВ

Ю. Ф. Быдин, Ю. Н. Демков

### СОДЕРЖАНИЕ

Введение . . . . .	377
1. Основные этапы развития эксперимента и теории . . . . .	379
а) Сечения (379). б) Распределение вылетающих электронов по энергии (379)	
2. Экспериментальная методика . . . . .	380
а) Получение пучка частиц-«снарядов» (380). б) Исследование энергетических распределений (381).	
3. Основные теоретические представления . . . . .	385
а) Столкновение отрицательного иона с атомом (простейшее приближение) (387). 1) Эффективное сечение (387); 2) Спектр вылетающих электронов (389). б) Дальнейшее развитие и уточнение теории (390).	
4. Сравнение теорий и эксперимента . . . . .	395
5. Автоионизационные состояния и их возбуждение — моноэнергетические группы электронов . . . . .	399
6. Изотопический эффект . . . . .	406
Заключение . . . . .	409
Цитированная литература . . . . .	411

### ВВЕДЕНИЕ

Значение процессов, происходящих при медленных столкновениях атомов и ионов, и их общие характерные свойства обсуждались недавно в УФН Е. Е. Никитиным и Б. М. Смирновым<sup>1</sup>.

Здесь мы рассмотрим такие столкновения, которые сопровождаются отрывом электрона от отрицательного иона или атома. При этом изменяется зарядовое состояние атомных частиц и возникают свободные электроны, что особенно важно при рассмотрении поведения плазмы во внешних постоянных и переменных электромагнитных полях и исследования ее проводимости и т. п., а также в сугубо неравновесных условиях (ударные трубы, торможение быстро движущихся тел в верхних слоях атмосферы), когда плазма далека от равновесия и необходимо знать параметры элементарных процессов. В отличие от электронных столкновений при столкновениях невозбужденных атомов ионизация начинается лишь тогда, когда кинетическая энергия сталкивающихся частиц в несколько раз — а иногда и во много раз — превосходит энергию ионизации отдельного атома. При быстром неравновесном нагреве тогда возникает проблема «первого электрона», который, далее, разгоняясь внешним полем, начинает рабо-

<sup>1</sup> УФН, т. 137, вып. 3

тать как своеобразная «кувалда» и вызывает лавинную ионизацию и термализацию плазмы \*).

Электроны, вылетающие при медленных столкновениях атомов, имеют обычно энергию порядка 1 эВ, а иногда и нескольких электрон-вольт, т. е. двигаются гораздо быстрее атомов. Тем самым возникает эффективный механизм обмена кинетической энергии между атомами и электронами с энергией ниже порога возбуждения атомов. Обычное упругое рассеяние — единственный парный процесс в этой области энергий — требует для такого обмена многих тысяч столкновений.

Все эти обстоятельства делают весьма актуальным изучение спектров энергии электронов, вылетающих при столкновении атомов. Такое изучение, как теоретическое, так и экспериментальное, начало развиваться лишь в середине шестидесятых годов и потребовало разработки новых методов расчета и измерений.

С теоретической точки зрения любые процессы, когда до или после столкновения имеются три или более частиц ( $2 \rightarrow 3$ ,  $3 \rightarrow 2$ ) являются качественно более сложными, чем обычные ( $2 \rightarrow 2$ ) процессы, и здесь очень важно найти приближение, которое позволило бы упростить рассмотрение, выделить группу явлений, которые были бы важны для приложений и доступны для экспериментального исследования, а с другой стороны, подавались бы сравнительно простой теоретической трактовке. К такой области относятся столкновения, сопровождающиеся отрывом медленного электрона, когда его длина волны  $\lambda$  заметно больше размера  $R_0$  сталкивающейся системы атомов или ионов — квазимолекулы. Это условие позволяет построить сравнительно простые и общие методы расчета, асимптотически точные при стремлении параметра  $\lambda/R_0$  к бесконечности.

Такая теория особенно хорошо применима к медленным столкновениям с участием отрицательных ионов, поскольку энергия электронного сродства во всех случаях в несколько раз меньше энергии, требуемой для отрыва второго и последующих электронов. Это приводит к тому, что одноэлектронное приближение оказывается хорошо применимым. Кроме того, после удаления электрона остается нейтральный атом. Между ним и другим атомом отсутствует дальнедействующее кулоновское взаимодействие, и это дополнительно упрощает теорию, позволяя использовать для описания вылетающих электронов, например, такое простое приближение, как приближение потенциалов нулевого радиуса.

В то же время и теория и эксперимент показывают, что среди всех актов отрыва электрона выход электронов с низкой энергией либо преобладает, либо, в крайнем случае, сравним с выходом электронов с энергией в несколько электрон-вольт. Последние обычно связаны с автоионизацией уже разлетевшихся атомных частиц. Спектр этой группы электронов обычно имеет сложную структуру, не может быть получен теоретически в общем виде и существенно зависит как от индивидуальных характеристик сталкивающихся частиц (энергии и ширины максимумов), так и от свойств образующегося при столкновении комплекса (интенсивность максимумов).

С экспериментальной точки зрения процесс отрыва электронов легче всего наблюдать, собирая по возможности все электроны, образовавшиеся при столкновении, т. е. измеряя сечение  $\sigma^-$  и его зависимость от энергии. Следующий этап — анализ энергии вылетевших электронов — был начат в работах одного из авторов данного обзора <sup>2,3</sup> и в настоящее время быстро

\*) После подготовки данной статьи к печати появился обзор Смирнова <sup>96</sup>, в котором рассмотрены процессы пеннинговской ионизации при тепловых столкновениях возбужденных атомов. В нашем обзоре рассматриваются более высокие энергии, когда отрыв электрона происходит за счет кинетической энергии относительного движения атомов.

развивается. Результаты измерений находятся в удовлетворительном согласии с теорией, начальный вариант которой был предложен несколько раньше. Дальнейшее развитие теории и эксперимента подтвердило основные предположения, и в настоящее время общая картина процесса отрыва электрона может считаться твердо установленной.

## 1. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И ТЕОРИИ

### а) Сечения

Впервые сечение отрыва электрона при столкновении отрицательных ионов галоидов с атомами инертных газов было измерено Дукельским и Зандбергом<sup>4</sup> в интервале от  $10^2$  до  $10^3$  эВ. Сечения отрыва изучались также Хастедом<sup>5,6</sup> с точки зрения выполнения адиабатического критерия Мессии. Первые расчеты были выполнены Сидой<sup>7</sup> в борновском приближении, применимость которого для медленных столкновений необоснованна.

В работах Зандберг, Быдина и Дукельского<sup>4,8</sup> на основании экспериментов по отрыву электрона при столкновении галоидных ионов с атомами инертных газов было введено важное для понимания механизма процесса представление о критическом расстоянии  $R = R_0$  между сталкивающимися частицами  $A^-$  и  $B$ . Если  $R > R_0$ , то система  $AB^-$  стабильна, если же  $R < R_0$ , то слабо связанный электрон «выталкивается» в сплошной спектр и быстро отрывается. Измерения Файта<sup>9</sup> для простейшей пары  $H^- + H$  в скрещенных пучках подтвердили представление о критическом расстоянии для этой системы и показали, что энергетический порог в этом случае отсутствует благодаря возможности ассоциативного отрыва ( $H^- + H \rightarrow H_2 + e$ ). Фирсов и Смирнов<sup>10</sup> предложили простую модель расчета  $R_0$ , использованную Быдиным<sup>11</sup> для истолкования опытов по отрыву электрона от отрицательных ионов щелочных металлов. Дальнейшие измерения сечений производились в работах ряда авторов (см. обзор Рисли<sup>12</sup>).

### б) Распределение вылетающих электронов по энергии

В 1964—1965 гг. Демков предложил теорию энергетического спектра медленных электронов, возникающих при столкновении отрицательного иона с атомом, основанную на приближении потенциалов нулевого радиуса<sup>13,14</sup>. В 1967 г. Быдин произвел первые измерения для ионов галоидов и инертных газов, подтвердившие основные выводы теории и, кроме того, открыл монохроматические группы электронов, связанные с распадом квазистационарных состояний отрицательных ионов (автоотрыв). Смирнов<sup>15</sup> также теоретически исследовал спектры электронов, рассматривая распад автоотрывного состояния квазимолекулы вблизи границы сплошного спектра. Для ионизации при столкновении нейтральных атомов измерение электронных спектров впервые произведено Берри<sup>16</sup>. Им же для случая  $Ag$  и  $Ne$  были обнаружены монохроматические группы электронов.

Теорию ионизации атомов при столкновениях удалось создать в работе Демкова и Комарова<sup>17</sup> лишь после того, как первоначальная теория для отрицательных ионов была обобщена на случай взаимодействия изолированного состояния квазимолекулы с произвольной системой параллельных не взаимодействующих термов<sup>18</sup>. Трудность здесь состояла в учете действующих кулоновских сил, действующих на улетающий электрон. Измерения Быдина и Огурцова<sup>19</sup> подтвердили основные выводы теории и позволили определить эмпирически основной параметр, входящий в теорию. Далее, конкретные расчеты ионизации производились в работах

Олсона<sup>20</sup>. Дальнейшие приложения теории потенциала нулевого радиуса имеются в работах Есаулова, Гайака<sup>21,22</sup>. В последнее время Девдариани<sup>23</sup>, Базылев и Жеваго<sup>24</sup> и Герценберг и Ойха<sup>25</sup> развивали теорию так, чтобы учесть динамические эффекты, приводящие к росту сечения с энергией, наблюдавшиеся в ряде экспериментов. За последнее время появился также ряд работ<sup>26,27</sup>, в которых исследуется взаимодействие между собой нестабильных состояний квазимолекулы — их псевдопересечения и т. п. При этом можно модифицировать соответствующие формулы для связанных состояний, включив в них комплексные значения энергии и ненулевую ширину — мнимую часть энергии  $\Gamma(R)$ . Это взаимодействие термов может приводить и, как показали экспериментальные исследования, приводит к заселению таких термов, которые при разлете частиц переходят в автоотрывные состояния (для отрицательных ионов)<sup>2,3</sup>, и автоионизационные состояния (для атомов)<sup>16</sup>.

В дальнейшем группы электронов, связанные с распадом автоотрывных состояний, исследовались в цикле работ Джиболла, Рисли и др. с высоким энергетическим разрешением (см. обзор<sup>28</sup>), и в итоге возникло новое направление исследований в столкновительной спектроскопии — исследование спектров электронов, отрывающихся от отрицательных ионов. После превращения стационарного состояния электронной оболочки квазимолекулы в квазистационарное дальнейшее развитие системы во времени сопровождается вылетом электронов. Таким образом, развитие системы во времени перестает быть «невидимым» — детали этого развития отражаются на форме электронного спектра, и мы можем «видеть» ширину терма  $\Gamma(R)$ , его взаимодействие с другими термами, различные интерференционные картины, которые могут приводить к осцилляциям в спектре, заселение автоотрывных и автоионизационных состояний и т. п. Именно поэтому исследование электронных спектров при медленных атомных столкновениях позволяет получить наиболее детальные сведения о развитии столкновения во времени, о форме нестабильных термов и их ширине, т. е. позволяет получить совершенно новую и недоступную для других методов исследования информацию.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Проведение экспериментального исследования включает в себя получение пучка частиц-снарядов (в рассматриваемом случае это отрицательные ионы либо нейтральные атомы) с необходимой энергией. Они вводятся в камеру столкновений, где вступают во взаимодействие с частицами газ-мишени, или скрещиваются с пучком этих частиц. При помощи электронного спектрометра производится исследование энергетических распределений электронов, эмиттируемых при столкновениях.

### а) Получение пучка частиц-снарядов

1) Для получения пучка отрицательных ионов пользовались несколькими видами ионных источников. Применялись газоразрядные источники хорошо известного типа, предложенного Ниром, с разрядом в парах щелочно-галогенидной соли (для получения отрицательных ионов галогенов)<sup>4,8</sup>. В ряде последних работ используются диоплазматроны<sup>29-36</sup>. Для получения некоторых видов ионов разряд осуществляют во вспомогательном — «буферном» газе, в который вводится рабочее вещество (например, щелочно-галогенная соль для получения отрицательных ионов галогенов,  $\text{CH}_4$  для получения ионов  $\text{C}^{-30}$ ). Начинают широко применяться и источники с поверхностной ионизацией (например, <sup>37,38</sup>).

Вышедшие из источника отрицательные ионы ускоряются до необходимой энергии (несколько десятков эВ — несколько тысяч эВ). Производится выделение исследуемых ионов при помощи масс-спектрометра (обычно применялся секторный магнитный масс-спектрометр<sup>3</sup>, <sup>30-36</sup> или же фильтр Вина<sup>45</sup>), а также проводится необходимая фокусировка ионного пучка.

2) Для получения пучка быстрых нейтральных атомов нашли применение следующие методы.

Перезарядка положительных ионов:



(стрелка относится к быстрой частице). В ряде случаев удобно пользоваться перезарядкой в «собственном газе», например



Отрыв электрона при столкновении отрицательного иона с тяжелой частицей, например



Фотоотрыв



(В работе<sup>39</sup> для получения быстрых атомов Н и D пучок отрицательных ионов Н<sup>-</sup>, D<sup>-</sup> скрещивался с лучом лазера.)

При использовании методов перезарядки или отрыва электрона для осуществления процесса нейтрализации на пути пучка располагается дополнительная камера столкновений. Далее, частицы первичного пучка, сохранившие заряд, отклоняются в сторону (обычно с помощью электростатической системы отклонения) и не попадают в последующие части прибора. Для контроля интенсивности первичного пучка при работе с ионами измеряют ток на цилиндр Фарадея на выходе камеры. В экспериментах с участием ускоренных нейтральных атомов контроль за изменением интенсивности их потока производится путем измерения тока электронов вторичной эмиссии с коллектора, расположенного на их пути, однако этот метод при работе с пучками разных энергий (например, при снятии «функций возбуждения») требует учета эффекта изменения коэффициента вторичной эмиссии с изменением энергии нейтральных частиц. Можно пользоваться также измерением тока вторичных частиц, образующихся при нейтрализации в реакциях (2.1) — (2.3) соответственно ионов и электронов. В работе<sup>40</sup> в качестве меры интенсивности потока нейтральных частиц принимали ток пучка первичных ионов A<sup>+</sup> и вводили поправку на изменение эффективного сечения процесса перезарядки (2.2) в зависимости от энергии частиц пучка.

## б) Исследование энергетических распределений

Для исследования энергетических распределений электронов применялся ряд видов электронных спектрометров. Вопросы электронной спектроскопии подробно освещены в ряде монографий, например<sup>41-44</sup>.

Как показали уже первые эксперименты<sup>2,3</sup> и было подтверждено в последующих исследованиях (например, <sup>35,45</sup>), энергетическое распределение электронов, эмитированных при столкновениях с участием отрицательных ионов\*), включает группу сравнительно медленных электронов

\*) Аналогичная картина имеет место и при столкновениях с участием нейтральных частиц.

с энергиями от 0 до нескольких эВ, а также моноэнергетические группы, которые, как было установлено, связаны с процессами автоотрыва (мы придерживаемся терминологии, принятой в русском переводе монографии Месси<sup>46</sup>) и автоионизации. Изучение каждой из этих частей распределения представляет самостоятельный интерес и требует применения несколько различающихся методик. В данном обзоре основное внимание будет уделено рассмотрению группы относительно медленных электронов, составляющих главную часть распределения. Для непосредственного исследования энергетических распределений нашли применение взаимно дополняющие друг друга методы — методика использования анализаторов с поперечным полем, интенсивно развивавшаяся рядом авторов в ходе параллельно проводившихся многочисленных исследований столкновений с участием положительных ионов, и, с другой стороны, метод задерживающего потенциала. В настоящее время начала развиваться времяпролетная методика исследования распределений.

Необходимо указать на ряд экспериментальных трудностей и на факторы, которые необходимо учитывать при исследовании энергетических распределений электронов, в особенности медленных, а также на меры предосторожности, которые принимаются для обеспечения корректности измерений.

1. Траектории электронов, в особенности медленных, подвержены влиянию магнитных полей (в частности, необходимо учитывать рассеянное магнитное поле в области измерений при применении магнитного масс-спектрометра для выделения нужных ионов). В связи с этим проводят тщательную экранировку или компенсацию рассеянных магнитных полей, а также рациональный выбор геометрических параметров анализатора с тем, чтобы ларморовский радиус наиболее медленных электронов был достаточно велик по сравнению с характерными параметрами их траектории. Методы, основанные на использовании магнитных полей, применявшиеся в ранних работах по анализу энергетических распределений электронов при атомных столкновениях<sup>18</sup>, не нашли развития в связи с трудностью локализации этих полей.

2. Траектории электронов подвержены влиянию контактных разностей потенциалов, если таковые возникают между деталями энергоанализатора.

3. Необходимо учесть возможное влияние поверхностных зарядов на деталях прибора.

4. На результаты может влиять эмиссия вторичных электронов с поверхностей под действием электронов и излучения, эмиттируемых при атомных столкновениях.

Для предотвращения вредного влияния эффектов, указанных в п. 3 и 4, на детали анализаторов и камеры столкновений наносят антиэмиссионное покрытие («золотая чернь», сажа и др.), которое также устраняет или уменьшает роль контактных разностей потенциалов. Направляющие электроды анализаторов изготавливают из сеток большой прозрачности, применяют дополнительные поля для удержания вторичных электронов. Для корректного определения положения моноэнергетических групп на энергетической шкале их сравнивают в ходе одного опыта с положением таких пиков, энергии которых хорошо известны из независимо проведенных экспериментов, основанных на другой методике.

5. Необходимо провести проверку степени изотропности распределения эмиттируемых электронов по углам вылета. С этой целью могут быть использованы результаты исследования энергетических распределений электронов, снятых под разными углами к пучку первичных частиц.

6. Если электрон испускается уже после столкновения, то необходимо учитывать влияние эффекта Доплера на величину энергии электрона, эмиттированного движущейся частицей, которая измеряется прибором. С этой целью в работах по исследованию энергетических распределений вводится поправка в соответствии с формулой<sup>47 \*</sup>)

$$E = E_n + \frac{m}{M} T + 2 \sqrt{\frac{m}{M} T E_n} \cos \theta.$$

В этой формуле  $E$  — энергия электрона относительно атома или иона, из которого он испускается,  $E_n$  — «наблюдаемая энергия»,  $T$  — энергия пучка,  $m/M$  — отношение масс электрона и частицы пучка,  $\theta$  — угол наблюдения, отсчитываемый от

\*) В работе<sup>48</sup> проведен анализ более сложного случая — прослежено влияние эффекта рассеяния частиц при атомных столкновениях на величины измеряемых прибором энергий электронов.

направления движения частиц пучка (рис. 1). В рассматриваемых случаях образуется автоионизационное состояние атома (автоотрывное состояние отрицательного иона), и эффект Доплера позволяет экспериментально определить, из какой частицы (сваряда или мишени) вылетел электрон.

7. В прецизионных измерениях проводится также учет возможного влияния объемного заряда частиц на измеряемые энергии электронов.

8. Необходимо учитывать зависимость «прозрачности» анализатора для электронов от их энергии.

В соответствии с задачами исследования находят определенный компромисс в осуществлении этих, в некоторой степени противоречивых требований, поскольку существуют ограничения в отношении чувствительно-

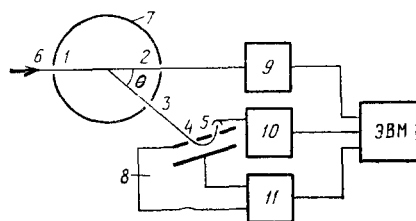


Рис. 1. Схема установки для исследования энергетических распределений электронов при столкновениях отрицательных ионов и атомов <sup>36</sup>.

1—2 — диафрагмы для прохождения ионного пучка, 3—5 — диафрагмы для прохождения электронов, 6 — направление движения ионов, 7 — камера с газом-мишенью, 8 — энергетический анализатор электронов (θ — угол наблюдения), 9 — система регистрации первичного пучка ионов, 10 — система регистрации проанализированных по энергии электронов, 11 — система развертки спектра энергий электронов.

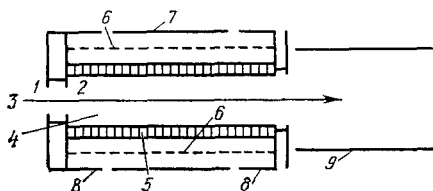


Рис. 2. Схема системы для анализа энергетических распределений электронов по методу задерживающего потенциала.

1, 2 — отверстия для прохождения ионного пучка (или пучка быстрых атомов), 3 — направление движения первичного пучка ионов или быстрых атомов, 4 — камера столкновений, 5 — диафрагмы для выделения электронов, движущихся перпендикулярно пучку, 6 — анализирующая сетка, 7 — цилиндрический коллектор проанализированных электронов, 8 — охранные электроды, 9 — цилиндр Фарадея.

сти применяемой аппаратуры, возможности получения достаточно интенсивных первичных токов при данной энергии столкновения и т. д. Для исследований применяются несколько методов.

В первых работах <sup>2,3</sup>, посвященных изучению энергетических распределений электронов, отрываемых при столкновениях отрицательных ионов с атомами, применялся метод задерживающего потенциала (анализ в продольном электрическом поле). При этом на пути анализируемых частиц создавался потенциальный барьер, преодолеть который могли только частицы с энергией, большей его высоты в энергетическом масштабе. Результатом измерений являлись «кривые задержки», отражавшие интегральное энергетическое распределение

$$\omega(E) = \int_E^{\infty} \rho(E') dE' \quad (2.5)$$

и допускавшие непосредственное сравнение с выводами теории. Метод задерживающего потенциала применялся в двух модификациях:

а) в том виде, в каком он использовался в работах по исследованию энергий электронов при фотоионизации газа с анализатором типа конденсатора Лозье <sup>49,50</sup> с некоторыми усовершенствованиями. При помощи кольцевых диафрагм 5 (рис. 2) выделялись электроны, двигавшиеся под углом  $90^\circ \pm 10^\circ$  к пучку ионов;

б) в установке с применением высокочувствительного сцинтилляционного детектора электронов, работавшего в режиме счета отдельных частиц.

На рис. 2 и 3 схематически показаны эти анализаторы для изучения электронов, движущихся перпендикулярно первичному пучку.

Достоинством метода задерживающего потенциала явилась возможность исследования довольно медленных электронов в связи с тем, что

удается реализовать достаточно малую длину пути медленных электронов в анализаторе по сравнению с ларморовским радиусом для этих частиц в остаточном магнитном поле. Применение этого метода позволило

а) получить общую информацию о виде энергетического распределения электронов в исследованных случаях и его изменении в зависимости от энергии столкновения;

б) получить данные для сравнения с теорией;

в) обнаружить факт возбуждения моноэнергетических групп при столкновениях отрицательных ионов с атомами и оценить относительный вклад моноэнергетических групп электронов в распределении. Далее, эти данные были дополнены измерениями с помощью электростатического анализатора с поперечным полем.

Новые возможности для изучения низкоэнергетической части электронного спектра были использованы в работе <sup>45</sup>, где был успешно применен «временнóлетный» электронный спектрометр (см. <sup>43,51,52</sup>), присоединенный к камере столкновений (рис. 4). Измерялось время, которое электрон

Рис. 3. Схема установки для исследования энергетических распределений электронов с использованием сцинтилляционного детектора.

1 — источник положительных ионов щелочных металлов с поверхностной ионизацией, 2 — система формирования и ускорения ионного пучка, 3 — камера нейтрализации, 4 — ионный пучок, 5 — система отклонения ионов, 6 — пучок быстрых нейтральных атомов (штриховая линия), 7 — камера столкновений, 8 — система сеток для анализа энергий электронов по методу задерживающего потенциала, 9 — система ускорения и фокусировки проанализированных электронов, 10 — сцинтиллятор, 11 — фотоумножитель, 12 — приемник нейтральных атомов, О — отверстия для прохода пучков частиц.

ный» электронный спектрометр (см. <sup>43,51,52</sup>), присоединенный к камере столкновений (рис. 4). Измерялось время, которое электрон

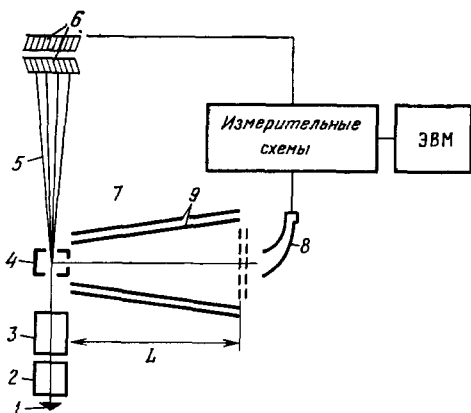


Рис. 4. Схема экспериментальной установки с времяпролетным анализатором энергий электронов и координатно-чувствительным детектором для регистрации рассеянных тяжелых частиц.

1 — источник с поверхностной ионизацией, 2 — система ускорения и фокусировки, 3 — масс-анализатор — фильтр Вина, 4 — камера столкновений, 5 — рассеянные тяжелые частицы, 6 — координатно-чувствительный детектор на основе микроканальных пластин, 7 — времяпролетный анализатор энергий электронов ( $L$  — длина пролета), 8 — детектор электронов — каналовый электронный умножитель, 9 — магнитные экраны.

с заданной энергией затрачивает на прохождение определенного фиксированного расстояния. Достоинство метода состоит в том, что точность определения энергии возрастает по мере перехода ко все более медленным электронам, так как при этом растет время пролета. Трудности, которые необходимо преодолеть при использовании данной методики, связаны с тем, что при большой длине пространства дрейфа (50 см в <sup>45</sup>) траектории



электронов в сильной степени подвержены влиянию «паразитных» магнитных и электрических полей. Их вредное влияние может приводить не только к искажению измеряемой энергии, но и к изменению «пропускной способности» анализатора. В этой же установке предусмотрено исследование рассеяния пучка тяжелых частиц на малые углы ( $0-3^\circ$ ). С этой целью пучок первичных ионов фокусируется через камеру столкновений на координатно-чувствительный детектор на основе микроканальной матрицы. Методика исследования процессов рассеяния с помощью таких детекторов освещена в обзоре Леонаса<sup>53</sup> и в оригинальных статьях авторов<sup>37,38</sup>.

После открытия моноэнергетических групп электронов<sup>2,3</sup> эти группы изучались в ряде работ<sup>29-36</sup> с применением электронных спектрометров с поперечным электрическим полем. Были использованы анализаторы типа плоского электронного зеркала и типа цилиндрического конденсатора. На рис. 1 изображена схематически одна из типичных установок такого вида<sup>36</sup>. Проводя регистрацию электронов, движущихся под разными углами по отношению к направлению движения пучка первичных частиц, можно судить о степени изотропности распределения. При идентификации моноэнергетических групп это дает возможность разделять электроны, образованные соответственно быстрыми частицами и частицами мишени.

В работах<sup>30,34</sup> по исследованию столкновений отрицательных ионов  $\text{Br}^-$  и  $\text{C}^-$  с атомами газа проводился контрольный опыт с целью учета возможного вклада в энергетическое распределение тех электронов, которые могли бы возникнуть в результате столкновения вторичных нейтральных атомов  $\text{Br}$  (или  $\text{C}$ ), образованных в реакции (2.3), с газом-мишенью. С этой целью с применением дополнительной «камеры нейтрализации» проводились параллельные эксперименты по столкновениям нейтральных атомов  $\text{Br}$  или  $\text{C}$  с газом-мишенью.

Чувствительность и разрешающая способность  $E/\Delta E_{\min}$  аппаратуры возрастала с развитием исследований, отражая общий прогресс экспериментальной техники. В первых работах  $E/\Delta E_{\min}$  составляло 10, затем 15, достаточно надежно регистрировалась часть распределения, начиная с энергий электронов 0,5 эВ и выше. В более поздних работах, например в серии работ<sup>29-36</sup>,  $E/\Delta E_{\min}$  доходило до 100—500, точность определения положения моноэнергетических пиков могла составлять 0,05—0,08 эВ \*). В работе Де Вройда<sup>45</sup>, посвященной изучению низкоэнергетичных электронов, точность определения их энергий составляет  $\sim 0,03 - 0,05$  эВ в интервале энергий  $\sim 0,2 - 4$  эВ.

В итоге можно сказать, что данные по энергетическим распределениям, полученные в разных работах, находятся, в общем, в согласии друг с другом в пределах указанных их авторами погрешностей измерений.

### 3. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

Если сравнивать теоретическое описание процессов отрыва электрона с процессами перезарядки, возбуждения, передачи возбуждения и т. п., то главное отличие состоит в том, что для описания второй группы процессов обычно достаточно рассматривать конечное число дискретных состояний квазимолекулы — системы из двух сталкивающихся атомных частиц.

\*) Данные об энергетических распределениях эмиттируемых электронов в принципе могут быть извлечены из экспериментов по измерениям двойных дифференциальных сечений  $\sigma(\vartheta, \Delta E)$ , где  $\vartheta$  — угол рассеяния,  $\Delta E$  — потеря энергии быстрой частицей (которую можно измерить с помощью времяпролетной методики, как это сделано в работе Есаулова<sup>54</sup>). Однако разрешающая способность этого метода пока еще не очень высока (при измерении энергии нейтральных атомов, образовавшихся при отрыве электрона в реакции (2.3), она составляла  $\Delta E \sim 0,4$  и 2 эВ для энергий первичных частиц соответственно 160 эВ и 1 кэВ).

В процессе столкновения межъядерное расстояние  $R$  меняется со временем — сначала уменьшается до некоторой величины  $R_{\min}$ , а затем снова возрастает до бесконечности. Энергии этих состояний — термы  $E_n(R)$  — являются функциями от  $R$ , и основой описания процессов является картина существенных для данного процесса термов. В каждый момент времени  $R$  задано, и состояние системы можно рассматривать как суперпозицию данных состояний квазимолекулы. Иначе говоря, каждому терму мы приписываем определенную амплитуду  $C_n$  и сумма квадратов модулей этих амплитуд равна единице. Если термы далеки друг от друга, то развитие системы происходит адиабатически, каждая амплитуда остается постоянной по модулю и лишь меняется по фазе по закону

$$\arg C_n = -\frac{1}{\hbar} \int E_n dt.$$

Изменение модуля  $C_n$  происходит только тогда, когда различные термы сближаются. Сближение термов описывается классическим приближением Ландау — Зинера (см. <sup>1</sup>). Существенно, что такие переходы происходят лишь в малых окрестностях некоторых значений  $R$  — в так называемых точках псевдопересечения термов, а вне этих областей, т. е. в течение большей части времени столкновения, неадиабатических переходов не происходит. Во всех этих случаях математическая задача, которая описывает процесс столкновения, сводится к системе нескольких дифференциальных уравнений (в соответствии с числом рассматриваемых состояний) либо первого порядка — для быстрых столкновений, когда движение ядер можно рассматривать классически, либо второго порядка — для медленных столкновений, когда движение ядер рассматривается квантовомеханически.

При подходе с этой же точки зрения к процессам, в которых происходит отрыв электрона, проблема существенно усложняется. Действительно, энергия вылетающего электрона имеет непрерывное распределение, каждому значению энергии соответствует волновая функция квазимолекулы, и, следовательно, для того чтобы описать процесс, нужно учитывать взаимодействие бесконечного числа состояний, т. е. решать бесконечную систему уравнений. Такую систему обычно можно заменить уравнением в частных производных. Таким образом, можно ожидать, что даже простейшие модели, описывающие отрыв электрона, должны строиться на базе уравнений в частных производных, для которых точные решения являются редким исключением.

Однако такие модели и такие решения удалось найти и тем самым снова упростить задачу, сохранив тем не менее существенные черты процесса. В настоящее время задача об отрыве электрона с малой энергией достигла той же полноты описания, что и взаимодействие двух термов в модели Ландау — Зинера (см. <sup>1</sup>). Построенная система моделей относится к наиболее важному случаю, когда терм, соответствующий исходному связанному состоянию при  $R = R_0$  пересекает границу сплошного спектра (т. е. терм системы, имеющей на один электрон меньше, чем исходная система), система перестает быть стабильной и распадается, испуская электрон.

При достаточно медленных столкновениях распад системы происходит вблизи границы сплошного спектра, причем именно здесь электронные волновые функции обладают особыми свойствами, позволяющими схематизировать задачу и довести ее до точно решаемого предельного случая.

В области положительных энергий, вдали от границы сплошного спектра, можно снова пользоваться представлением об энергетических термах, о псевдопересечении термов, о неадиабатических переходах, и т. п., но электронные состояния квазимолекулы уже не являются

стабильными и описываются, вообще говоря, комплексной энергией

$$\mathcal{E}(R) = E(R) - \frac{i}{2} \Gamma(R),$$

где  $\Gamma$  характеризует скорость распада системы с испусканием электрона. Адиабатическое приближение, которое рассматривает развитие системы во времени, естественно обобщается на этот случай: вероятность «выживания» системы  $\omega$  при ее развитии вдоль одного нестабильного терма определяется формулой

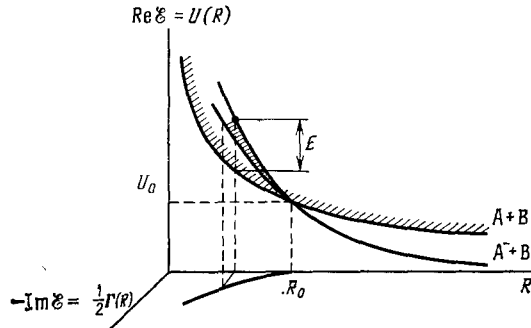
$$\omega = \exp \left( -\frac{1}{\hbar} \int \Gamma dt \right). \quad (4.1)$$

Из того факта, что термы становятся комплексными при вещественных  $R$  естественно возникает необходимость исследования функции  $\mathcal{E}(R)$  на всей комплексной плоскости  $R$ . Простым случаем, который может быть рассмотрен с этой точки зрения, является столкновение отрицательного иона с атомом.

а) Столкновение отрицательного иона с атомом (простейшее приближение)

1) Эффективное сечение. В рассматриваемом случае отрыв электрона приводит к тому, что система сталкивающихся частиц становится нейтральной и во взаимодействии электрона с квазимолекулой

Рис. 5. Качественная картина термов системы  $AB^-$  (сплошная кривая) и  $AB$  — заштрихованная сверху кривая, являющаяся границей сплошного спектра для  $AB^-$ . При  $R < R_0$  терм  $AB^-$  комплексный, его мнимая часть отложена по третьей оси. Изображена также проекция  $-\text{Im } \mathcal{E}(R) = \Gamma(R)/2$ .



отсутствует медленно убывающее кулоновское взаимодействие. Типичная система термов для этого случая изображена на рис. 5, причем вещественную и мнимую части энергии мы откладываем по разным осям. Терм системы  $AB$  играет роль границы сплошного спектра для системы  $AB^-$ . Иногда терм системы  $AB^-$  лежит ниже терма  $AB$  при всех  $R$ , точка пересечения  $R_0$  отсутствует, и отрицательный ион существует также в пределе объединенного атома (при  $R = 0$ ). Тогда вероятность отрыва электрона при малых скоростях экспоненциально мала. Простейшим примером такого рода является столкновение  $J^-$ ,  $Ne$ , о чем можно заключить как по зависимости сечения от энергии, так и по спектру вылетающих электронов<sup>38, 45</sup>. Более распространенным является другой случай, когда при некотором значении  $R = R_0$  термы систем  $AB$  и  $AB^-$  совпадают и при  $R < R_0$  связанное состояние системы  $AB^-$  отсутствует. Простейшее предположение, которое можно сделать в этом случае, состоит в том, что до тех пор пока  $R > R_0$ , система стабильна, а при  $R < R_0$  немедленно распадается. Тогда все столкновения, для которых расстояние наиболее тесного сближения  $R_{\min} > R_0$ , не ведут к распаду, а при  $R_{\min} < R_0$  вероятность распада равна 1. После этого, если траекторию можно

считать прямолинейной, то сечение отрыва  $\sigma_d$  электрона будет постоянным и равным  $\sigma_d = \pi R_0^2$ . Если же учитывать искривление траектории, т.е. учесть, что  $E_0 = E_{AB-}(R_0) \neq 0$  (считая, что  $E_{AB-}(\infty) = 0$ ), то при  $E_0 > 0$  (см. рис. 5) из закона сохранения момента количества движения находим<sup>8</sup>

$$\sigma_d = \pi R_0^2 \left(1 - \frac{E_0}{E}\right). \quad (4.2)$$

Экспериментальные данные, например, для случаев  $\text{Br}^-$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{Ne}$  согласуются с этой зависимостью<sup>(15, с. 230—231)</sup>. Очевидно, что при  $E < E_0$  область  $R < R_0$  вообще не достигается и в принятом приближении сечение равно нулю.

Если  $E_0 < 0$ , то сечение растет с уменьшением энергии благодаря фокусирующему свойству потенциала притяжения в соответствии с формулой (4.2).

Определение величины  $R_0$  требует детальных квантовомеханических расчетов, которые выполнены до сих пор с достаточной точностью только для системы  $\text{H}_2^-$ , Смирновым и Фирсовым<sup>10</sup> был предложен простой способ определения этой величины на основе приближения потенциала нулевого радиуса для взаимодействия электрон — атом. При этом взаимодействие электрона с атомами А и В характеризуется только длинами рассеяния  $a_A$  и  $a_B$  электрона на этих атомах, которые определяются по сечению рассеяния при нулевой энергии или по энергии электронного сродства. В результате рассмотрения поведения терма электрона в поле двух атомов в этом приближении легко получить, что если обе длины рассеяния  $a_A$  и  $a_B$  положительны, то один из термов сливается со сплошным спектром при  $R_0 = \sqrt{a_A a_B}$  и сечение отрыва приближенно равно

$$\sigma_d = \pi a_A a_B.$$

Следует иметь в виду, что такое сечение получается лишь тогда, когда отрицательным ионом является та из сталкивающихся частиц, для которой энергия электронного сродства меньше ( $A^- + B$ , если  $a_A > a_B > 0$ ). В случае очень близких значений энергии электронного сродства обоих атомов, или же когда сталкиваются ион и атом одного и того же элемента, можно предположить, что оба состояния либо с самого начала заселены поровну, либо они перемешиваются при сближении и заселяются поровну уже при довольно больших  $R$ , больших, чем  $R_0$ . Тогда

$$a_A \approx a_B \approx a, \quad \sigma_d = \frac{\pi a^2}{2}.$$

Различие в сечении отрыва должно наступить лишь при малых энергиях. По этому различию в принципе можно судить о разнице в энергии электронного сродства для разных атомов. В том случае, когда у сталкивающихся атомов спин  $S \neq 0$ , имеются две длины рассеяния с полным спином  $S + (1/2)$  и  $S - (1/2)$ , и возникает несколько потенциальных кривых систем  $AB$  и  $AB^-$ . Обобщение теории потенциала малого радиуса на этот случай имелось уже в исходной работе Смирнова и Фирсова, а также в работах<sup>57—63</sup>. Так, например, для системы  $\text{H}_2^-$  точки выхода в сплошной спектр для  $\Sigma_u$  и  $\Sigma_g$  термов получаются (в атомных единицах) равными

$$R_{0u} = 3,5, \quad R_{0g} = 4,9,$$

тогда как численный расчет дает  $R_{0u} = 3,2$ ,  $R_{0g} = 6,2$ . Учитывая простоту приближения, такое согласие следует считать удовлетворительным. Дальнейшее усовершенствование вышеизложенного приближения связано с тем, что вероятность отрыва при  $R_{\min} < R_0$  не сразу обращается в еди-

ницу, а при  $R_{\min} > R_0$  не сразу обращается в нуль. На самом деле существует переходная область при  $R_{\min} \neq R_0$  тем большая, чем больше энергия столкновения. В работах <sup>23, 24</sup> показано, что это «размазывание» мишени приводит к возрастанию эффективного сечения при больших энергиях.

2) С п е к т р в ы л е т а ю щ и х э л е к т р о н о в. Для того чтобы построить простейшую, но реалистическую модель процесса отрыва электрона, необходимо проанализировать динамику поведения системы сталкивающихся частиц при  $R \approx R_0$ . При  $R \geq R_0$ ,  $R \rightarrow R_0$  энергия электронного сродства стремится к нулю, единая потенциальная яма, которую представляют для слабосвязанного электрона оба сталкивающихся атома, становится слишком мелкой, и связанное состояние исчезает. При этом на расстояниях, много больших по сравнению с областью, занимаемой атомами, волновая функция электрона становится близкой к волновой функции в центрально-симметричном поле, несмотря на асимметрию суммарной потенциальной ямы. Простейшим случаем является тот, когда это состояние переходит асимптотически в сферически-симметричное S-состояние. В соответствии с этим в работе <sup>13</sup> поле обоих атомов было заменено одной потенциальной ямой нулевого радиуса, а движение атомов заменено изменением глубины ямы. В этом приближении задача была сведена к радиальному нестационарному уравнению Шредингера для свободной частицы

$$\left( -\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} - i \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi = 0 \quad (4.3)$$

с граничным условием при  $r = 0$

$$\left( \frac{1}{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r=0} = f(t). \quad (4.4)$$

Уравнение (4.3) с граничным условием (4.4) как раз и является модельным уравнением в частных производных, позволяющим описать взаимодействие бесконечного числа состояний. Отрицательным значениям  $f = -\alpha = \text{const}$  соответствует связанное стационарное состояние

$$\exp \left( -\alpha r + \frac{i\alpha^2 t}{2} \right)$$

с энергией  $E_\alpha = -\alpha^2/2$ . Для сближения атомов до  $R = R_0$  имеет место обращение  $f(t)$  в нуль, для движения в области  $R < R_0$  с  $f(t) > 0$ . Таким образом, столкновение в целом описывается ходом функции  $f(t)$ , изображенным на рис. 6. Критические области в окрестности  $t = t_1$ ,  $t = t_2$  описывают развитие системы при  $R \approx R_0$ . В этой области естественно заменить функцию  $f(t)$  линейной функцией от  $t$ , положив  $f(t) = \beta(t - t_1)$ ,  $f(t) = \beta(t - t_2)$ . Линейная аппроксимация функции  $f(t)$  основана на том факте, что эта величина, обратная длине рассеяния, плавно проходит через нуль, меняясь от отрицательных значений к положительным, если плавно уменьшать глубину потенциальной ямы общего вида (без дальнедействующих сил), добиваясь исчезновения связанного состояния.

Для линейной аппроксимации  $f$  задача решается точно методом контурного интеграла Лапласа. Вместо энергетического распределения элект-

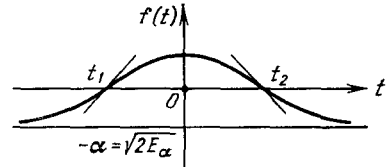


Рис. 6. Зависимость граничного условия (4.4) от времени, моделирующая процесс отрыва электрона.

Изменение знака  $f$  в точках  $t_1$ ,  $t_2$  соответствует достижению термина  $R = R_0$  при сближении и при разлете частиц. Показаны линейная аппроксимация для  $f$  при  $t \approx t_1$  и  $t \approx t_2$  и стремление к  $-\alpha$  при  $t \rightarrow \infty$ , соответствующее свободному отрицательному иону.

тронов удобнее пользоваться суммарной вероятностью  $\omega(E)$  обнаружить электрон с энергией больше  $E$  (при измерении энергии вылетающих электронов методом задерживающего потенциала измеряется на опыте именно эта величина). Эту величину можно рассматривать как вероятность «выживания» иона  $AB^-$  в связанном состоянии вплоть до соответствующего значения  $R < R_0$ , для которого  $U_{AB^-} - U_{AB} = E$  (см. рис. 5). В конечном счете мы получаем характерную зависимость:

$$\omega(E) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}}{3}\beta^{-1}E^{3/2}\right). \quad (4.5)$$

Оказалось возможным оценить также вероятность  $\omega$  того, что отрыва электрона не произойдет несмотря на то, что система некоторое время  $t_d = t_2 - t_1$  пребывает в области  $R < R_0$ . В этой области волновая функция электрона представляет собой волновой пакет, набранный из состояний сплошного спектра и соответственно расплывающийся. Оставшаяся от расплывания часть пакета вновь захватывается в потенциальную яму при разлете атомов и достижении критической точки  $R = R_0$ . Если эта вероятность обратного захвата мала, то оценка дает

$$w = \frac{2\pi}{\beta^2 t_d^3}$$

— зависимость, характерную для расплывания волнового пакета. Параметр  $\beta$  можно связать с поведением термов системы в окрестности  $R = R_0$ . Действительно, энергия электронного сродства в этой области квадратично зависит от  $R - R_0$  и от  $t - t_1$ :

$$E_a = -\frac{\beta^2(t-t_1)^2}{2} = -c \frac{(R-R_0)^2}{2},$$

$$c = \left| \frac{d^2 E_a}{dR^2} \right|_{R=R_0}.$$

Отсюда

$$\beta = v_0 \sqrt{\left| \frac{d^2 E_a}{dR^2} \right|_{R=R_0}}, \quad (4.6)$$

где  $v_0 = |dR/dt|_{R=R_0}$  — скорость сближения или разлета атомов в критической области. Теоретическое определение константы  $c$ , т. е. расчет термов вблизи  $R = R_0$  — сложная задача даже для простейшей системы  $H_2^+$ , однако этот параметр является единственным в этой простейшей теории и может определяться из данных опыта.

#### б) Дальнейшее развитие и уточнение теории

Рассмотренное приближение было затем обобщено в нескольких направлениях. Во-первых, в рамках модели одной ямы малого радиуса [формулы (4.3) и (4.4)] можно решить задачу, выбрав в качестве функции  $f(t)$  такую функцию, которая описывала бы не только прохождение критической области  $R = R_0$ , но и столкновение в целом. Наиболее естественной аппроксимацией в этом случае будет квадратичная:

$$f(t) = -\alpha t^2 + \gamma, \quad \alpha > 0.$$

Отметим, что стремление  $f(t)$  к  $-\infty$  при  $t \rightarrow \pm\infty$  соответствует неограниченному росту энергии связи электрона, иначе говоря, тому, что терм системы  $AB^-$  резко уходит вниз при  $R \rightarrow \infty$ . Хотя это свойство модели и не соответствует реальному ходу терма, однако оно не может заметно повлиять на спектр вылетающих электронов, поскольку как в модельной,

так и в реальной задаче при  $t \rightarrow \pm \infty$  вероятность отрыва быстро стремится к нулю.

При больших положительных  $\gamma$  области  $t \approx t_1$ ,  $t \approx t_2$  существенно отделены друг от друга областью больших положительных  $f(t)$ , в которой электрон является свободным (выполняется обычное условие для радиальной функции свободного электрона  $\psi(0) = 0$ , т. е. осуществляется рассмотренный ранее случай). При отрицательных  $\gamma$   $f(t)$  всюду меньше нуля и связанное состояние не исчезает в процессе столкновения. Этот случай был рассмотрен в работе Чаплика<sup>66</sup>; вероятность отрыва электрона, как уже отмечалось, экспоненциально мала.

При  $\gamma = 0$  задача решается точно<sup>55</sup>, вероятность отрыва  $w_d$  и функция  $\omega(E)$ , характеризующая распределение электронов по энергиям, соответственно равны

$$\omega(E) = H_{2/5}^{(1)'}(z) H_{2/5}^{(2)}(z^*) - H_{2/5}^{(2)'}(z^*) H_{2/5}^{(1)}(z),$$

$$z = \frac{2}{5\sqrt{\alpha}} (2E)^{5/4} e^{i\pi/4}, \quad w_d = \frac{\sin(\pi/5)}{\sin(2\pi/5)} \approx 0,62,$$

где  $H^{(1,2)}$  — функции Ханкеля первого и второго рода. Этот промежуточный случай соответствует такой траектории частиц при столкновении, когда расстояние наибольшего сближения  $R_{\min}$  совпадает с  $R_0$ . Для произвольных значений  $\alpha$ ,  $\gamma$  задача не решается аналитически. Ее численное решение и исследование предельных переходов имеется в работе<sup>56</sup>.

Учет плавного спада вероятности отрыва электрона с ростом параметра удара приводит к общему росту сечения со скоростью, поскольку некоторое уменьшение сечения в области  $R < R_0$  перекрывается ростом сечения при  $R > R_0$  благодаря все более медленному спаду вероятности отрыва при больших скоростях. Применение этих соображений к случаю отрыва электрона при столкновении  $\text{H}^-$  — Не позволило получить удовлетворительное согласие для зависимости сечения отрыва от энергии<sup>23</sup>. По существу довольно близкое к вышеописанному приближение, в котором рассматривается нарушение приближения Борна — Оппенгеймера для квазимолекулы вблизи критической точки  $R = R_0$ , рассмотрено Герценбергом и Ойха<sup>25</sup>, которые для того же случая получили похожие результаты. Другое направление было связано с учетом конечных размеров и асимметрии суммарной потенциальной ямы двух сталкивающихся атомов. В работе<sup>14</sup> два атома заменены двумя ямами нулевого радиуса, расположенными на расстоянии  $R_0$  друг от друга, а движение атомов заменено изменением глубины ям так, чтобы уровни энергии правильно менялись со временем в области, близкой к критической. Для двух одинаковых ям это позволило рассмотреть как симметричное ( $g$ ), так и антисимметричное ( $u$ ) состояние, которое в пределе  $E_a \rightarrow 0$  переходит при больших  $r$  в  $p$ -состояние и обладает узловой плоскостью, проходящей перпендикулярно межъядерной оси между атомами. Оказалось, что учет конечных размеров эффективной потенциальной ямы не вносит сильных изменений в спектр вылетающих электронов и приближение нулевого радиуса, использованное при выводе формулы (4.5), является достаточно точным.

Антисимметричное состояние, переходящее в  $p$ -состояние при  $R \rightarrow R_0$ ,  $r \rightarrow \infty$ , а также другие состояния системы  $\text{AB}^-$ , переходящие на границе со сплошным спектром в состояния с высшими значениями  $l$  (например, термы  $\Pi_u$ ,  $\Pi_g$ ,  $\Delta_g$ ,  $\Delta_u$  переходят соответственно в состояния с  $l$ , равным 1, 2, 3), существенно отличаются от  $\Sigma_u$ ,  $\Sigma_g$  состояний тем, что для них существует эффективный центробежный потенциальный барьер, препятствующий вылету электронов с малой энергией. Благодаря этому квазистационарное состояние образуется сразу же после выхода в сплошной спектр, причем  $\Gamma$  нарастает с ростом вещественной части энергии тем мед-

леннее, чем больше эффективное  $l$ . Для всех этих случаев производная  $E'_0$  от энергии электронного сродства  $E_a(R)$  по  $R$  в точке  $R_0$  не обращается в нуль, в отличие от  $\Sigma$  и  $\Sigma_g$  термов. Именно этот параметр и характеризует спектр электронов малых энергий, образовавшихся при распаде  $\pi$ -состояний:

$$\omega(E) = \exp \left( - \frac{(2E)^{3/2}}{15 (E'_0)^{4/3} v_0} \right).$$

Было показано <sup>15, 59</sup>, что в общем случае распада состояний с высшими предельными значениями  $l$  имеет место формула

$$\omega(E) = \exp \left( - \frac{A_l E^{l+(3/2)}}{v_0} \right), \quad (4.7)$$

где  $A_l$  — константа, определяемая поведением термов в окрестности точки  $R_0$ . Отсюда следует, что с ростом  $l$  центробежный барьер будет все больше мешать вылету электронов с малой энергией и их средняя энергия будет возрастать.

Модель двух ям нулевого радиуса Смирнова — Фирсова в случае двух одинаковых ям дает точку  $R_0$  выхода в сплошной спектр только для антисимметричного  $\Sigma_u$  состояния. В рамках этой модели легко вычислить ширину уровня  $\Gamma(R)$  для всех  $R$ , меньших  $R_0$ . Это позволяет использовать приведенную формулу для вероятности выживания (4.1) и учесть, что система не обязательно распадается при  $R_{\min} < R_0$ . Это будет приводить к уменьшению сечения распада с ростом скорости сталкивающихся частиц. Для системы  $H_2^+$  такой расчет был проведен в работе <sup>60</sup>, причем ее результат удовлетворительно согласуется с опытом. Наличие ряда задач, ко-

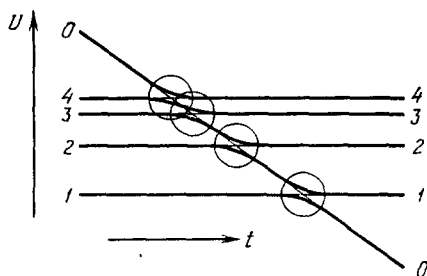


Рис. 7. Дискретная система адиабатических (толстые линии) и диабатических (тонкие) термов для обобщенного приближения Ландау — Зинера.

Кругами обозначены области псевдопересечения. Допускается перекрывание этих областей. Занумерованы адиабатические состояния при  $\pm \infty$ . Переход между любым начальным и конечным состояниями возможен лишь по одной цепочке псевдопересечений, и вероятность определяется как простое произведение элементарных вероятностей.

которые связаны с отрывом электрона и допускают точное решение, позволило сформулировать общую нестационарную задачу <sup>18</sup>, которая является, по-видимому, максимально возможным обобщением приближения Ландау — Зинера (см.<sup>1</sup>). Суть этого обобщения состоит в том, что имеется система ортогональных нормированных (т. е. невзаимодействующих) невозмущенных состояний, не зависящих от времени, и, кроме того, нестационарное возмущение, являющееся оператором проектирования на некоторую заданную функцию  $\phi$  и линейно зависящее от времени. Геометрически такую картину можно представить как систему «адиабатических» горизонтальных термов и одного наклонного прямолинейного терма, пересекающего все остальные (рис. 7). Взаимодействие каждого из горизонтальных и наклонного термов будем считать постоянным. Если это взаимодействие мало по сравнению с расстоянием между уровнями, то задача распадается на систему Ландау — Зинеровских псевдопересечений, сильно отделенных друг от друга, и вероятности перехода из любого начального в любое конечное состояние могут подсчитываться как произведение элементарных вероятностей Ландау — Зинера. Однако анализ точного решения этой задачи показывает, что такой метод подсчета вероятности оказывается правильным также и в том случае, когда взаимодействие сравнимо или



велико по сравнению с расстоянием между уровнями и, следовательно, области взаимодействия перекрываются. Это дает возможность произвести предельный переход к сплошному спектру, устремляя расстояние между уровнями к нулю. В этом случае мы приходим именно к тому случаю, который реализуется при отрыве электрона, когда связанное состояние квантовой системы переходит в сплошной спектр, превращаясь в квазистационарное состояние с определенной шириной — мнимой частью энергии —  $i\Gamma/2$ , и спектр вылетающих электронов получается как следствие этого распада в разные моменты времени. Следует подчеркнуть, что рассматриваемое приближение допускает произвольное взаимодействие между наклонным уровнем и сплошным спектром, т. е. ширина  $\Gamma$  может как угодно меняться со временем. Точно так же плотность состояний в сплошном спектре может быть любой — мы можем допустить сгущение состояний около определенных значений энергии (т. е. наличие квазистационарных состояний в невозмущенном сплошном спектре), и тем самым описывать Ландау — Зинеровское взаимодействие квазистационарных состояний и т. п.

Отсюда видно, что рассматриваемый класс задач весьма широк и, подбирая свободные параметры, мы можем приближенно описывать не только реальные процессы отрыва электрона, но и другие физические процессы. В частности, можно предположить, что это приближение может быть применимо в электронной теории твердого тела, когда имеется локальный уровень энергии, переходящий из запрещенной зоны в разрешенную при изменении какого-либо медленно меняющегося параметра \*).

Математически в этом приближении нестационарный оператор энергии системы  $H(t)$  представляется в виде суммы не зависящего от времени оператора  $H_0$ , описывающего горизонтальную систему термов и линейно зависящего от времени оператора проектирования  $V(t)$  на некоторую заданную функцию  $\varphi$ :

$$H = H_0 + |\varphi\rangle \beta t \langle \varphi|.$$

Тогда общее решение уравнения Шредингера может быть представлено в виде контурного интеграла

$$|\psi\rangle = N \int_c \frac{\langle H_0 - E \rangle^{-1} |\varphi\rangle}{\langle \varphi | (H_0 - E)^{-1} | \varphi \rangle} \exp\left(-\frac{i}{\beta} \int^E \frac{dE'}{\langle \varphi | (H_0 - E')^{-1} | \varphi \rangle} - iEt\right) dE, \quad (4.8)$$

причем контур интегрирования определяется, как обычно в методе Лапласа, начальным условием. Для чисто дискретного спектра в естественном представлении оператор  $H$  будет иметь вид

$$H = \begin{pmatrix} \beta t & h_1 & h_2 & h_3 & \dots \\ h_1 & \lambda_1 & 0 & 0 & \dots \\ h_2 & 0 & \lambda_2 & 0 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix},$$

где параметры  $\lambda$  характеризуют горизонтальные (adiaбатические) термы, а параметры  $h_i$  — взаимодействие их с диабатическим термом  $E = \beta t$  (см. рис. 7).

Показатель экспоненты (формула (4.6)) может рассматриваться как проинтегрированный по частям интеграл от комплексной энергии

$$\int E(t) dt = - \int_{E_0}^E t(E) dE,$$

\*) В тезисах последней международной конференции по физике электронных и атомных столкновений<sup>97</sup> описывается теоретический подход, близкий к излагаемому здесь и, по-видимому, несколько более общий.

где  $t(E)$  — функция, обратная функции  $E(t)$ . После такого преобразования спектр вылетающих электронов вместо формулы

$$\omega(E) = \int_E^\infty \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{t(E)} \Gamma(t') dt'\right) dE,$$

справедливой лишь при малых значениях  $\Gamma$ , определяется формулой

$$\omega(E) = \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{E_0}^E \text{Im } t(E') dE'\right),$$

справедливой при любых соотношениях между  $E$  и  $\Gamma$  (кроме случая  $E = \text{const}$ , который дает обычное дисперсионное распределение лишь в случае некоторого предельного перехода)<sup>61, 71</sup>. В простейшем из рассмотренных ранее случаев

$$E = -\frac{\beta^2 t^2}{2}, \quad t = \beta^{-1} \sqrt{-2E}, \quad \omega(E) = \exp\left(-\frac{4\sqrt{2}}{3\beta} E^{3/2}\right).$$

Для случая  $l \neq 0$  аналогичным способом легко получить формулу (4.7). Таким образом, спектр электронов малой энергии вблизи границы сплошного спектра получается из весьма простых формул, описывающих пове-

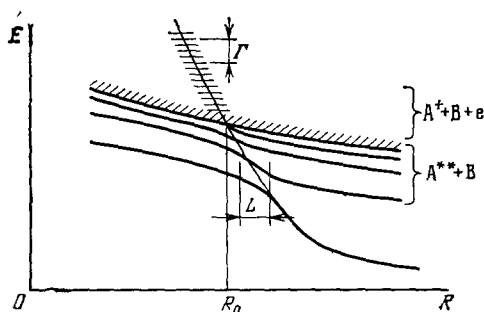


Рис. 8. Качественная картина адиабатических (толстые линии) и диабатических термов в случае ионизации.

Изображена бесконечная система псевдопересечений с ридберговской серией высоковозбужденных состояний молекулы АВ. В сплошном спектре  $R < R_0$  ширина  $\Gamma$  не стремится к нулю при  $R \rightarrow R_0$ . Параметр  $L$  — интервал, на котором главное квантовое число (квантовый дефект) меняется на  $1/2$ , одинаков для всех псевдопересечений.

дение комплексной энергии как функции времени. По существу, вопрос о нахождении эффективного приближенного метода в задаче об отрыве электрона сводится к отысканию такой приближенной квантовой модели, в которой комплексные энергии квазистационарных состояний (полюса функции Грина), расположенные вблизи начала координат на энергетической плоскости, зависели бы от времени так же, как и для реальной системы сталкивающихся атомных частиц. При этом поведение полюсов вдали от начала координат оказывается несущественным для низкоэнергетической части электронного спектра.

Рассмотренный выше общий подход к процессам взаимодействия одного состояния и системы невзаимодействующих состояний позволил построить общую теорию ионизации при медленных столкновениях атомов, когда энергия вылетающего электрона мала<sup>17</sup>. В этом случае в качестве невозмущенного оператора  $H_0$ , описывающего невзаимодействующую систему термов, нужно взять энергию электрона в кулоновском поле оставшегося после ионизации квазимолекулярного иона. Другое естественное предположение, которое справедливо в случае малой энергии электронов, состоит в том, что внутри ямы, вдали от точки поворота, все водородоподобные волновые функции как дискретного, так и сплошного спектра при заданном  $l$  отличаются только множителем и приближенно выражаются через функции Бесселя (при нулевой энергии это выражение становится точным). Общая картина сплошного спектра, ридберговских уровней и взаимодействующего с ними терма изображена на рис. 8. Теория описы-

вает взаимодействие в окрестности  $R \approx R_0$  выхода в сплошной спектр адиабатического терма, изображенного штриховой линией. В этой области возникает бесконечная серия ландау-зинеровских псевдопересечений. Как видно из рис. 8, при изменении  $R$  и прохождении области  $R_0$  вдоль адиабатического терма эффективное квантовое число, характеризующее энергию связи ( $E = -1/2n^2$ ), меняется на единицу. Обозначая через  $L$  интервал, в котором  $n$  меняется на половину, мы получаем формулу для интегрального спектра электронов в конечном состоянии:

$$\omega = \omega_0 \exp \left( -\frac{LE}{\hbar v} \right), \quad (4.9)$$

где  $\omega_0$  — вероятность достижения системой энергии  $E = 0$  при движении вдоль наклонного терма, а  $v$  — радиальная скорость сталкивающихся частиц в окрестности  $R \approx R_0$ . Эта формула справедлива также и при отрицательных энергиях, до тех пор пока ридберговские уровни расположены близко друг к другу и ступенчатый характер интегрального спектра в дискретной области мало заметен. В этом приближении ясно видно характерное «размывание» границы между дискретным и сплошным спектром, вызываемое кулоновским полем притяжения.

Наряду с нестационарными задачами о взаимодействии одного терма с системой термов или со сплошным спектром, в которых оператор энергии явно зависит от времени, описанное выше приближение позволяет также рассматривать относительное движение атомов квантовомеханически<sup>18</sup>. Такое рассмотрение становится необходимым, если энергия сталкивающихся частиц сравнима с энергией вылетающих электронов, так что необходимо учитывать закон сохранения энергии и ограниченность электронного спектра. В нестационарном приближении электронный спектр не ограничен со стороны высоких энергий.

Соответствующие результаты для спектра вылетающих электронов приведены в работе<sup>58</sup>. Однако экспериментальных данных для электронных распределений в этой области пока не имеется, и мы не будем обсуждать здесь эти расчеты. В пределе больших энергий они дают те же спектры, что и нестационарное приближение, в котором межъядерное расстояние  $R$  рассматривается как классический параметр, зависящий от времени.

#### 4. СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ И ЭКСПЕРИМЕНТА

Основная область, где можно производить сравнение теории и эксперимента, — это низкоэнергетическая часть электронного спектра. Именно здесь зависимость волновых функций и комплексных значений энергии от времени наиболее проста, хотя теория и не позволяет получить строго, из общих соображений, интервал энергий электронов, в которой основные формулы применимы. Все же можно ожидать, что формулы для низкоэнергетической части спектра, охватывающей большую часть вылетающих электронов, применимы в интервале от нуля и до величины порядка энергии электронного сродства для отрицательного иона. С этой точки зрения область применимости будет шире для отрыва электрона от галоидных ионов  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , чем, например, от ионов щелочных металлов, где энергия сродства составляет десятые доли эВ. Основная зависимость теории, которую следует проверить, — это зависимость интегрального спектра от энергии и скорости столкновения. Используя формулы (4.5) и (4.6), мы получаем, что если по оси абсцисс откладывать энергию электронов в степени  $3/2$ , деленную на скорость столкновения, а по оси ординат логарифм интенсивности интегрального спектра, то мы получим универсальную прямую для всех энергий столкновений. Эта зависимость очень хорошо

выполняется в ряде случаев. На рис. 9 приведены интегральные спектры (кривые задержки) для  $\text{Cl}^- + \text{He}$  для трех различных энергий столкнове-

$$\omega(E) = I(E)/I(0), \%$$

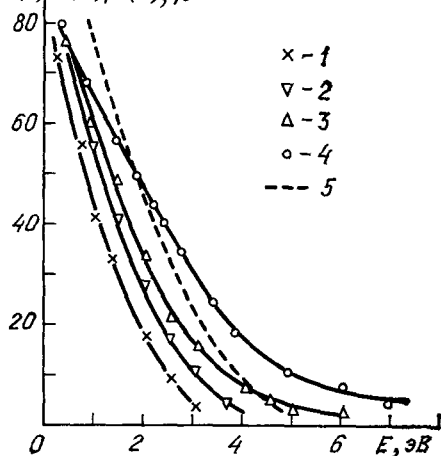


Рис. 9. Интегральные электронные спектры  $\omega(E)$  для  $\text{Cl}^-$ , He.

1 —  $T = 300$  эВ, 2 —  $T = 500$  эВ, 3 —  $T = 1000$  эВ, 4 —  $T = 2750$  эВ, 5 — эксперимент для  $T = 2000$  эВ

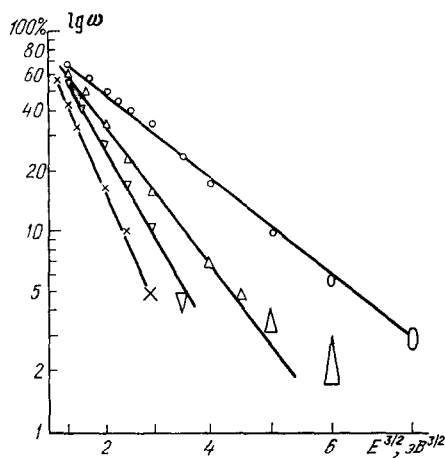


Рис. 10. То же, что на рис. 9, но масштаб по оси абсцисс пропорционален  $E^{3/2}$ , а по оси ординат —  $\lg \omega$ .

Из теории следует линейная зависимость. «Размеры» экспериментальных точек примерно отражают погрешность, связанную с изменением масштаба.

ния в обычной шкале. На рис. 10 по оси ординат отложен  $\ln \omega(E)$ , а по оси абсцисс  $E^{3/2}$ . Наконец, на рис. 11 по оси абсцисс отложена  $E^{3/2} (T_0/T)^{1/2}$ .

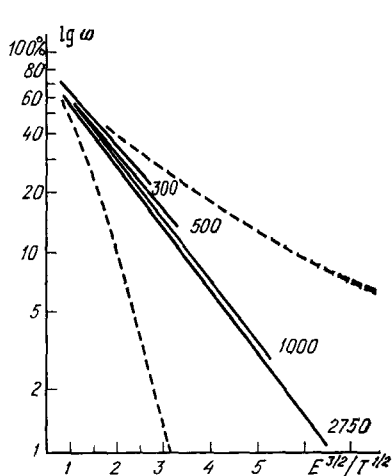


Рис. 11. То же, что на рис. 10, но масштаб по оси абсцисс пропорционален  $E^{3/2} (T_0/T)^{1/2}$ .  $T_0 = 1000$  эВ. Согласно теории все прямые должны слиться в одну. Для сравнения штриховой линией проведены кривые, получающиеся для  $T = T_0$ , если по оси абсцисс откладывать энергию  $E$  в масштабе  $E^1$  и  $E^2$ . Видно четкое отклонение штриховых линий от прямых, подтверждающее показатель  $E^{3/2}$  в экспоненте.

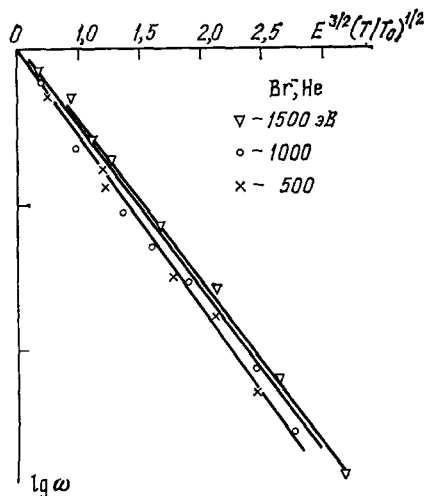


Рис. 12. То же, что на рис. 10, для пары  $\text{Br}^-$ , He.

Видно, что при переходе к рис. 10 кривые превращаются в прямые, а при переходе к рис. 11 все прямые с точностью, сравнимой с погрешностью эксперимента, превращаются в одну прямую. Для того чтобы было видно,

что степень энергии  $3/2$  действительно следует из эксперимента, на рис. 11 для энергии столкновения  $T = 2750$  эВ по оси абсцисс отложены три шкалы  $E^1$ ,  $E^{3/2}$ ,  $E^2$ . Видно, что для шкал  $E^1$  и  $E^2$  экспериментальные данные существенно отклоняются от прямой. На рис. 12 аналогичное преобразование проведено для случая  $\text{Br}^- + \text{He}$ .

Отметим, что реальная ситуация, как правило, существенно сложнее, чем рассмотренные в предыдущем разделе приближенные расчеты. Так, например, при столкновении отрицательного иона галоида с инертным газом после отрыва электрона атом галоида остается в р-состоянии. Это означает, что имеются два терма нейтральной квазимолекулы —  $\Sigma_1^-$  и  $\Pi$ -термы — две границы сплошного спектра, две критические точки  $R'_0$  и  $R''_0$ , две возможные моды распада квазимолекулярного иона, находящегося в  $\Sigma$ -состоянии. При этом угловой момент слабосвязанного электрона для одной моды ( $\Sigma \rightarrow \Sigma$ ) равен нулю, а для другой ( $\Sigma \rightarrow \Pi$ ) равен единице. Сравнение с опытом показывает, что для  $\text{Cl}^- + \text{He}$  взаимодействие терма молекулярного иона с  $\Pi$ -термом слабое, а взаимодействие с  $\Sigma$ -термом сильное. Соответствующие теоретические оценки, насколько нам известно, не проводились. В принципе возможно наложение двух электронных спектров со сравнимым взаимодействием или почти чистое  $\Sigma - \Pi$  взаимодействие и соответствующий сдвиг спектра в область более высоких энергий.

При столкновении типа  $A^- + A$  с равной вероятностью заселены два терма квазимолекулы — симметричный и антисимметричный относительно плоскости, проходящей посередине между атомами. Соответственно, так же появляются две критические точки пересечения термов. Для системы  $\text{H}^- + \text{H}$  нужно рассматривать два терма  $\Sigma_g$ ,  $\Sigma_u$  и два состояния нейтральной системы  $\Sigma^1$ ,  $\Sigma^3$  с суммарным спином, равным нулю (терм основного состояния молекулы  $\Sigma^1$ ) и единице (отталкивательный триплетный терм  $\Sigma^3$ ). Простое соотношение  $\Gamma \sim E^{l+(3/2)}$  справедливо (при  $l \neq 0$ ) всегда при достаточно малых  $E$  вблизи критической точки. С этой точки зрения зависимости (4.5), (4.7) также являются универсальными при достаточно малых значениях  $E$ . Однако, как уже отмечалось, область применимости этой зависимости трудно оценить и на нынешнем этапе соотношения между теорией и экспериментом эту область естественнее всего определять эмпирически. Вообще говоря, с ростом  $E$  рост  $\Gamma$  замедляется, и при  $R \rightarrow 0$  с приближением системы к сферически симметричному объединенному атому можно ожидать уменьшения  $\Gamma$ , связанного с увеличением общей симметрии системы.

Эти соображения можно использовать для анализа дифференциальных спектров отрыва электронов, полученных в работе <sup>43</sup>. Результат сравнения для столкновения  $\text{Cl}^- + \text{He}$  спектра электронов, вылетающих под углом  $90^\circ$  к направлению падающего пучка, с теоретической кривой изображен на рис. 13.

Небольшие осцилляции в экспериментальном распределении, по-видимому, могут быть связаны с интерференционными эффектами, усредненными по параметру удара. Эти осцилляции наиболее резко должны проявиться в «тройном» дифференциальном сечении, когда фиксируется угол рассеяния тяжелых частиц, энергия и угол вылета электронов, т. е. мы приближаемся к «полному» опыту — точному заданию начального и конечного состояния системы. Согласно с рассмотренными ранее результатами Быдина <sup>3</sup> видно из рисунка. Проинтегрированное по углам вылета электронов сечение уже не будет сохранять следов интерференционных явлений и должно лучше описываться формулами (4.5), (4.7). В данном случае подбором единственного параметра, определяющего положение максимума, мы получаем неплохое согласие теоретической формулы с опытом. К сожалению, в <sup>45</sup> отсутствуют спектры при других энергиях столкнове-

ния — теория однозначно предсказывает изменение спектра в этом случае. Для других пар  $\text{Cl}^- + \text{Ar}$ ,  $\text{Cl}^- + \text{Kr}$  форма спектров хуже описывается

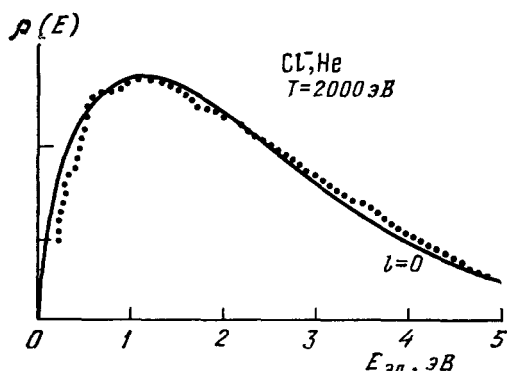


Рис. 13. Сравнение теории (4.7),  $l = 0$ , и эксперимента <sup>45</sup> для пары  $\text{Cl}^-$ , He.

$T = 2000$  эВ. Четко выражена спадающая-низкоэнергетическая часть спектра, предсказываемая теорией. Данные эксперимента представлены в относительных единицах. Максимумы теоретической и экспериментальной кривых совмещены.

формулой (4.5), что, по-видимому, связано со сравнимым вкладом двух мод распада, соответствующих случаям  $l = 0$  и  $l = 1$ . Нарастающая

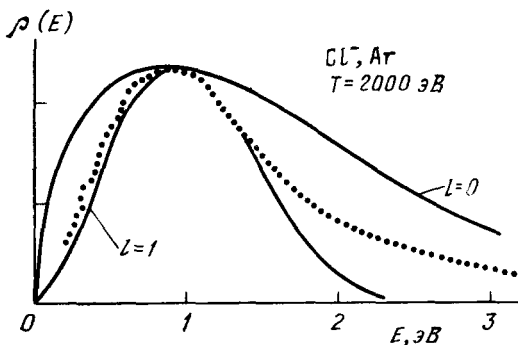


Рис. 14. То же, что на рис. 13, для пары  $\text{Cl}^-$ , Ar.

$T = 2000$  эВ. Теоретические кривые приведены для  $l = 0$  и  $l = 1$  (формула (4.7)).

часть спектра показывает, что случай  $\text{Cl}^- + \text{Ar}$  (рис. 14) лучше описывается формулой (4.7) при  $l = 1$ , а случай  $\text{Cl}^- + \text{Kr}$  скорее соответствует

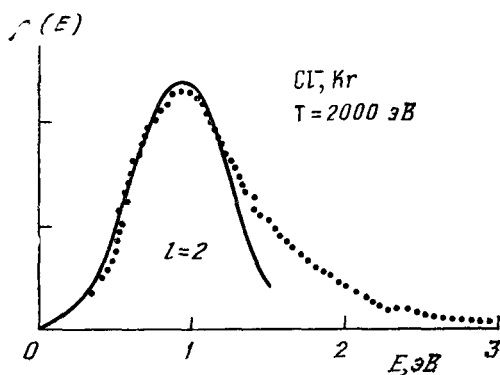


Рис. 15. То же, что на рис. 13, 14, для пары  $\text{Cl}^-$ , Kr.

$T = 2000$  эВ. Теоретическая кривая приведена для  $l = 2$  (формула (4.7)).

даже  $l = 2$  (рис. 15). При этом теоретические формулы дают более быстрый спад спектра при больших энергиях электрона, что явно указывает на замедление роста ширины уровня по сравнению с низкоэнергетической зависимостью  $\Gamma \sim E^{l+(3/2)}$ .

Основное отличие спектров электронов, вылетающих при столкновении нейтральных атомов или положительных ионов, состоит в том, что в показатель экспоненты энергия входит всегда в первой степени. Таким

образом, по сравнению с отрицательными ионами дифференциальный энергетический спектр не стремится к нулю при стремлении энергии электронов к нулю. Это связано с тем, что при отсутствии кулоновского дальнего действия между улетающим электроном и квазимолекулой плотность состояний сплошного спектра при низких энергиях стремится к нулю (тем быстрее, чем больше  $l$ ), тогда как при кулоновском дальнем действии граница сплошного спектра, как уже отмечалось, «размывается» и взаимодействие связанного состояния со сплошным спектром не ослабевает при

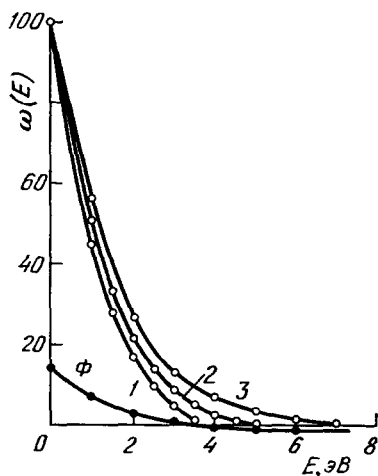


Рис. 16. Эксперимент для интегрального спектра  $\omega(E)$  при ионизации K, Ne.

1 —  $T = 700$  эВ, 2 —  $T = 1260$  эВ, 3 —  $T = 2350$  эВ. Фоновый ток показан при энергии  $T = 2350$  эВ.

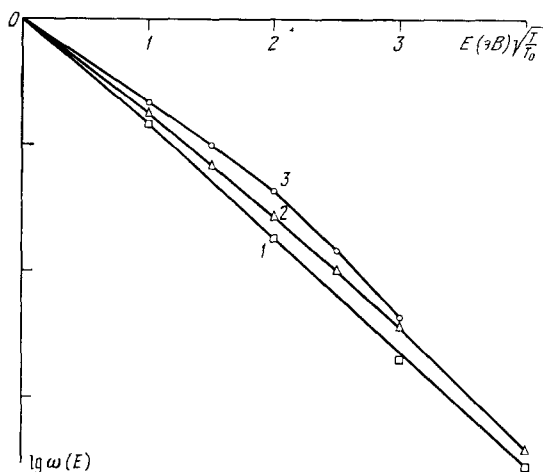


Рис. 17. Сравнение данных рис. 16 с теорией.

По оси абсцисс отложена  $E \sqrt{T/T_0}$ ,  $T_0 = 1260$  эВ, по оси ординат —  $\lg \omega(E)$ . В соответствии с теорией все данные близки к единой прямой.

$E \rightarrow 0$ . На рис. 16 приведены интегральные электронные спектры для столкновения  $K + Ne$  для разных энергий столкновения<sup>19</sup>. Если эти же экспериментальные точки перенести на график, откладывая по оси ординат логарифм интенсивности, а по оси абсцисс энергию электронов, деленную на корень квадратный из энергии столкновения, то получается картина, изображенная на рис. 17, т. е. универсальная прямая линия в пределах ошибок опыта.

Хотя такое хорошее согласие теории и эксперимента наблюдается лишь для небольшого числа пар сталкивающихся атомов, тем не менее важно, что такие «чистые» случаи существуют. Во всех остальных случаях (см. ниже, рис. 22) наблюдается начальный падающий участок спектра при низких энергиях, где теория применима, а дальнейшие отклонения связаны с открытием других каналов распада, замедлением роста  $\Gamma(R)$ , взаимодействием с другими автоионизационными состояниями и т. п.

## 5. АВТОИОНИЗАЦИОННЫЕ СОСТОЯНИЯ И ИХ ВОЗБУЖДЕНИЕ — МОНОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ГРУППЫ ЭЛЕКТРОНОВ

Возбуждение автоионизационных состояний играет важную роль при атомных столкновениях и является предметом многочисленных исследований, результаты которых периодически суммируются в специализированных обзорах, например<sup>28, 73-76</sup>.

Первое экспериментальное указание на возбуждение автоотрывных состояний отрицательных ионов при их столкновениях с атомами следовало из работы <sup>3 \*</sup>). В этой работе для столкновений отрицательных ионов  $I^-$  с атомами He, Ar, Kr наблюдалась моноэнергетическая группа электронов с энергией в области 6—7 эВ, связанная с возбуждением автоотрывных

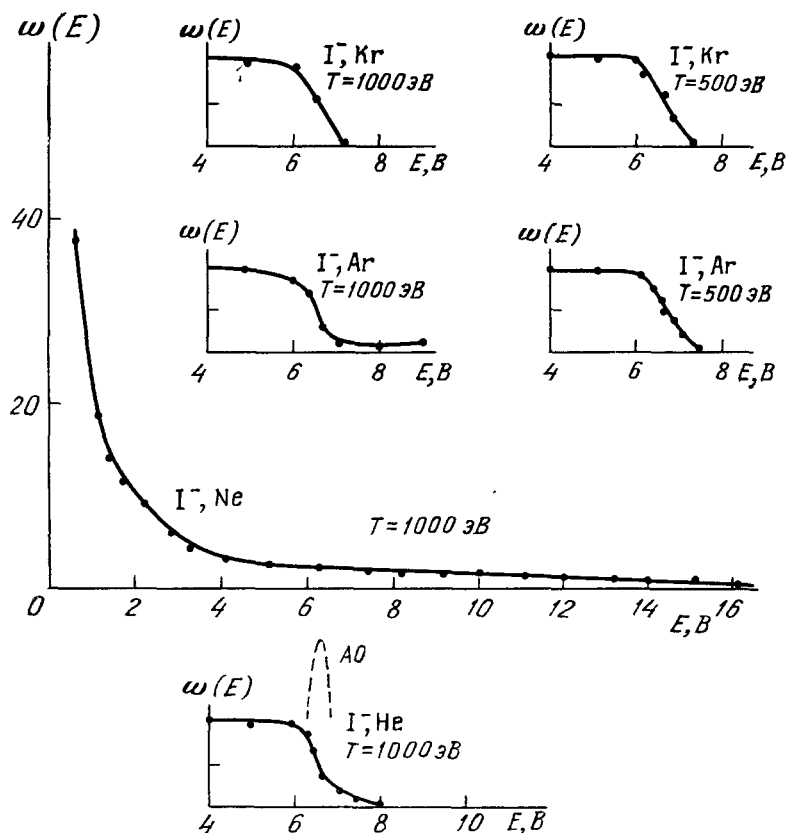


Рис. 18. Интегральный спектр  $\omega(E)$  для  $I^-$ , Ne при энергии  $T = 1000$  эВ и «высокоэнергетические» участки  $\omega(E)$  для  $I^-$ , Ne при  $T = 1000$  эВ и для  $I^-$ , Ar;  $I^-$ , Kr.

По оси абсцисс отложен потенциал задержки  $E$  в В; по оси ординат масштаб произвольный. Круто спадающие участки кривых в «высокоэнергетической» части указывают на возбуждение автоотрывных состояний. АО — пунктиром показано положение наблюдавшегося в <sup>3</sup> моноэнергетического пика в дифференциальном распределении, связанного с возбуждением автоотрывного состояния иона  $I^-$ .

состояний  $I^{--}$ ) (рис. 18). Интенсивность этой группы возрастала с увеличением энергии столкновения (рис. 19). В этой же работе было обнаружено, что условия возбуждения моноэнергетической группы и ее интенсивность не определяются только кинетической энергией относительного движения партнеров. Наблюдается определенная селективность возбуждения — зависимость от индивидуальных особенностей партнеров и их

<sup>\*</sup>) Возбуждение автоионизационных состояний при столкновениях нейтральных частиц впервые наблюдалось в работе <sup>16</sup> при исследовании столкновений атомов инертных газов.

<sup>\*\*</sup>) В одной из последующих работ <sup>35</sup>, посвященной специальному исследованию автоотрывных состояний отрицательных ионов, была тщательно исследована эта область энергий для данного случая и проведена предположительная идентификация автоотрывных состояний (рис. 20).



Рис. 19. Качественная картина формирования энергетического распределения электронов с изменением энергии относительного движения  $W$  (эВ).

Ионы  $I^-$  в He.  $\delta$ -сечение в произв. ед.,  $AO$  — функция возбуждения моноэнергетической группы электронов  $E = 6,41$  эВ, связанной с возбуждением автоотрывного состояния иона  $I^-$ . Большой «парус» характеризует зависимость спектра моноэнергетической группы электронов от энергии сталкивающихся частиц. Малый «парус» характеризует возбуждение моноэнергетической группы электронов

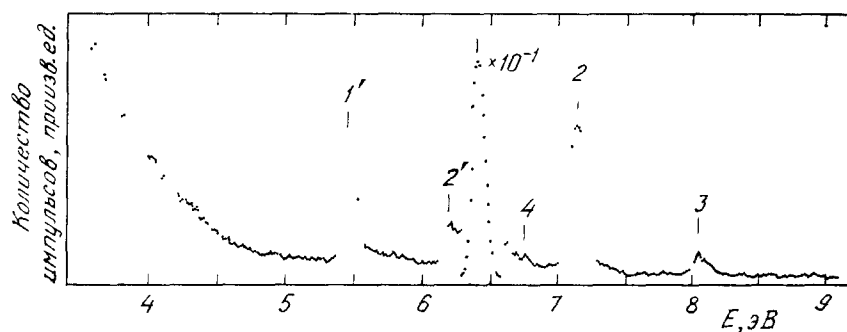
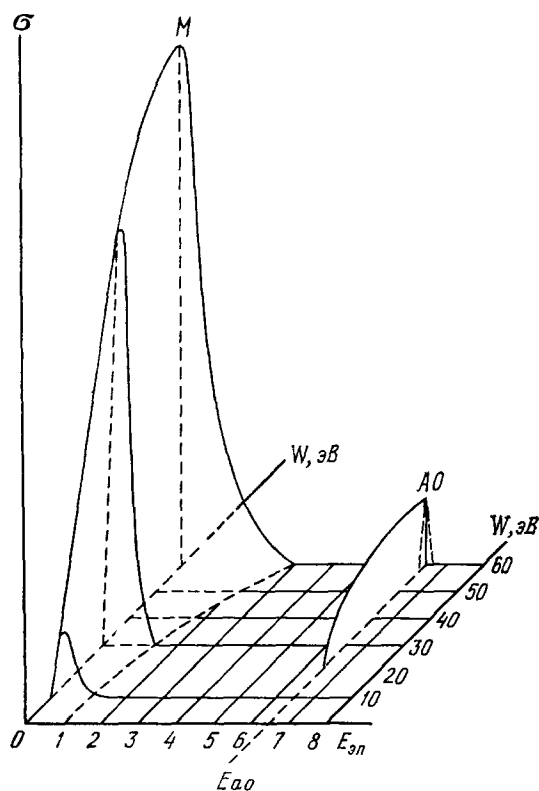


Рис. 20. Часть энергетического распределения электронов, вылетающих при столкновении  $I^-$ , He, измеренная в  $^{35}$  с высоким энергетическим разрешением.

Энергия ионов пучка  $T = 2$  кэВ. Интенсивность основного пика 1, наблюдавшегося в  $^{35}$ , уменьшена в 10 раз. Предположительная идентификация начальных и конечных состояний  $I^-$  и  $I$  приведена в  $^{36}$ .

сочетания \*). Так, при упоминавшемся последовательном переходе от пары  $I^-, He$  к случаям более тяжелых инертных газов эта группа *практически не наблюдалась* для пары  $I^-, Ne$ , а затем вновь наблюдалась в случаях  $I^-, Ar$  и  $I^-, Kr$ . Первое указание на подобное проявление индивидуальных свойств партнеров при столкновении отрицательный ион — атом следовало из работы <sup>8</sup>, где наблюдалась аномалия в величине и поведении полных сечений отрыва электрона для случая  $I^-, Ne$  (рис. 21) \*\*). В недавних работах <sup>45, 77</sup> по измерению дифференциальных сечений столкновения

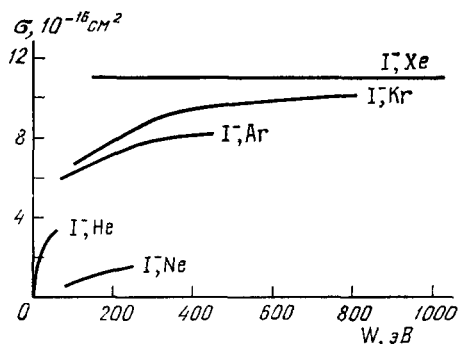


Рис. 21. «Аномально» малое сечение отрыва для пары  $I^-, Ne$  по сравнению с аналогичными сечениями для  $I^-, He$ ;  $I^-, Ar$  и  $I^-, Kr$ .

с применением координатно-чувствительного детектора также наблюдались аномалии для пары  $I^-, Ne$ . Они связываются авторами этих работ с отсутствием пересечения потенциальных кривых  $I^- + Ne X^1\Sigma$  и  $I^- + Ne X^2\Sigma$ .

В цикле последующих работ <sup>29-36</sup> основная цель состояла в исследовании автоотрывных состояний посредством наблюдения моноэнергетических групп и их идентификации.

Таким образом, возникло новое направление — столкновительная спектроскопия отрицательных ионов.

В табл. I <sup>28</sup> приведены данные по наблюдавшимся автоотрывным состояниям.

Таблица I

Автоотрывные состояния отрицательных ионов, наблюдавшиеся с использованием метода возбуждения при столкновениях

Ион	Энергия состояния, эВ	Литература	Ион	Энергия состояния, эВ	Литература	Ион	Энергия состояния, эВ	Литература
$H^-$	$9,59 \pm 0,03$	<sup>29</sup>	$F^-$	$14,85 \pm 0,04$	<sup>32</sup>	$I^-$	$6,41 \pm 0,06$	<sup>35</sup>
$Cl^-$	$8,53 \pm 0,05$	<sup>33</sup>					$6,75 \pm 0,06$	
$Br^-$	$7,39 \pm 0,06$	<sup>34</sup>					$7,15 \pm 0,06$	
$C^-$	$7,44 \pm 0,07$	<sup>30</sup>					$8,06 \pm 0,06$	
$O^-$	$9,50 \pm 0,02$	<sup>31, 36</sup>						
	$10,11 \pm 0,02$							
	$10,87 \pm 0,02$							
	$12,12 \pm 0,02$							
	$13,71 \pm 0,02$							

\*) Интересно отметить аномалии в зависимости условий возбуждения моноэнергетических групп от характера партнеров, наблюдавшиеся в работе <sup>34</sup> для столкновений ионов  $Br^-$  с  $He$  и  $Ar$ . В случае  $Br^-, He$  были зарегистрированы моноэнергетические группы, отвечающие как автоотрывным состояниям  $Br^-$ , так и автоионизационным состояниям нейтральных атомов  $Br$ . В случае же  $Br^-, Ar$  наблюдались только автоотрывные пики от  $Br^-$ . Как указывается в <sup>28</sup>, этот факт не нашел пока удовлетворительного объяснения.

\*\*) Ряд аномалий наблюдался также и в случаях отрыва электрона при столкновениях отрицательных ионов щелочных металлов с атомами инертных газов, например для пар  $Li^-, He$ ;  $Na^-, Ne$  (см. <sup>11</sup>).

В отношении природы этих состояний в работах <sup>28-36</sup> указывается, что они могут быть классифицированы как дважды возбужденные с доминирующими конфигурациями (положительно заряженный остов)  $nl nl$ . Наиболее интенсивной линии обычно отвечает низшее возможное состояние  $ns^2$ . Исключением является возбуждение различных состояний  $2s2p^6$  подболочки для  $O^-$ . Многие из указанных в таблице состояний были независимо определены теоретически для  $C^-$ ,  $O^-$ ,  $Cl^-$ , а также экспериментально другими методами ( $H^-$  — электронный резонанс).

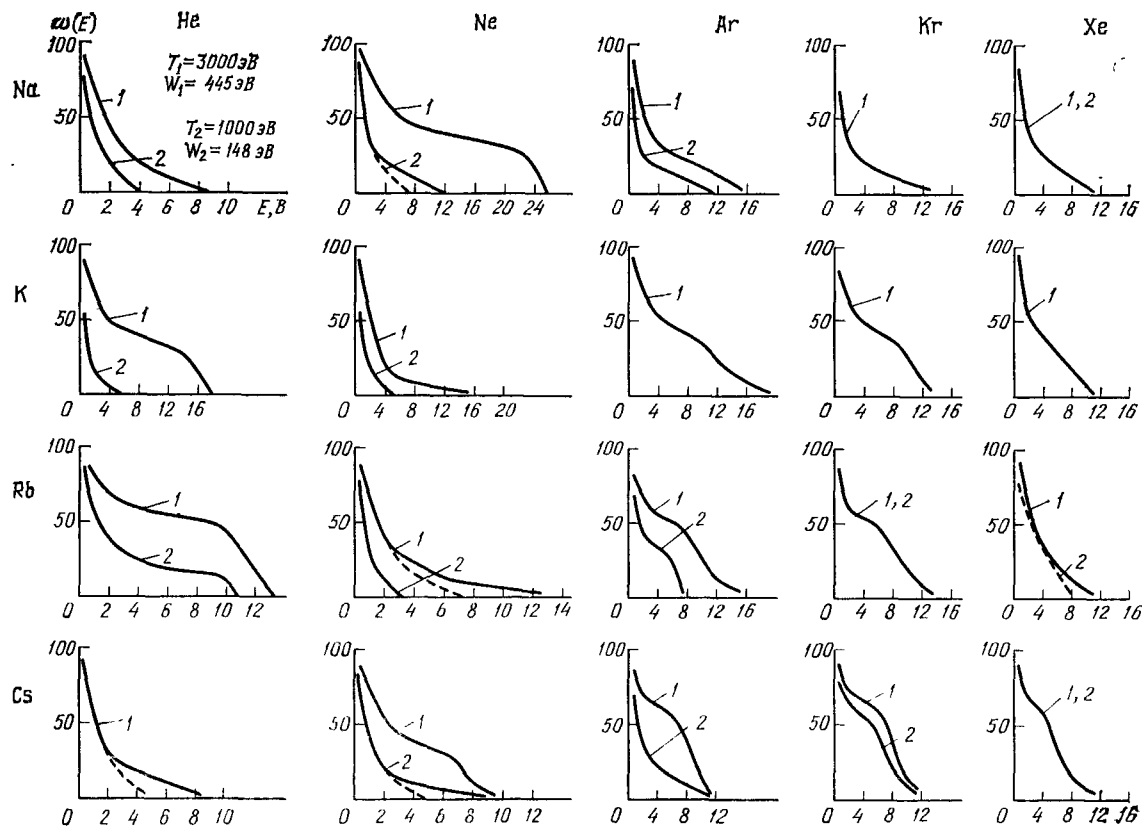
Таким образом, столкновения тяжелых частиц оказалось возможным использовать как удобный способ возбуждения автоотрывных состояний отрицательных ионов. При этом, как указано в работе <sup>28</sup>, ряд систем, которые не могли быть изучены с применением техники электронного резонанса, оказались доступными для исследований с применением данной методики.

Поскольку данные, представленные в таблице, были получены на основании экспериментов, проведенных пока еще для сравнительно небольшого ассортимента отрицательных ионов и в довольно узком интервале энергий столкновения, можно надеяться на то, что столкновительная методика позволит обнаружить еще много автоотрывных состояний для разных отрицательных ионов.

При столкновениях ускоренных нейтральных атомов с атомами, кроме группы «медленных электронов» с энергиями от 0 до нескольких эВ, формирование которой обсуждалось в предыдущем разделе данной статьи, может также происходить возбуждение моноэнергетических групп. Исследования электронных спектров при столкновении нейтральных атомов были начаты уже упоминавшимися работами <sup>16</sup>, в которых исследовались столкновения следующих партнеров:  $(He, He)$ ,  $(Ne, Ne)$ ,  $(Ar, Ar)$ ,  $(Kr, Kr)$ ,  $(Xe, Xe)$  в области энергий в лабораторной системе от 300 до 3000 эВ, однако низкая разрешающая способность аппаратуры затрудняла интерпретацию результатов. Для случая столкновений атомов щелочных металлов (обладающих невысокими потенциалами ионизации) \*)  $Na$ ,  $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$  с атомами инертных газов были проведены систематические исследования электронных спектров в работе <sup>19</sup>, а затем в <sup>78-82</sup>. Исследования электронных спектров при столкновениях нейтральных частиц были продолжены в последующих работах ряда авторов. Проведенные исследования позволили связать появление моноэнергетических групп с возбуждением автоионизационных состояний частицы-снаряда и частицы-мишени. В этих работах основное внимание уделялось идентификации автоионизационных состояний. Следует отметить, что имеет место селективность в возбуждении моноэнергетических групп, которая была прослежена при исследовании столкновений с участием атомов щелочных металлов. Указанную селективность — зависимость условий возбуждения от индивидуальности партнеров — можно проиллюстрировать данными, показанными на рис. 22, на котором представлены интегральные спектры электронов для пар атом щелочного металла — атом инертного газа. Видно, что условия возбуждения не определяются только кинетической энергией относительного движения, а зависят от сочетания партнеров. Селективность процесса возбуждения может, по-видимому, являться характерной особенностью столкновений тяжелых частиц при сравнительно низких энергиях, когда взаимодействуют лишь их наружные оболочки \*\*).

\*) Этот случай ближе соответствует предположениям, положенным в основу теории, развитой в работе <sup>17</sup>.

\*\*) С селективностью процесса возбуждения автоионизационных состояний коррелируют аномалии, наблюдавшиеся при исследовании сечений ионизации щелочных атомов при столкновениях с атомами инертных газов <sup>83</sup>.



По оси абсцисс отложен потенциал задержки  $E$  в В. Масштаб по оси ординат одинаков на всех рисунках ( $\omega(0) = 100\%$ ).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Na	$T_1 = 3000$ $W_1 = 445$ $T_2 = 1000$ $W_2 = 148$	$T_1 = 500$ $W_1 = 223$ $T_2 = 200$ $W_2 = 93$	$T_1 = 2530$ $W_1 = 1604$ $T_2 = 600$ $W_2 = 380$	$T_1 = 1200$ $W_1 = 948$ $T_2 = 600$ $W_2 = 380$	$T_1 = 1200$ $W_1 = 1020$ $T_2 = 600$ $W_2 = 510$
K	$T_1 = 2200$ $W_1 = 204$ $T_2 = 280$ $W_2 = 24$	$T_1 = 2200$ $W_1 = 740$ $T_2 = 260$ $W_2 = 38$	$T_1 = 1000$ $W_1 = 505$ $T_2 = 680$ $W_2 = 770$	$T_1 = 1000$ $W_1 = 680$ $T_2 = 770$ $W_2 = 770$	$T_1 = 1000$ $W_1 = 770$ $T_2 = 770$ $W_2 = 770$
Rb	$T_1 = 3000$ $W_1 = 135$ $T_2 = 1560$ $W_2 = 67,5$	$T_1 = 3000$ $W_1 = 570$ $T_2 = 500$ $W_2 = 95$	$T_1 = 3000$ $W_1 = 954$ $T_2 = 200$ $W_2 = 63$	$T_1 = 3000$ $W_1 = 1500$ $T_2 = 300$ $W_2 = 150$	$T_1 = 3000$ $W_1 = 1815$ $T_2 = 200$ $W_2 = 120$
Cs	$T_1 = 3000$ $W_1 = 87,5$ $T_2 = 1500$ $W_2 = 196$	$T_1 = 2950$ $W_1 = 386$ $T_2 = 300$ $W_2 = 69$	$T_1 = 600$ $W_1 = 138$ $T_2 = 300$ $W_2 = 115$	$T_1 = 600$ $W_1 = 230$ $T_2 = 300$ $W_2 = 115$	$T_1 = 600$ $W_1 = 297$ $T_2 = 300$ $W_2 = 148$

Рис. 22. Интегральные спектры  $\omega(E)$  для столкновений атомов щелочных металлов с атомами инертных газов при различных энергиях в лабораторной системе ( $T$ , эВ) и системе центра инерции ( $W$ , эВ).

В некоторых случаях в интервале проведенных измерений было обнаружено, что суммарный вклад моноэнергетических групп в общее количество вылетающих электронов может быть значительным (например, порядка 40% для случая Rb, He при энергии  $T = 3$  кэВ).

Появление моноэнергетических групп может быть связано также с наблюдавшимся в <sup>80</sup> для случая Rb, Ar своеобразным процессом, являющимся близким аналогом пеннинговской ионизации (возбуждение одной частицы (Ar) в состояние ниже предела ионизации и «пеннинговская ионизация» другой (атома Rb) с вылетом моноэнергетических электронов (см. рис. 22)). Возникновение группы электронов с энергией около 7 эВ (7,2 эВ по данным последующей работы <sup>84</sup>) связывается с протеканием именно такого процесса. Он наблюдался также и для других партнеров, например, для He, Ne; Ar, <sup>85</sup>.

Исследование функций возбуждения моноэнергетических групп при столкновениях нейтральных частиц затруднено сложностями точного измерения интенсивности пучка первичных быстрых атомов. Для пары Ar, Ar в работе <sup>86</sup> наблюдалась функция возбуждения моноэнергетической группы, отвечающая модели Ландау — Зинера (для перехода  $\text{Ar}(3s, 3p^6, 4s)^1S \rightarrow \text{Ar}^+(3s^2, 3p^5) + e^-$  энергия электронов в группе  $E = 9,4$  эВ). Однако многие из наблюдавшихся функций возбуждения не согласуются с данной моделью, имеют более сложный характер и их изучение может стать предметом специальных исследований.

Как указывается в ряде работ (например, в <sup>28</sup>), исследование электронных спектров при столкновениях с участием тяжелых частиц становится удобным средством для чисто спектроскопических исследований, предоставляя для экспериментатора новые возможности по сравнению с методами, основанными на электронно-атомных столкновениях и на исследовании фотопоглощения. С помощью «снарядов» с разными конфигурациями атомного остова и с разными спинами можно, используя селективность процесса возбуждения, «включать» или «выключать» возбуждение тех или иных конкретных уровней (основным ограничением этого направления столкновительной спектроскопии является ограниченное энергетическое разрешение, связанное с кинематикой столкновения (см. раздел Экспериментальная методика), главным образом с доплеровским уширением). В целом исследование моноэнергетических групп, их идентификация, изучение угловых зависимостей, измерение ширины пиков стало интенсивно развивающимся направлением физики атомных столкновений.

С теоретической точки зрения возбуждение автоионизационных и автоотрывных состояний связано с пересечением или псевдопересечением двух или нескольких нестабильных состояний вдали от границы сплошного спектра. Теория таких пересечений является естественным обобщением теории Ландау — Зинера для связанных состояний, а также других случаев — Никитина <sup>87</sup>, Никитина — Демкова (см. <sup>88</sup>), переходов благодаря вращению межъядерной оси и т. п. (см. <sup>1</sup>, <sup>89</sup>). Таким образом, для нестабильных состояний квазимолекулы можно развить теорию переходов, вполне аналогичную теории для связанных состояний, причем эти переходы являются с экспериментальной точки зрения даже более «наблюдаемыми», так как даже движение системы вдоль одного квазистационарного терма отражается на спектре электронов; в точках пересечения термов могут наблюдаться особенности в спектре, возможна интерференция спектров электронов и т. п. Один из примеров такой интерференции для двух групп автоионизационных пиков при столкновении  $\text{K}^+ + \text{Ar}$  наблюдался в работе <sup>90</sup>. Обе группы осциллировали с изменением энергии столкновений в противофазе (рис. 23), что и является доказательством интерференционной природы осцилляций.

Корреляция между особенностями в дифференциальном и полном сечениях рассеяния и включением возбуждения тех или иных энергетических групп электронов указывает на общую причину этих явлений — начало перекрытия электронных оболочек, приводящее к изменению хода термов и к пересечениям термов при строго определенных межъядерных расстояниях  $R$ .

Наряду со спектрами электронов, в которых имеется ярко выраженная низкоэнергетическая часть, согласующаяся с теорией, изложенной в п. 3, или же имеются выраженные автоотрывные моноэнергетические

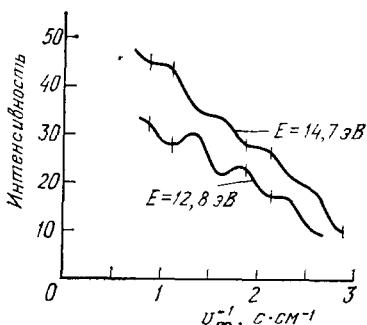


Рис. 23. Осцилляции функций возбуждения (в произв. ед.) групп электронов с энергиями  $E = 14,7$  эВ (верхняя кривая) и  $E = 12,8$  эВ (нижняя кривая) как функция обратной скорости столкновения. Выполняется правило эквидистантности, и осцилляции происходят в противофазе. Пара  $K^+$ , Ag.

группы, есть небольшое количество пар ион — атом и атом — атом, когда спектры имеют аномальную медленно спадающую высокоэнергетическую часть — например,  $I^-$ , Ne; Rb, Ne; K, Ne и другие. Такие аномалии в спектрах сопровождаются аномалиями в полных сечениях; например, для  $I^-$ , Ne сечение при тех же энергиях примерно на порядок ниже, чем для других инертных газов. Для  $I^-$ , Ne есть основания считать, что термы  $I^-$ , Ne и  $I$ , Ne вообще не пересекаются и, таким образом, возбуждение нестабильных состояний квазимолекулы происходит с меньшей вероятностью.

Высокоэнергетическая часть спектра электронов может быть связана с выдвиганием молекулярных орбиталей при сближении атомных частиц и их стабилизации. При этом становится заметной возможность превращения сравнительно большой части кинетической энергии сталкиваю-

щихся частиц в энергию электронного возбуждения. Такое преобразование энергии обычно сильно заторможено из-за большого отношения масс электронов и атомов и отыскание процессов, эффективно заселяющих высоковозбужденные нестабильные состояния, может представлять определенный практический интерес. Затяжка высокоэнергетической части спектра может быть связана с псевдопересечением основного нестабильного терма с другим, более стабильным, причем взаимодействие между ними таково, что система со значительной вероятностью переходит на этот терм и выживает вплоть до меньших  $R$ , когда этот терм выдвигается и вылетают электроны с большей энергией. (Если этот терм совсем узкий, то квазимолекула выживает до разлета и в спектре появляются автоионизационные пики.) Аналогичное объяснение аномальных спектров имеется в работе Далидчика <sup>62</sup>.

## 6. ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Если рассматриваются столкновения атомов, ионов и молекул, отличающихся только изотопическим составом, то все потенциальные кривые, псевдопересечения, критические расстояния, ширины автоионизационных и автоотрывных состояний и т. п. остаются одинаковыми для разных изотопов, и все различия в эффективных сечениях и спектрах вылетающих электронов связаны с динамикой относительного движения ядер разной массы при неизменных электронных термах. Это обстоятельство позволяет делать некоторые качественные выводы даже тогда, когда картина поведе-

ния термов нам количественно неизвестна — только на основании одного изотопического эффекта.

Изотопический эффект для полных сечений ионизации был обнаружен в <sup>91</sup> и наблюдался позднее в <sup>39</sup>. Конкретные измерения изотопического эффекта для спектров вылетающих электронов при столкновении атомов щелочных металлов с молекулами  $H_2$  и  $D_2$  проводились в работе <sup>92</sup>. Благодаря комбинации тяжелый снаряд (щелочной атом) — легкая мишень ( $K$ ,  $Rb$ ,  $Cs$ ;  $H_2$ ,  $D_2$ ) удалось достигнуть довольно малой энергии столкновения в системе центра инерции (10—20 эВ) и аккуратно измерить пороговую область при довольно большой энергии атомов щелочных металлов (250—500 эВ).

Возможны два предельных случая для зависимости сечения и спектров вылетающих электронов от изотопического состава. Простейшим является предел быстрых столкновений, когда, при всех, существенных для данного процесса, значениях параметра удара, траектории частицы-снаряда — почти прямолинейны. При этом мы предполагаем также, что за время столкновения частица-мишень — атом или молекула — практически не смещаются. Тогда очевидно, что все электронные переходы, в том числе и отрыв электрона или ионизация, будут идти одинаково для одних и тех же скоростей частицы снаряда, независимо от изотопического состава снаряда и мишени. Очевидно, что мы должны считать здесь несущественными столкновения, близкие к лобовым, когда траектория заметно искажается, причем по-разному для ядер разной массы. Иначе говоря, нужно, чтобы вклад этой области параметров удара, которая уменьшается с ростом энергии, был пренебрежимо мал.

С другой стороны, при низких энергиях, в околопороговой области, когда процесс отрыва или ионизации требует развития системы вдоль отталкивательного нестационарного терма квазимолекулы, вылет электрона с данной энергией  $E$  происходит лишь при достижении некоторого критического межъядерного расстояния  $R_0$ . Вблизи порога это расстояние достижимо лишь при почти лобовых столкновениях, когда почти вся энергия относительного движения ядер  $W$  переходит в момент наибольшего сближения в потенциальную энергию электронного терма и кулоновского отталкивания ядер. Таким образом, положение порога эффективного сечения при заданной энергии вылетающих электронов зависит только от  $W$  и не зависит от изотопического состава. По мере удаления от порога только радиальная часть энергии  $W$  может перейти в потенциальную, относительная роль столкновений, близких к лобовым, будет уменьшаться, и мы постепенно перейдем к зависимости сечения только от скорости  $v$ .

Измерения сечений ионизации, проведенные в <sup>91</sup>, дают значения порядка  $10^{-17}$  см<sup>2</sup>, малые по сравнению с размерами атомов. Такой результат может быть истолкован двояко: либо процесс идет с малой вероятностью в широком интервале параметров удара («большая, но прозрачная мишень»), либо же с большей вероятностью в малом интервале параметров удара («малая, но плотная мишень»). В первом случае сечения и спектры должны были бы быть одинаковыми для одинаковых скоростей сталкивающихся частиц независимо от изотопического состава. Во втором случае мы в большей или меньшей степени должны приближаться к случаю зависимости сечений (и особенно порогов сечений) только от  $W$ . Табл. II показывает, что значения порогов  $T_{пр}$  (речь идет о «практических» порогах, где сечение, резко падая с энергией, становится сравнимым с погрешностью опыта) для двух измеренных пар атом — молекула действительно почти одинаковы для  $H_2$  и  $D_2$ . В последнем столбце таблицы указан потенциал ионизации атома щелочного металла, т. е. теоретический порог процесса, лежащий значительно ниже практического порога.

Т а б л и ц а II

Пара	$T_{\text{пр}}, \text{эВ}$	$W, \text{эВ}$	$V_1, \text{эВ}$	Пара	$T_{\text{пр}}, \text{эВ}$	$W, \text{эВ}$	$V_1, \text{эВ}$
Cs, H <sub>2</sub>	740	11,0	3,89	Rb, H <sub>2</sub>	490	11,2	4,18
Cs, D <sub>2</sub>	360	10,5	3,89	Rb, D <sub>2</sub>	280	12,5	4,18

Спектры электронов для K, H<sub>2</sub>; KD<sub>2</sub>, как это видно из рис. 24, ближе друг к другу при одинаковых значениях  $W$ , чем при одинаковых значениях  $v$  (или  $T$ ). Таким образом, измерения для данной пары снаряд — мишень

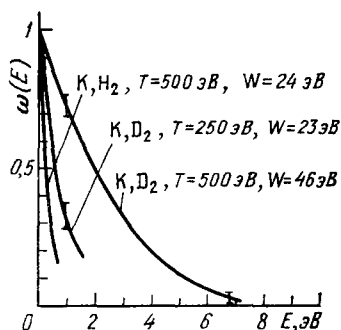
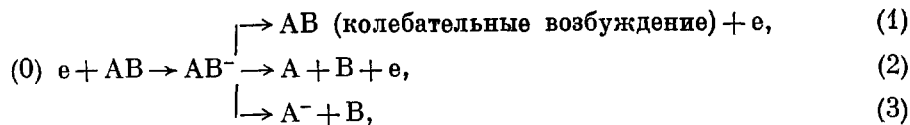


Рис. 24. Изотопический эффект в энергетическом распределении электронов.

прямо указывают на вторую возможность — малое критическое расстояние и наличие «малой плотной мишени» для процесса ионизации (рис. 25).

Измерения в работах <sup>91</sup>, <sup>92</sup> проводились в той области энергий, где сечение растет с энергией и еще не достигает максимума, при котором можно было бы ожидать зависимость сечения только от скорости. Однако для случая пары K, H<sub>2</sub> измерения доведены до места, где намечается переход к максимуму или по крайней мере к более медленному росту сечения (рис. 26). Важно отметить, что этот поворот кривых происходит при одной и той же скорости для H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub>, что также подтверждает теоретические представления. Строго говоря, сечения в этом случае также должны были бы становиться одинаковыми. Возможно, что при измерениях допускалась небольшая абсолютная погрешность при определении давления газа мишени (H<sub>2</sub> и D<sub>2</sub>) и на самом деле сечения при  $v > 1 \cdot 10^7$  см/с ближе друг к другу.

Отметим в заключение, что изотопический эффект наиболее ярко проявляется в процессе резонансного диссоциативного захвата электрона



где конкурируют процессы 0—1, 0—2, 0—3.

При разлете нестабильной квазимолекулы AB<sup>-</sup> происходит обратный распад, и если вероятность процесса 0 → 3 мала по сравнению с 0 → 2, 0 → 1, то  $\int \Gamma dt$  существенно зависит от времени разлета, соответственно от приведенной массы сталкивающихся частиц, т. е. от изотопического состава. Этот эффект был практически одновременно предсказан теорети-



чески <sup>93</sup> и обнаружен экспериментально <sup>94</sup> для  $e + \text{H}_2$  и  $e + \text{D}_2$ , причем сечение уменьшается во много раз при переходе от  $\text{H}_2$  к  $\text{D}_2$ . Большой изотопический эффект той же природы наблюдался для различных органических простых и дейтерозамещенных молекул в работе <sup>95</sup>. Рассматриваемый

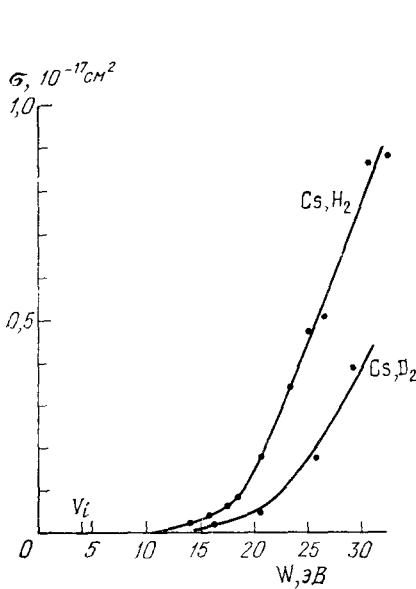


Рис. 25. Изотопический эффект для сечений ионизации.  
Припороговое поведение.

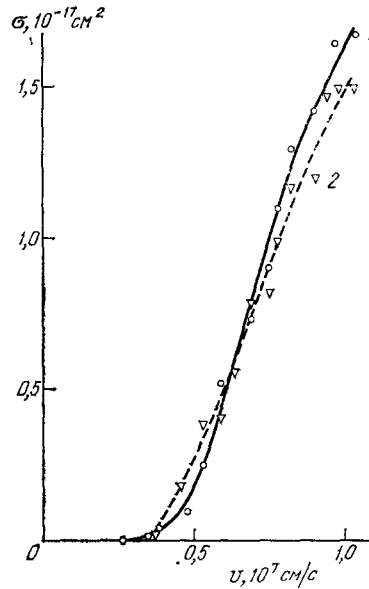


Рис. 26. Изотопический эффект для сечений ионизации.  
1 — К,  $\text{H}_2$ ; 2 — К,  $\text{D}_2$ .

здесь процесс отличается только начальным и конечным каналами ( $1 \rightarrow 2$ ), идет через то же самое промежуточное состояние и тем самым тесно связан с резонансным диссоциативным захватом.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенный в данном обзоре материал позволяет сделать вывод, что исследование спектров электронов, вылетающих при столкновениях атомов и ионов, дает нам информацию о взаимодействии атомных систем, недостижимую другими методами. Фактически эти спектры позволяют исследовать нестабильные по отношению к отрыву электрона термы квазимолекулы как на границе между дискретным и сплошным спектром, так и в глубине сплошного спектра.

Вблизи границы сплошного спектра теория может быть разработана более подробно, спектры характеризуются малым числом эффективных параметров, и согласие теории и эксперимента вполне удовлетворительное. Для отрицательных ионов это возможно потому, что энергии электронного сродства большинства отрицательных ионов меньше 1 эВ <sup>98</sup>. Это, а также сравнительно быстрое убывание силы взаимодействия электрона и атома с расстоянием, позволяет использовать для их описания метод граничного условия <sup>99</sup>. Для атомов в этой же области энергии (ридберговские состояния) аналогичным методом является метод квантового дефекта <sup>100</sup>.

Здесь интересно отметить, что эта область образует весьма специфический класс задач квантовой механики со своими методами и характерными приближениями, некоторые из которых были известны ранее, например,

в теории ядерных взаимодействий (метод потенциала нулевого радиуса), другие же были разработаны специально для этого класса задач, но, по-видимому, могут быть применены и к другим физическим процессам (взаимодействие одного терма с системой термов); таким образом, этот класс задач важен с общетеоретической точки зрения.

Расчеты квазистационарных состояний системы сталкивающихся частиц (квазимолекулы) являются весьма сложными, соответствующие методы для многоэлектронных систем еще только разрабатываются, и скорее можно ожидать сначала накопления экспериментальных данных и их теоретической обработки с целью извлечения зависимости хода термов и их ширины от межъядерного расстояния  $R$ .

При дальнейшем развитии экспериментов весьма важны опыты, регистрирующие одновременно угол рассеяния тяжелых частиц и энергию и направление вылетевшего электрона. Здесь можно ожидать появления быстроосциллирующих распределений, дающих особенно богатую информацию о термах. Несомненно интересно систематическое изучение различных пар  $A^- + B$  и  $A + B$  и поиски монокроматических групп электронов, т. е. возбуждения автоотрывных и автоионизационных состояний атомов и ионов. Весьма важно исследование обратного процесса диссоциативного захвата, который практически не обсуждался здесь, но который тесно связан с процессом отрыва. Теория делает вполне определенные предсказания о спектрах электронов при низкоэнергетических припороговых столкновениях, и экспериментальные данные здесь весьма желательны.

Основная идея объяснения спектра вылетающих электронов «выдвижением» связанного состояния квазимолекулы в сплошной спектр и превращением этого состояния в квазистационарное аналогична идее о выдвигении термов, соответствующих внутренним оболочкам, приводящем к образованию вакансий во внутренних оболочках атомов и ионов — идее, предложенной для объяснения дискретных неупругих потерь <sup>101</sup>, <sup>64</sup> при столкновениях атомов и ионов с энергиями в десятки кэВ и выше. Здесь мы сталкиваемся со своеобразным «автомодельным» свойством атомов: с ростом энергии взаимодействия одни и те же теоретические представления оказываются применимыми ко все более глубоким атомным оболочкам.

Механизмы отрыва электрона при ионно-атомных столкновениях, рассмотренные в данной работе, можно в значительной степени использовать для описания взаимодействия ионов и атомов с поверхностью твердого тела. Это относится прежде всего к взаимодействию налетающих частиц с атомами, адсорбированными на поверхности, слабо взаимодействующими с кристаллической решеткой. Однако во многих случаях процесс взаимодействия налетающей атомной частицы с решеткой может рассматриваться как последовательные парные взаимодействия с атомами решетки <sup>102–105</sup>, и, таким образом, методы теории атомных столкновений здесь оказываются вполне применимыми. В настоящее время уже достаточно широко используется методика ионной оже-спектроскопии (см. <sup>105</sup>; современное состояние освещено в докладах на последней, 6-й Всесоюзной конференции по взаимодействию атомных частиц с твердым телом <sup>106</sup>). В этой методике используется образование вакансий во внутренних оболочках атомных частиц. При переходе к более медленным налетающим ионам можно ожидать, что описанная в п. 3 настоящего обзора общая теория взаимодействия одного уровня с группой уровней может быть применена для описания вылета электрона либо наружу из кристалла, либо в свободную зону — зону проводимости. Переход к более медленным налетающим частицам приводит к уменьшению повреждений анализируемого объекта. Многие из результатов, обсуждающихся в этой статье, можно применить к изучению спектра электронов, вылетающих при столкновении медлен-

ных ионов или атомов с поверхностью, используя это в качестве эффективного метода исследования ее свойств. В частности, исследование низкоэнергетической части электронного спектра — от долей эВ до примерно 10—20 эВ, а также поиски моноэнергетических электронов, связанных с образованием свободных атомов и ионов в автоионизационном состоянии, может оказаться уникальным методом исследования зонной структуры самых наружных слоев кристалла, поверхностных зон и т. п. Обсуждавшийся в гл. 3 общий метод описания взаимодействия нестационарного уровня со сплошным спектром (в частности, с электронной зоной), по-видимому, можно использовать для теоретического анализа низкоэнергетической части спектра электронов, вылетающих при бомбардировке поверхности атомами или ионами. Наконец, наличие моноэнергетических групп электронов, характерных для данных партнеров и селективно возбуждаемых в зависимости от их сочетания, может позволить исследовать самые наружные слои кристалла без существенных повреждений его, и с этой точки зрения медленные ионы и инициируемые ими процессы (в том числе внутренняя и внешняя электронная эмиссия при бомбардировке этими ионами) являются важным инструментом для исследования поверхности.

Рассмотренные здесь процессы вылета электрона при медленных атомных столкновениях тесно связаны с другими процессами, например с ассоциативным отрывом электрона (и обратным процессом диссоциативного захвата). В этом случае вылетающий электрон уносит так много энергии, что сталкивающиеся атомные частицы остаются в связанном состоянии и, соответственно, спектр электронов при ассоциативном отрыве отражает распределение образующейся молекулы по вращательным и колебательным состояниям.

Важным с общетеоретической точки зрения является исследование ширины нестабильных термов квазимолекулы при малых межъядерных расстояниях — при переходе к пределу объединенного атома. Как уже отмечалось, есть основания думать, что с приближением квазимолекулы к сферической симметрии ( $R \rightarrow 0$ ) ширины термов должны существенно уменьшаться. Достаточно общее теоретическое или экспериментальное подтверждение этого было бы весьма интересно.

Из всего сказанного видно, что исследование спектров электронов, вылетающих при медленных столкновениях ионов и атомов, тесно связано со многими другими областями физики, имеет важное значение для ряда практических приложений и позволяет получить уникальную информацию о нестабильных термах квазимолекулы.

В целом исследование нестабильных термов молекул представляет собой не менее обширное поле деятельности, чем исследование стабильных термов оптическими и столкновительными методами.

Изложенный здесь эффективный метод исследования этих термов с помощью электронных спектров может быть назван электронной спектроскопией нестационарных состояний молекул.

Ленинградский электротехнический институт  
им. В. И. Ульянова (Ленина)  
Ленинградский государственный университет  
им. А. А. Жданова

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин Е. Е., Смирнов Б. М. — УФН, 1978, т. 124, с. 201.
2. Bydin Yu. F. — In: Abstracts of Papers of 5th Intern. Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions. — Leningrad: Nauka, 1967. — P. 218.
3. Быдин Ю. Ф. — Письма ЖЭТФ, 1967, т. 6, с. 827.
4. Дукельский В. М., Зандберг Э. Я. — ЖЭТФ, 1951, т. 21, с. 1270.

5. Hasted J. B.— Proc. Roy. Soc. Ser. A, 1952, v. 212, p. 235; 1954, v. 222, p. 74.
6. Hasted J. B., Stedeford J. B. H.— Ibid, 1955, v. 227, p. 466.
7. Sida D. W.— Proc. Phys. Soc. Ser. A, 1955, v. 68, p. 240.
8. Быдин Ю. Ф., Дукельский В. М.— ЖЭТФ, 1956, т. 31, с. 569.
9. Hummer D. G., Stebbings R. F., Fite W. L., Branscomb L. M.— Phys. Rev., 1960, v. 119, p. 668.
10. Смирнов Б. М., Фирсов О. Б.— ЖЭТФ, 1964, т. 47, с. 232.
11. Быдин Ю. Ф.— ЖЭТФ, 1966, т. 50, с. 35.
12. Risley J.— In: Proc. 11th ICPEAC. Invited Papers and Progress Reports.— Amsterdam; New York; Oxford: North-Holland, 1980.— P. 619.
13. Демков Ю. Н.— ЖЭТФ, 1964, т. 46, с. 1126.
14. Демков Ю. Н.— ЖЭТФ, 1966, т. 49, с. 885.
15. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме.— М.: Атомиздат, 1968.
16. Berry H. W.— Phys. Rev., 1961, v. 121, p. 1714; 1962, v. 127, p. 1634.
17. Демков Ю. Н., Комаров И. В.— ЖЭТФ, 1966, т. 50, с. 286.
18. Демков Ю. Н., Ошеров В. И.— ЖЭТФ, 1967, т. 53, с. 1589.
19. Бyдин Yu. F., Ogurtsov V. I.— In: Abstracts of Papers of 5th ICPEAC.— Leningrad: Nauka, 1967.— P. 220.
20. Огурцов В. И., Быдин Ю. Ф.— ЖЭТФ, 1969, т. 57, с. 1908.
21. Olson R. E., Liu B.— Phys. Rev. Ser. A, 1979, v. 20, p. 1344.
22. Гауясц J. P., Esaulov V. Цит. в <sup>22</sup> сб.— P. 665.
23. Девдариани А. З.— ЖТФ, 1973, т. 43, с. 399.
24. Базылев В. А., Жеваго Н. К.— ЖЭТФ, 1975, т. 69, с. 853.
25. Herzenberg A., Ojha P.— Phys. Rev. Ser. A, 1979, v. 20, p. 1905.
26. Девдариани А. З., Островский В. Н., Себякин Ю. Н.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 909; 1977, т. 73, с. 412, 1984; 1979, т. 76, с. 529; см. также: Письма ЖЭТФ, 1977, т. 3, с. 873.
27. Базылев В. А., Жеваго Н. К., Чибисов М. И.— ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1285.
28. Risley J.— In: Proc. of 6th Intern. Conference on Atomic Physics.— Riga: Zinatne, 1979.— P. 223.
29. Risley J. S., Edwards A. K., Geballe R.— Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 9, p. 1115.
30. Geballe R., Risley J. S.— In: 8th ICPEAC, Abstracts of Papers.— Belgrad, 1973.— V. 2, p. 834.
31. Lee N., Edwards A. K.— Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 11, p. 1768.
32. Edwards A. K., Risley J. S., Geballe R.— Ibid., 1971, v. 3, p. 583.
33. Edwards A. K., Cunningham D. L.— Ibid., 1974, v. 9, p. 1011.
34. Cunningham D. L., Edwards A. K.— Ibid., 1973, v. 8, p. 2960.
35. Edwards A. K., Cunningham D. L.— Ibid., 1974, v. 10, p. 448.
36. Cunningham D. L., Edwards A. K.— Phys. Rev. Lett., 1974, v. 32, p. 915.
37. Edwards A. K., Cunningham D. L.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 8, p. 168.
38. Wijnaendts van Resandt R. W., den Hartink H. C., Los J.— J. Phys. Ser. E, 1976, v. 9, p. 507.
39. Wijnaendts van Resandt R. W., Champion R. L., Los J.— Chem. Phys., 1977, v. 20, p. 107.
40. Aberle W., Grosser J., Krüger W.— Ibid., 1979, v. 41, p. 245.
41. Gerber G., Morgenstern R., Niehaus A.— J. Phys. Ser. B, 1972, v. 6, p. 493.
42. Зигбан К. и др. Электронная спектроскопия.— М.: Мир, 1971.
43. Афанасьев В. П., Явор С. Я. Электростатические анализаторы для пучков заряженных частиц.— М.: Наука, 1978.
44. Фридрихов С. А. Энергоанализаторы и монохроматоры для электронной спектроскопии.— Л.: Изд-во ЛГУ, 1978.
45. Козлов И. Г. Современные проблемы электронной спектроскопии.— М.: Атомиздат, 1973.
46. De Vreugd C. Electron Detachment in Ion Atom Collisions: Thesis.— Amsterdam: FOM Institute, 1980.
47. Мессе Г. Отрицательные ионы.— М.: Мир, 1979.
48. Rudd M. E., Jorgensen T., Volz D.— Phys. Rev., 1966, v. 151, p. 28.
49. Гордеев Ю. С., Огурцов Г. Н.— ЖЭТФ, 1971, т. 80, с. 2051.
50. Lozier W. W.— Phys. Rev., 1930, v. 36, p. 1285.

50. Вилесов Ф. И., Курбатов Б. Л., Теренин А. Н.— ДАН СССР, 1961, т. 138, с. 1329.
51. Baldwin G. G.— Bull. Amer. Phys. Soc., 1964, v. 9, p. 53.
52. Baldwin G. G., Friedman S. I.— Rev. Sci. Instr., 1967, v. 38, p. 519.
53. Леонас В. Б.— УФН, 1979, т. 128, с. 319.
54. Esaulov V. E., Dhuicq, Gauyasq J. P.— J. Phys. Ser. B, 1978, v. 11, p. 1049.
55. Девдаргани А. З., Демков Ю. Н.— Вестн. Ленингр. ун-та, 1971, № 16, с. 23.
56. Девдаргани А. З.— ТМФ, 1972, т. 11, с. 213.
57. Демков Ю. Н., Друкарев Г. Ф., Кучинский В. В.— ЖЭТФ, 1970, т. 58, с. 944.
58. Девдаргани А. З., Демков Ю. Н.— ТМФ, 1964, т. 21, с. 74.
59. Демков Ю. Н., Друкарев Г. Ф.— ЖЭТФ, 1965, т. 44, с. 691.
60. Демков Ю. Н., Кучинский В. В.— Опт. и спектр., 1973, т. 35, с. 804.
61. Демков Ю. Н., Островский В. Н.— ЖЭТФ, 1970, т. 59, с. 1765; в кн. Проблемы теоретической физики.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1973,— С. 279.
62. Далидчик Ф. И., Иванов Г. К.— Опт. и спектр., 1975, т. 28, с. 633.
63. Лопанцева Г. Б., Фирсов О. Б.— ЖЭТФ, 1966, т. 50, с. 975.
64. Lichten W.— Phys. Rev. Ser. A, 1967, v. 164, p. 131.  
Fano U., Lichten W.— Phys. Rev. Lett., 1965, v. 14, p. 627.  
Lichten W.— J. Phys. Chem., 1980, v. 84, p. 2102.
65. Born M., Fock V.— Zs. Phys., 1928, v. 51, p. 165.
66. Чаплик А. В.— ЖЭТФ, 1963, т. 45, с. 1518.
67. Бородин В. М.— Вестн. Ленингр. ун-та, 1978, № 16, с. 18.
68. Бородин В. М.— Ibid., 1978, № 22, с. 47.
69. Демков Ю. Н., Островский В. Н. Метод потенциалов нулевого радиуса в атомной физике.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975.
70. Demkov Yu. N.— Цит. в <sup>12</sup> сб.— Р. 645.
71. Соловьев Е. А.— ЖЭТФ, 1976, т. 70, с. 572.
72. Демков Ю. Н. Проблемы теории атомных столкновений.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1975.
73. Ogurtsov G. N.— Rev. Mod. Phys., 1972, v. 44, p. 1.
74. Edwards A. K.— In: Proc. of 9th ICPEAC, Invited Lectures, Review, Papers and Progress Reports.— Seattle, 1976.— Р. 790.  
Morgenstern R.— Ibid.— Р. 345.
75. Schulz G. I.— Rev. Mod. Phys. 1973, v. 45, p. 423.
76. Быдин Ю. Ф.— В кн. Сборник по физике электронных и атомных столкновений: Материалы 2-й Всесоюзной школы.— Ленинград, 1973.— С. 99.
77. De Vreugd C., Wijnaendts van Resandt R. W., Los J.— Chem. Phys. Lett., 1979, v. 64, p. 175.
78. Огурцов В. И., Быдин Ю. Ф.— Письма ЖЭТФ, 1969, т. 10, с. 134.
79. Ogurtsov V. I., Bydin Ju. F.— In: Proc. of 6th ICPEAC.— Boston, 1969, p. 475.
80. Быдин Ю. Ф., Огурцов В. И., Спразетдинов В. С.— Письма ЖЭТФ, 1971, т. 13, с. 340.
81. Быдин Ю. Ф., Огурцов В. И.— Астрон. вестн., 1971, т. 5, с. 98.
82. Быдин Ю. Ф., Огурцов В. И.— В кн. Тезисы 5-й Всесоюзной конференции по физике электронно-атомных столкновений.— Ужгород, 1972.— С. 123.
83. Dukelsky V. M., Bydin Yu. F., Bukteev A. M.— In: Proc. of 4th Intern. Conference on Ionization Phenomena in Gases. Uppsala, 1960, Amsterdam; North-Holland, 1960.— Р. 165.
84. Morgenstern R., Trainer M. Цит. в <sup>74</sup> сб.— Р. 872.
85. Gerber G., Morgenstern R., Niehaus A.— J. Phys. Ser. B, 1972, v. 5, p. 1396.
86. Gerber G., Morgenstern R., Niehaus A.— Ibid., 1972, v. 6, p. 493.
87. Никитин Е. Е.— Опт. и спектр., 1962, т. 6, с. 761; Изв. АН СССР. Сер. физ., 1963, т. 8, с. 996.
88. Демков Ю. Н.— ЖЭТФ, 1963, т. 45, с. 195.
89. Bates D. R., Williams D. A.— Proc. Phys. Soc., 1964, v. 83, p. 425.  
Demkov Yu. N., Kunasz C. V., Ostrovsky V. N.— Phys. Rev. Ser. A, 1978 v. 18, p. 2097.
90. Bydin Yu. F., Godakov S. S., Lavrov V. M.— In: 10th ICPEAC, Abstracts of Papers.— V. 2, p. 966.

- Bydin Yu. F., Vol'pryas V. A., Godakov S. S.— Phys. Lett., 1974, v. 50, p. 2399.
91. Быдин Ю. Ф., Бухтеев А. М.— ЖЭТФ, 1960, т. 30, с. 546.
  92. Bydin Yu. F., Ogurtsov V. I., Sirazetdinov V. S.— In: 7th ICPEAC. Abstracts of Papers, Amsterdam, 1971.— P. 1133.
  93. Демков Ю. Н.— Вестн. Ленингр. ун-та, 1965, т. 15, № 11, с. 150; Phys. Lett., 1965, v. 15, p. 235.
  94. Rapp D., Sharp T. E., Briglia D. D.— Phys. Rev. Lett., 1965, v. 14, p. 533.
  95. Хвостенко В. И., Фурлей И. И., Аминев И. Х., Мазунов В. А.— Хим. выс. энергий, 1978, т. 7, с. 537.
  96. Смирнов Б. М.— УФН, 1981, т. 133, с. 569.
  97. Taylor R. D., Delos J. B., Wang T. S.— In: 12th ICPEAC. Abstracts of Contributed papers, Gatlinburg, Tennessee, USA, 1981.— V. 1, p. 527.
  98. Дукельский В. М.— В кн. Проблемы современной физики: Сборник статей к 100-летию со дня рождения А. Ф. Иоффе.— Л.: Наука, 1980.— С. 473.
  99. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы.— М.: Атомиздат, 1978.
  100. Burgess A., Seaton M. J.— Rev. Mod. Phys., 1958, v. 30, p. 992.
  101. Афросимов В. В., Гордеев Ю. С., Панов М. Н., Федоренко Н. В.— ЖТФ, 1964, т. 34, с. 1624; 1966, т. 36, с. 123.
  102. Аброян И. А., Еремеев М. А., Петров Н. Н.— УФН, 1967, т. 92, с. 106.
  103. Арифов У. А. Взаимодействие атомных частиц с поверхностью твердого тела.— М.: Наука, 1968.
  104. Быдин Ю. Ф., Вольпяс В. А.— В кн. Второй Всесоюзный симпозиум по взаимодействию атомных частиц с твердым телом: Сборник докладов.— М., 1972.— С. 17.
  105. Петров Н. Н., Аброян И. А. Диагностика поверхности с помощью ионных пучков.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977.
  106. Дорожкин А. А., Петров А. А.— В кн. Материалы 6-й Всесоюзной конференции по взаимодействию атомных частиц с твердым телом,— Минск, 1981.— Ч. 1, с. 193.
- Дорожкин А. А., Петров Н. Н., Синьков Ю. П.— Ibid.— С. 196.