

539.19

ЭКСИМЕРНЫЕ МОЛЕКУЛЫ**Б. М. Смирнов****СОДЕРЖАНИЕ**

1. Введение	53
2. Структура и параметры связи эксимерных молекул	53
3. Излучательные параметры эксимерных молекул	61
4. Образование эксимерных молекул при химических реакциях	65
5. Образование эксимерных молекул при тройных столкновениях	69
6. Тушение эксимерных молекул при столкновениях	75
7. Заключение	77
Цитированная литература	77

1. ВВЕДЕНИЕ

Эксимерные молекулы — возбужденные молекулы, которые образуют устойчивую химическую связь только в возбужденном состоянии. К такому классу молекул относится любая двухатомная молекула, один из атомов которой обладает замкнутой электронной оболочкой. В основном состоянии этой молекулы обменное взаимодействие между атомами, отвечающее перекрытию электронных оболочек, соответствует отталкиванию. Поэтому химическая связь в основном состоянии молекулы отсутствует, а при возбуждении атома с замкнутой оболочкой она может возникнуть. Тем самым класс эксимерных молекул весьма широк.

Исследования эксимерных молекул проводилось в двух направлениях. Одно из них связано с кинетикой ультрафиолетового излучения при прохождении электронного пучка через инертный газ. В этом случае заметная доля энергии электронного пучка преобразуется в возбуждение эксимерных молекул — двухатомных возбужденных молекул инертного газа. Другое направление связано с созданием и исследованием характеристик эксимерных лазеров. Ясно, что выходные характеристики эксимерных лазеров зависят от параметров используемых в них эксимерных молекул. Поэтому развитие эксимерных лазеров сопровождалось получением информации об эксимерных молекулах. Эксимерным лазерам посвящен целый ряд обзоров (см., например, ^{1,2}). В данной статье наше внимание будет сосредоточено на самих эксимерных молекулах как на физических объектах. Однако прикладные исследования привели к тому, что основная информация по эксимерным молекулам относится к молекулам, состоящих из двух атомов инертного газа, либо из атома инертного газа и атома галогена. Такие молекулы и будут в основном объектом нашего рассмотрения. Цель обзора — исследовать параметры этих молекул, а также процессы, приводящие к их образованию или разрушению.

2. СТРУКТУРА И ПАРАМЕТРЫ СВЯЗИ ЭКСИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Рассмотрим характер образования связи и ее параметры в изученных эксимерных молекулах. Наша цель — выяснить закономерности образования эксимерных молекул и сравнить характеристики связи с параметрами

более простых систем. Рассмотрим сначала эксимерные молекулы, состоящие из двух одинаковых атомов инертного газа. Обменное взаимодействие двух атомов инертного газа в основном состоянии, которое отвечает перекрытию электронных оболочек взаимодействующих атомов, соответствует отталкиванию. Для двух одинаковых атомов инертного газа, один из которых находится в возбужденном состоянии, обменное взаимодействие приводит к притяжению атомов. Оно отвечает обмену возбуждением между взаимодействующими атомами. Тем самым, молекула, состоящая из возбужденного и невозбужденного одинаковых атомов инертного газа, в одном из состояний химически устойчива. В этом случае взаимодействующие частицы образуют ковалентную связь.

Если представить атом инертного газа, состоящим из атомного остатка и одного валентного электрона, то обменное взаимодействие, обеспечивающее связь в эксимерной молекуле, может описываться обменными интегралами двух типов:

$$\langle \psi_a(1) \varphi_b(2) | V | \psi_a(2) \varphi_b(1) \rangle,$$

$$\langle \psi_a(1) \varphi_b(2) | V | \varphi_a(1) \psi_b(2) \rangle;$$

здесь индексы a, b означают, у какого атомного остатка находится соответствующий электрон, волновые функции ψ и φ относятся к основному и возбужденному состоянию валентного электрона соответственно, в аргументе волновой функции указан номер электрона, V — оператор взаимодействия электронов.

Как видно, первый интеграл перекрытия отвечает обменному взаимодействию, когда электроны меняют атомные остатки, с которыми они связаны, причем возбужденный электрон переносит с собой возбуждение. Во втором случае передача возбуждения осуществляется за счет дальнего действующего взаимодействия, в основном диполь-дипольного. Однако для инертных газов сила осциллятора перехода даже в резонансное воз-

бужденное состояние относительно невелика ($\sim 0,1$). Поэтому обменное взаимодействие в эксимерной молекуле определяется интегралами первого типа. Если считать, что орбита возбужденного электрона достаточно велика, то первый обменный интеграл эксимерной молекулы инертного газа перейдет в обменный интеграл молекулярного иона инертного газа. Тем самым параметры эксимерной молекулы инертного газа можно сравнивать с параметрами молекулярного иона инертного газа. В табл. I представлены параметры связи для молекулярного иона инертного газа. Следует ожидать, что энергии диссоциации для эксимерных молекул инертного газа окажутся несколько ниже, а равновесные расстояния между ядрами несколько большими, чем соответствующие характеристики для молекулярных ионов инертного газа.

Рассмотрим структуру нижних возбужденных состояний эксимерной молекулы инертного газа. Эти состояния отвечают взаимодействию атома в основном состоянии и атома в возбужденном состоянии с электронной оболочкой $np^5, (n+1)s$. Имеется четыре связанных состояния такого типа в соответствии с разными спиновыми состояниями атомного остатка и возбужденного электрона, а также разным состоянием орбитального

Таблица I
Параметры молекулярных ионов
инертного газа 3-7

Молекулярный ион	Энергия диссоциации D_e , эВ	Равновесное расстояние между ядрами r_m , Å
Ne $^+_{2,3}$	2,47	1,08
Ne $^+_{1,2}$	1,16	1,75
Ar $^+_{2,3}$	1,23	2,48
Kr $^+_{2,3}$	1,15	2,79
Xe $^+_{2,3}$	1,03	3,27

момента атомного остатка. Исследуем сначала рассматриваемые состояния эксимерной молекулы в рамках случая «а» по Хунду^{8,9}, когда спин-орбитальное взаимодействие мало по сравнению с электростатическим. Тогда состояние эксимерной молекулы будут описываться следующими квантовыми числами: 1) полный спин молекулы; 2) проекция орбитального момента на соединяющую ядра ось; 3) четность состояния при отражении электронов относительно плоскости симметрии, которая перпендикулярна к соединяющей ядра оси и делит ее пополам (для четного состояния g волновая функция электронов при такой операции не изменяет знака, для нечетного состояния u — меняет знак); 4) четность состояния при отражении электронов относительно плоскости, соединяющей ядра (для четного состояния $(+)$ волновая функция электронов при такой операции не изменяет знака, для нечетного состояния $(-)$ — изменяет знак). Кроме того, как это принято, по мере роста возбуждения мы будем характеризовать состояние молекулы буквами X, A, B, C и т. д. для состояний нулевого спина и буквами a, b, c и т. д. для состояний молекулы с единичным спином.

Однако для аргона и более тяжелых инертных газов предположения случая «а» по Хунду не выполняются. Поэтому спин молекулы и проекции орбитального момента электронов на ось молекулы перестают быть квантовыми числами. Вместо этого в качестве квантового числа мы имеем проекцию полного момента на соединяющую ядра ось. В соответствии с этим обозначения случая «а» по Хунду для нижних состояний молекулы следует изменить следующим образом при переходе к случаю «с» по Хунду, в котором спин-орбитальное взаимодействие не считается малым:

$$X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 0_g^+, \quad a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 1_u, \quad 0_u^-, \quad A^1\Sigma_u^+ \rightarrow 0_u^+, \quad b^3\Sigma_g^+ \rightarrow 1_g, \quad 0_g^-. \quad (1)$$

В табл. II представлены параметры нижних связанных состояний молекулы инертного газа в обозначениях случая «а» по Хунду для лег-

Таблица II

Параметры эксимерных гомоядерных молекул
инертного газа

Молекула, состояние	r_m , Å	D_e , эВ	Литература
He ₂ ($a^3\Sigma_u^+$)	1,05	2,0	10, 11
He ₂ ($A^1\Sigma_g^+$)	$1,06 \pm 0,02$	$2,47 \pm 0,08$	12–18
Ne ₂ ($a^3\Sigma_u^+$)	1,79	0,47	19, 20
Ar ₂ ($1_u, 0_u^-$)	$2,38 \pm 0,05$	$0,72 \pm 0,06$	21–23, 55
Ar ₂ (0_u^+)	$2,37 \pm 0,05$	$0,69 \pm 0,05$	22–24, 55
Xe ₂ ($1_u, 0_u^-$)	3,03	0,79	25
Xe ₂ (0_u^+)	3,02	0,77	25

ких-и в обозначениях случая «с» по Хунду для тяжелых атомов. На рис. 1 приводятся электронные термы эксимерной молекулы Ar₂^{*}⁵⁵, составленной из возбужденного атома аргона Ar ($3p^5 4s$) и атома аргона в основном состоянии. Эти термы рассчитаны с учетом спин-орбитального взаимодействия. Как видно, при большом обилии состояний квазимолекулы для заданной электронной оболочки атомов имеется только три состояния $1_u, 0_u^-, 0_u^+$ с химической связью.

Энергия диссоциации эксимерной молекулы Ne₂^{*} заметно превышает энергию диссоциации других эксимерных молекул (см. табл. II). Это

связано с большим числом внутренних валентных электронов у остальных атомов инертного газа. Эти внутренние валентные электроны создают отталкивательную часть потенциала при взаимодействии иона инертного

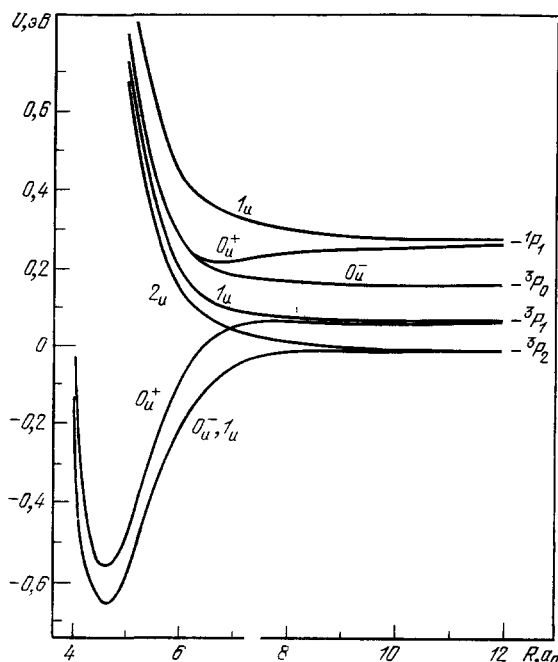


Рис. 1. Электронные термы нижних состояний возбужденной молекулы аргона.

газа со своим атомом. Тем самым отталкивательное взаимодействие в случае молекулярного иона He_2^+ имеет место при заметно более близких расстояниях между ядрами, чем для других молекулярных ионов инертного газа. Соответственно, глубина ямы потенциала взаимодействия в случае He_2^+ заметно превышает указанную характеристику для молекулярных ионов других инертных газов.

Нижнее возбужденное состояние двухатомных молекул гелия и неона при больших расстояниях между ядрами можно представить в виде молекулярного иона и валентного электрона: $A_2^+ ({}^2\Sigma_g^+) + e ({}^2\sigma_u)$. Орбиталь валентного электрона σ_u приводит к отталкиванию. Поэтому при больших расстояниях между ядрами обменное взаимодействие приводит к

отталкиванию между атомами, которое при средних расстояниях между ядрами сменяется притяжением атомов. Тем самым потенциальная кривая рассматриваемого состояния имеет отталкивательный горб. То же относится и к следующему возбужденному состоянию $A^1\Sigma_u^+$. В табл. III приведены параметры горба в случае взаимодействия двух атомов гелия и неона *).

Таблица III

Положение и высота горба в потенциале взаимодействия атомов инертного газа в нижних электронных состояниях

Молекула, состояние	Расстояние между ядрами для вершины горба, Å	Высота горба, 10^{-3} эВ	Литература
$\text{He}_2 (a^3\Sigma_u^+)$	3,1	60 ± 5	16, 26-32
$\text{He}_2 (A^1\Sigma_u^+)$	2,8	50 ± 5	15, 18, 33-35
$\text{Ne}_2 (a^3\Sigma_u^+)$	2,6	110	19
$\text{Ne}_2 (A^1\Sigma_u^+)$	2,5	200	19

*) В случае гелия наиболее надежный способ определения этих параметров связан с обработкой дифференциального сечения рассеяния метастабильного атома на атоме в основном состоянии. Для неона данные табл. III получены на основании расчетов потенциальных кривых возбужденной молекулы.

Для более тяжелых атомов инертного газа спин-орбитальное взаимодействие перемешивает состояния с разной проекцией орбитального момента на соединяющую ядра ось, в результате чего горб пропадает. Следует отметить, что наличие горба в потенциале взаимодействия с участием возбужденного атома гелия и неона отражается на ряде процессов с их участием, в частности, на передаче возбуждения от возбужденного атома гелия невозбужденному (см., например, ^{36,37}), процессах образования метастабильной молекулы при тройных столкновениях (см. гл. 5) и т. д.

Таблица IV

Потенциалы ионизации возбужденных атомов инертного газа и атомов щелочного металла ³⁸ *)

Атом, состояние	He (2 ³ S)	He (2 ¹ S)	Ne (3 ² P ₂)	Ne (3 ² P ₁)	Ne (3 ² P ₀)	Ne (1 ¹ P ₁)	Ar (3 ² P ₂)	Ar (3 ² P ₁)
Потенциал ионизации, эВ	4,77	3,97	4,94	4,89	4,85	4,72	4,46	4,14
Атом, состояние	Ar (1 ³ P ₁)	Ar (1 ¹ P ₁)	Kr (3 ² P ₂)	Kr (3 ² P ₁)	Kr (3 ² P ₀)	Kr (1 ¹ P ₁)	Xe (3 ² P ₂)	Xe (3 ² P ₁)
Потенциал ионизации, эВ	4,04	3,93	4,08	3,97	3,44	3,36	3,81	3,69
Атом, состояние	Xe (3 ² P ₀)	Xe (1 ¹ P ₁)	Li (2 ² S)	Na (3 ² S)	K (4 ² S)	Rb (5 ² S)	Cs (6 ² S)	
Потенциал ионизации, эВ	2,68	2,56	5,39	5,14	4,34	4,18	3,89	

*) Квантовые числа нижних возбужденных состояний для атомов неона, аргона, криптона, ксенона, имеющих электронную оболочку $np^5, (n+1)s$, даются в обозначениях LS-связи. В обозначениях Рака состояние s_5 эквивалентно состоянию 3P_2 в LS-связи, состояние s_4 эквивалентно 3P_1 , а состояния s_3, s_2 совпадают соответственно с состояниями 3P_0 и 1P_1 в представлении LS-связи. Состояния s_5, s_4, s_3, s_2 в обозначениях Рака отвечают соответственно состояниям $\left[\frac{3}{2}\right]_2^0, \left[\frac{3}{2}\right]_1^0, \left[\frac{3}{2}\right]_0^0$ и $\left[\frac{1}{2}\right]_0^0$ в обозначениях $j-j$ -связи.

Рассмотрим взаимодействие возбужденного атома инертного газа с атомом галогена. В этом случае также образуется химическая связь. Однако она имеет другую природу. Потенциал ионизации атомов инертных газов в нижних возбужденных состояниях (табл. IV) близок к энергии

Таблица V

Энергии отрыва электрона в отрицательных ионах галогенов ³⁸

Отрицательный ион	F ⁻ (1S)	Cl ⁻ (1S)	Br ⁻ (1S)	I ⁻ (1S)
Энергия связи электрона, эВ	3,40	3,62	3,36	3,08

сродства к электрону атомов галогена (табл. V). В соответствии с этим эксимерные молекулы, состоящие из возбужденных атомов инертных газов и атомов галогенов, образуют ионную связь, так что возбужденный электрон атома инертного газа частично переходит к атому галогена.

На рис. 2 представлены электронные термы эксимерной молекулы XeF , восстановленные на основании спектроскопических данных, соответствующих излучению радикала XeF в ксеноновой матрице^{39,40}. Как видно, притяжение в эксимерной молекуле определяется пересечением соответствующего терма с термом, отвечающим взаимодействию ионов Xe^+ и F^- . Квазимолекула, составленная из Xe^+ ($^2P_{3/2}$, $^2P_{1/2}$) и отрицательного иона F^- (1S), имеет три электронных терма. Единственным сохраняющимся квантовым числом в данном случае является проекция полного момента на соединяющую ядра ось. Эта величина может быть равна $3/2$

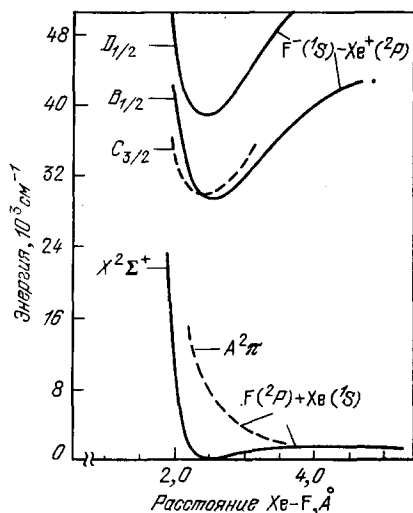


Рис. 2. Ход потенциальных кривых радикала XeF .

Нижние электронные термы X, A соответствуют основному состоянию взаимодействующих атомов, верхние термы B, C, D образуются с участием ионных состояний.

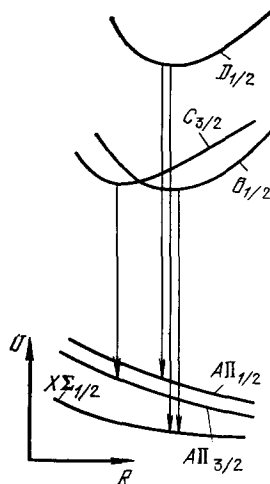


Рис. 3. Нижние термы молекулы, составленной из атома инертного газа атома галогена, и интенсивные излучательные переходы между ними.

или $1/2$ при взаимодействии Xe^+ ($^3P_{3/2}$) и F^- (1S) и равна $1/2$ при взаимодействии Xe^+ ($^2P_{1/2}$) и F^- (1S). Соответствующие термы возбужденной молекулы по мере роста возбуждения обозначаются как $B_{1/2}$, $C_{3/2}$ и $D_{1/2}$. Именно в этих состояниях осуществляется сильная химическая связь в эксимерной молекуле.

Нижние электронные термы, отвечающие взаимодействию атомов в основном состоянии $\text{Xe} (^1S) + \text{F} (^2P)$, обозначаются как $X^2\Sigma_{1/2}$, $A^2\Pi_{3/2}$ и $A^2\Pi_{1/2}$ (по мере возбуждения). В соответствующем терме указывается проекция орбитального момента на соединяющую ядра ось и в качестве индекса проекция полного момента атома на эту ось. В рассматриваемом случае электроны практически остаются у своих атомов, так что спин-орбитальное взаимодействие, которое определяется областью координат электрона внутри атома галогена, может рассматриваться независимо от электростатического взаимодействия, отвечающего перекрытию электронных оболочек атомов. Поэтому при не очень близких расстояниях между ядрами мы можем использовать проекцию орбитального момента электрона в качестве квантового числа.

Представленная картина расположения электронных термов в случае взаимодействия атома инертного газа и атома галогена имеет место для разных элементов инертного газа и галогена. В случае взаимодействия

в молекуле XeF для нижнего состояния $X^2\Sigma_{1/2}$ существует небольшая связь за счет ион-ионного взаимодействия (глубина ямы для основного состояния XeF ($X^2\Sigma_{1/2}$) составляет примерно 0,146 эВ ^{40,41}). В остальных случаях химическая связь при взаимодействии атомов инертного газа и галогена отсутствует. Поэтому энергии диссоциации соответствующих молекул не превышают тепловых энергий, а при равновесном расстоянии между ядрами для эксимерной молекулы имеет место отталкивательное взаимодействие между атомами инертного газа и галогена в основном состоянии. На рис. 3 схематически представлены нижние термы эксимер-

Таблица VI

Параметры потенциала взаимодействия для молекул, состоящих из атома инертного газа и атома галогена *)

Молекула, состояние	r_m , Å	D_e , эВ	Литература
NeF ($B_{1/2}$)	2,00	6,41	43
NeF ($C_{3/2}$)	1,99	6,35	43
ArBr ($B_{1/2}$)	2,81	4,74	44
KrF ($B_{1/2}$)	2,51	5,30	45-47
KrF ($C_{3/2}$)	2,44	5,24	45, 46
KrF ($D_{1/2}$)	2,47	5,26	45, 46
XeF ($X\Sigma_{1/2}$)	2,29	0,146	40, 41
XeF ($B_{1/2}$)	2,63	5,30	41, 47-50
XeF ($C_{3/2}$)	2,56	5,03	41, 48, 49
XeF ($D_{1/2}$)	2,51	5,46	41, 48, 49
XeCl ($X\Sigma_{1/2}$)	3,2	0,032	51
XeCl ($B_{1/2}$)	3,22	4,23	47, 49, 50
XeCl ($C_{3/2}$)	3,14	4,14	49
XeCl ($D_{1/2}$)	3,18	4,17	49
XeBr ($B_{1/2}$)	3,38	4,30	47, 49, 50
XeBr ($C_{3/2}$)	3,31	3,95	49
XeBr ($D_{1/2}$)	3,34	3,98	49
XeI ($B_{1/2}$)	3,62	4,08	47, 49
XeI ($C_{3/2}$)	3,57	3,71	49
XeI ($D_{1/2}$)	3,59	3,75	49

*) D_e — глубина ямы потенциала взаимодействия, которая для эксимерной молекулы отвечает диссоциации молекулы на положительный и отрицательный ионы, r_m — соответствующее этому расстояние между ядрами.

ной молекулы, составленной из возбужденного атома инертного газа и атома галогена, а также термы, отвечающие основному состоянию этих атомов ⁴².

В табл. VI приведены параметры потенциала взаимодействия рассматриваемых эксимерных молекул. Они получены из обработки спектров эксимерных молекул. Обычно В и С — состояния эксимерной молекулы, состоящей из атома инертного газа и атома галогена, разделены неболь-

шой энергией. В табл. VII приводится разность энергий между днами ям потенциальных кривых для С и В — состояний рассматриваемых эксимерных молекул.

По своей структуре возбужденный атом инертного газа аналогичен атому щелочного металла. Действительно, возбужденный электрон для

Таблица VII

Разность энергий $\Delta T = T_{eC} - T_{eB}$ между минимумами потенциальных кривых эксимерных молекул для $C_{3/2}$ - и $B_{1/2}$ -состояний ²⁰⁸⁻²⁰⁸

Молекула	KrF	KrCl	XeF	XeCl	XeBr	XeI
$\Delta T, \text{ см}^{-1}$	200	375	600	130	80	200

нижних возбужденных состояний атома инертного газа находится в s-состоянии, как и валентный электрон атома щелочного металла. Потенциалы ионизации рассматриваемых возбужденных атомов инертных газов того же масштаба, что и потенциалы ионизации атомов щелочных металлов (см. табл. IV). В связи с этим рассматриваемые эксимерные молекулы должны быть аналогичны молекулам галогенидов щелочных металлов. Это подтверждается данными табл. VIII, взятой из работы ⁴⁷.

Таблица VIII

Параметры эксимерных молекул, состоящих из возбужденных атомов инертного газа и атомов галогенов и находящихся в состоянии $B_{1/2}$, и параметры молекул, содержащих атомы галогенов и атомы щелочных металлов ⁴⁷

Молекула	Равновесное расстояние между ядрами $r_m, \text{ \AA}$	Энергия диссоциации молекулы $D_e, \text{ эВ}^*)$	Энергия колебательного кванта $h\omega, \text{ см}^{-1}$
KrF *	2,27	5,54	310
⁸⁵ RbF	2,27	5,80	373
XeF *	2,49	5,30	309
CsF	2,35	5,66	353
Xe ³⁵ Cl *	2,94	4,53	195
CsCl	2,91	4,87	214
XeBr *	2,96	4,30	120
Cs ⁷⁹ Br	3,07	4,71	150
XeI *	3,31	4,08	112
CsI	3,35	4,39	119

*) Энергия диссоциации соответствует разрыву молекулы на положительный и отрицательный ионы.

Как следует из анализа табл. VIII, замена возбужденного атома инертного газа атомом щелочного металла с тем же состоянием возбужденного электрона не сильно изменяет параметры молекулы. Тем самым атом щелочного металла является хорошей моделью для возбужденного атома инертного газа.

В рассмотренных эксимерных молекулах имеет место ковалентная связь (для молекулы типа Ar_2^*) или ионная связь (для молекулы типа ArF^*). Из атомов инертного газа и галогенов могут быть образованы более сложные молекулы, такие, как, например, Ar_2F^* , Kr_2F^* . В таких молекулах одновременно осуществляется как ионная связь (между атомом фтора и возбужденным атомом инертного газа), так и ковалентная химическая связь (между атомами инертного газа, один из которых находится в возбужденном, другой — в основном состоянии). При образовании связи возбужденный электрон в большой степени переходит в поле атома галогена, так что рассматриваемое соединение оказывается типа $\text{Ar}_2^+ \text{F}^-$. Энергия диссоциации эксимерной молекулы типа Ar_2F^* ниже, чем энергия диссоциации соответствующего молекулярного иона (в данном случае Ar_2^+). Поэтому трехатомные эксимерные молекулы менее устойчивые, чем двухатомные, энергия диссоциации которых в несколько раз выше, чем трехатомных. Среди трехатомных эксимерных молекул наименее устойчивыми являются молекулы, содержащие два разных атома инертных газов. Энергия диссоциации соответствующего молекулярного иона, включающего ион и атом инертного газа разного сорта, значительно ниже энергии диссоциации гомоядерного двухатомного молекулярного иона. В последнем случае осуществляется ковалентная химическая связь, в то время как в молекулярном ионе с разными ядрами такой обмен затруннен из-за разных потенциалов ионизации. В качестве численного подтверждения этого вывода укажем, что энергия диссоциации молекулярного иона ArXe^+ составляет 0,14 эВ⁵³, иона KrXe^+ — 0,37 эВ⁵³, иона ArKr^+ — 0,59 эВ⁵³, иона NeKr^+ — 0,055 эВ²⁰⁹, иона NeXe^+ — 0,04 эВ²⁰⁹, тогда как иона Kr_2^+ — 1,15 эВ (см. табл. I).

Тем самым энергия диссоциации трехатомных эксимерных молекул с разными атомами инертного газа составляет порядка 0,1 эВ и их образование в возбужденном газе затруднено. Среди таких молекул оптимальные условия связи отвечают случаю, когда геометрические размеры атома инертного газа и атома галогена близки. Только такие трехатомные эксимерные молекулы с разными атомами инертного газа наблюдались (см. ниже, табл. XI).

3. ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ЭКСИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Важным параметром эксимерных молекул является их излучательное время жизни. Генерация в эксимерных лазерах обусловлена излучательным распадом эксимерных молекул. Поэтому информация об излучательных временах жизни эксимерных молекул вытекает из анализа характеристик эксимерного лазера или спектроскопических данных такой системы. В табл. IX приводятся времена жизни эксимерных молекул относительно их излучательного распада. Излучательный распад эксимерной молекулы создает полосу перехода, отвечающую разным колебательно-вращательным состояниям начального и конечного состояний перехода. В табл. IX — длина волны наиболее интенсивных переходов.

Время жизни эксимерных молекул инертных газов восстанавливается по времени затухания интенсивности ультрафиолетового (УФ) излучения в некоторой полосе спектра. Инертный газ возбуждается внешним источником малой длительности, как правило, электронным пучком *).

*) Преобразование энергии электронного пучка в энергию возбуждения эксимерных молекул, излучательный распад которых создает УФ излучение, происходит с заметной эффективностью. Так, эффективность превращения энергии электронного пучка в энергию электронного возбуждения эксимерных молекул составляет $15 \pm \pm 7\%$ в аргоне⁶³, $4 \pm 1,6\%$ в криптоне⁶⁹, $10 \pm 4\%$ в ксеноне⁶³ и $17 \pm 4\%$ в смеси Ne, Xe, HCl⁷⁸.

Таблица IX

Излучательные времена жизни эксимерных гомоядерных молекул инертного газа. Приводятся значения, усредненные по результатам указанных работ, а представленная погрешность отвечает этому усреднению

Возбужденная молекула *)	Излучательное время жизни, 10^{-9} с	Литература
$\text{Ne}_2 (a^3\Sigma_u^+)$	8000 ± 3000	56-58
$\text{Ne}_2 (A^1\Sigma_u^+)$	2,8	56
$\text{Ar}_2 (1_u, 0_u^-)$	3600 ± 600	58-62
$\text{Ar}_2 (0_u^+)$	$5,0 \pm 0,6$	61-64
$\text{Kr}_2 (1_u, 0_u^-)$	300 ± 40	58, 59, 65-70
$\text{Kr}_2 (0_u^+)$	6 ± 2	63, 69, 70
$\text{Xe}_2 (1_u, 0_u^-)$	110 ± 20	25, 61, 62, 66, 71, 77
$\text{Xe}_2 (0_u^+)$	6 ± 1	25, 61, 62, 66, 71, 77

*) Обозначения состояний отвечают случаю «а» по Хунду для легких и случаю «с» по Хунду для тяжелых атомов. Переход между этими обозначениями согласно формуле (1).

УФ излучение в заданной области спектра отвечает распаду одного или нескольких состояний возбужденной молекулы. Поэтому измерение времени распада отдельных состояний при разных давлениях позволяет

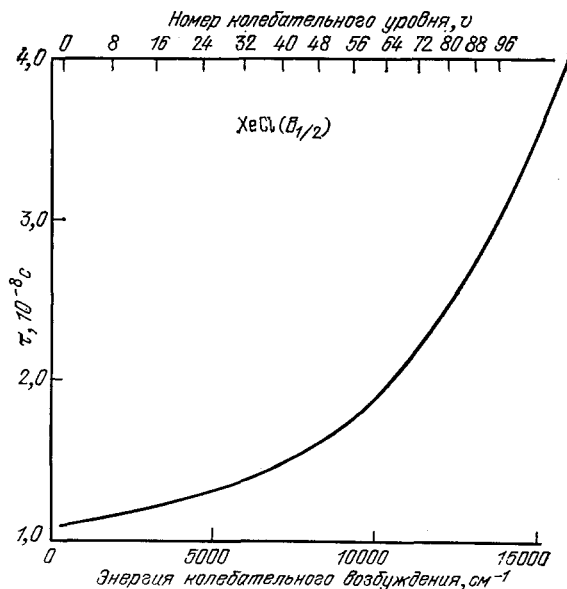


Рис. 4. Излучательное время жизни состояния $B_{1/2}$ эксимерной молекулы XeCl в зависимости от колебательного возбуждения молекулы 211 .

с учетом кинетики процесса распада возбужденных состояний восстановить как излучательное время жизни отдельных возбужденных состояний молекулы, так и константы скорости парных и тройных процессов образования молекул и переходов между их состояниями. Поскольку излучательные времена жизни первых возбужденных состояний молекул инертного газа сильно различаются (см. табл. IX), то данный метод может

привести к заметной погрешности, если распад отдельных состояний четко не разделяется. При составлении табл. VIII мы отбрасывали результаты работ, сильно отличающиеся от их усредненных значений. Это возможно благодаря большой статистике.

В случае эксимерных молекул, состоящих из атомов инертного газа и галогена, описанный метод измерения излучательных времен жизни надежней, поскольку излучательный распад каждого из состояний идентифицируется по длине волны. Ширина полосы излучения за счет рассматриваемого электронного состояния эксимерной молекулы, содержащей возбужденный атом инертного газа и атом галогена, обычно меньше расстояния до следующей полосы. Поэтому отдельные переходы четко разделяются.

В табл. X представлены времена жизни эксимерных молекул, состоящих из атомов инертных газов и галогенов. Излучательные времена жизни соответствующего электронного состояния зависят от колебательного возбуждения. По мере возбуждения молекулы равновесное расстояние между ядрами в ней увеличивается, а взаимодействие между электронными состояниями перехода уменьшается, т. е. излучательное время жизни возрастает. На рис. 4 в качестве иллюстрации этого факта приводится зависимость излучательного времени жизни от колебательного воз-

Таблица X

Излучательные времена жизни эксимерных молекул, состоящих из атомов инертного газа и атомов галогена

Эксимерная молекула	Длина волны перехода, мкм	Излучательное время жизни, 10^{-9} с	Литература
NeF ($B_{1/2}$)	0,108	2,5	43, 46
ArF ($B_{1/2}$)	0,193	4	46
KrF ($B_{1/2}$)	0,248	8 ± 1	46, 67, 79-82
XeF ($B_{1/2}$)	0,352	16 ± 2	40, 49, 81, 83, 91, 210
XeF ($C_{3/2}$)	0,450	100 ± 5	40, 91-94, 210
XeF ($D_{1/2}$)	0,260	11 ± 1	40, 49, 96
ArCl ($B_{1/2}$)	0,175	9	96
KrCl ($B_{1/2}$)	0,222	19	96
XeCl ($B_{1/2}$)	0,308	11 ± 1	49, 78, 97, 214
XeCl ($C_{3/2}$)	0,330	120 ± 10	49, 78, 214
XeCl ($D_{1/2}$)	0,236	9,6	49
XeBr ($B_{1/2}$)	0,282	15 ± 3	49, 98
XeBr ($C_{3/2}$)	0,302	120	49
XeBr ($D_{1/2}$)	0,221	9	49
XeI ($B_{1/2}$)	0,254	14 ± 2	49, 99, 100
XeI ($C_{3/2}$)	0,292	110	49
XeI ($D_{1/2}$)	0,203	9	49
Ar ₂ F (2B_2)	0,284	180 ± 20	80, 101, 102, 212
Kr ₂ F (2B_2)	0,420	170 ± 20	80, 102, 103
Xe ₂ Cl (2B_2)	0,490	150 ± 30	54, 104, 105
Xe ₂ Br (2B_2)	0,440	245 ± 30	218

буждения для эксимерной молекулы $\text{XeCl}(B_{1/2})$. Эти данные рассчитаны в работе ²¹¹ с учетом восстановленных из эксперимента спектроскопических параметров данной молекулы. Как видно, с ростом колебательного возбуждения увеличивается и излучательное время жизни эксимерной молекулы.

В табл. X включены излучательные характеристики некоторых трехатомных эксимерных молекул. Эти молекулы обладают относительно небольшой энергией связи (см. гл. 2) и поэтому менее эффективно образуются в возбужденном газе, чем двухатомные эксимерные молекулы. Однако при излучательном распаде они дают широкую полосу излучения. Это может быть интересно с точки зрения создания перестраиваемого лазера в ультрафиолетовой области спектра, ибо каждый такой лазер в принципе может плавно перестраиваться в пределах полосы излучения эксимерной молекулы. В табл. XI приводятся длины волн для центра полосы излучения трехатомных эксимерных молекул и ширина полосы их излучения.

Таблица XI

Полоса эмиссии трехатомных эксимерных молекул

Эксимерная молекула	Центр полосы излучения, мкм	Полуширина полосы, мкм	Литература
Ne_2F	0,121 0,145	0,008 —	99 215
Ar_2F	0,295	0,05	100, 106, 107, 108, 215, 216
Ar_2Cl	0,246	—	108
Kr_2F	0,400	0,06	106, 108
Kr_2Cl	0,325 0,335	0,033 0,07	106 109
Kr_2Br	0,312	0,115	109
Xe_2H	0,630	0,100	216
Xe_2Cl	0,490 0,502	0,08 0,03	110, 216 103
Xe_2Br	0,420 0,440	0,08 0,03	109, 215 218
Xe_2I	0,375	—	215
NeKrCl	0,247	0,025	109
ArKrF	0,305	0,065	111
ArKrCl	0,270	0,046	111
KrXeF	0,480	0,110	108
KrXeCl	0,370	0,080	111
KrXeBr	0,330	0,045	111
KrXeI	0,290	—	111

Атом ртути по своей структуре близок к атому инертного газа. В основном состоянии он имеет замкнутую электронную оболочку, а в нижних возбужденных состояниях его электронная оболочка $6s6p$, так что эти состояния описываются теми же квантовыми числами, что и возбужденный атом инертного газа. Поэтому нижние состояния двухатомной эксимерной молекулы ртути такие же, как и у эксимерных молекул инертного газа в нижних состояниях. В табл. XII приведены излучательные времена жизни этих состояний. Приведенная информация получена при исследовании излучательных характеристик паров ртути. Что касается эксимерной молекулы, состоящей из возбужденного атома ртути и атома галогена, то ее состояние с ионной связью имеет структуру $\text{Hg}^+(6s) - \text{R}$ (R — атом галогена). В отличие от эксимерных молекул, состоящих из возбужденного атома инертного газа и атома галогена, в данном случае мы имеем только одно сильно связанное состояние. Это повышает эффек-

тивность преобразования энергии внешнего источника возбуждения смеси в энергию излучения на данном переходе и представляет интерес с точки зрения эксимерных лазеров.

Таблица XII

Излучательные времена жизни эксимерных молекул,
включающих возбужденные атомы ртути

Возбужденная молекула	Длина волны фотона, Å	Излучательное время жизни, 10^{-9} с	Литература
Hg ₂ (A _{1u})	0,335	$1,2 \cdot 10^3$	112
Hg ₂ (B _{0u})	0,225	2,4	113
HgCl (B _{1/2})	0,56	27 ± 3	114, 115
HgBr (B _{1/2})	0,5	24 ± 1	116, 117
HgI (B _{1/2})	0,44	27	117
Hg ₃ *	0,485	$1,7 \cdot 10^4$	118

Мы исследовали только эксимерные молекулы, состоящие из возбужденных атомов инертного газа и атомов инертного газа или атомов галогенов. Ясно, что класс эксимерных молекул гораздо шире и наш выбор обусловлен только современным состоянием исследования в этой области. Среди других эксимерных молекул, по которым имеется информация, отметим молекулу, состоящую из метастабильного атома кислорода O(¹S) и атома инертного газа. Такие молекулы представляли интерес для лазеров, работающих вблизи перехода ¹S—¹D атома кислорода ($\lambda = 5577$ Å). Лазерная генерация в смеси с криптоном и ксеноном была осуществлена в работах ¹¹⁹⁻¹²¹. Полагалось, что поскольку метастабильные атомы кислорода обладают большим временем жизни, то можно создать высокую плотность таких атомов в газе при его фотолизе. Это привело бы к максимальным энергиям лазерного излучения, которые можно было бы снять в импульсе с единицы объема, и тем самым позволило бы создать эффективные лазеры для термоядерных исследований. Однако из-за тушения метастабильных атомов кислорода при столкновении с молекулами газа такие планы не осуществились.

Эксимерные молекулы типа AO(¹S) являются демонстрацией того, как взаимодействие снимает запрет на излучательный переход. Действительно, излучательное время жизни метастабильного атома кислорода O(¹S) составляет 0,8 с ¹²², излучательное время жизни эксимерной молекулы ArO(¹S) равно $3,8 \cdot 10^{-6}$ с ¹²³, а излучательное время жизни для молекулы XeO(¹S) составляет ¹²⁴⁻¹²⁷ $(2 \pm 1) \cdot 10^{-7}$ с.

4. ОБРАЗОВАНИЕ ЭКСИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

Эксимерные молекулы в возбужденном газе образуются из первоначально возбужденного атома двумя способами. В первом из них возбужденный атом вступает в химическую реакцию, в другом — эксимерная молекула образуется при тройных столкновениях возбужденного атома с атомами газа. Первый канал имеет место в смеси инертного газа с галогенами, второй — в чистом инертном газе.

Рассмотрим химическую реакцию возбужденного атома с галогено-содержащей молекулой. Эта реакция аналогична реакции атома щелочного металла с галогеносодержащей молекулой. Реакция протекает по

гарпунному механизму ^{128, 129}, согласно которому первоначально образуются положительный ион щелочного металла и отрицательный ион галогеносодержащей молекулы. Далее за счет кулоновского взаимодействия ионов происходит сближение ионов, которое приводит к перестройке молекул. Этот механизм обеспечивает большие сечения и константы скорости процесса, которые могут превышать соответствующие газокINETические характеристики.

Характер рассматриваемого процесса можно понять из рис. 5, где представлены электронные термы начального состояния системы, отвечающего возбужденному атому и галогеносодержащей молекуле, а также

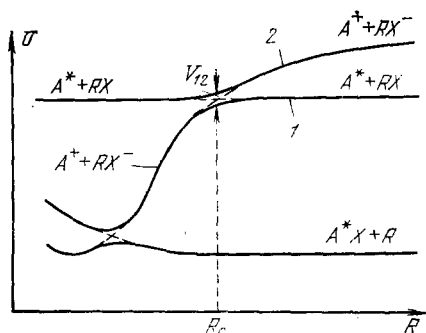


Рис. 5. Поведение электронных термов при химической реакции возбужденного атома инертного газа A^* с галогеносодержащей молекулой RX .

ионного состояния системы. В процессе сближения частиц происходит переход системы на ионный терм, соответствующий положительному иону инертного газа и отрицательному иону галогеносодержащей молекулы. Далее за счет кулоновского взаимодействия происходит дальнейшее сближение частиц и при некотором расстоянии возможен переход системы на электронный терм, соответствующий эксимерной молекуле и остатку галогеносодержащей молекулы. Последний переход приводит к перестройке молекулы, и поэтому он происходит при расстояниях между частицами, сравнимых с их размерами. Особенностью данного процесса является то, что переход на ионный терм происходит при больших расстояниях между частицами, когда взаимодействие в начальном канале относительно невелико. Возбужденный атом «передает» свой электрон

Таблица XIII

Константа скорости процесса $A(^3P_2) + RX \rightarrow AX^*$ при тепловых энергиях ¹³¹⁻¹³³

A	RX	AX	Константа скорости процесса, 10^{-10} см ³ /с	A	RX	AX	Константа скорости процесса, 10^{-10} см ³ /с
Ar	F ₂	ArF	9,0	Xe	F ₂	XeF	7,5
	NF ₃	ArF	1,0		NF ₃	XeF	0,9
	Cl ₂	ArCl	7,1		OF ₂	XeF	5,7
Kr	F ₂	KrF	6,2		Cl ₂	XeCl	7,2
	NF ₃	KrF	1,0		Br ₂	XeBr	5—20
	OF ₂	KrF	5,3				
	Cl ₂	KrCl	7,3				

галогеносодержащей молекуле, создавая этим кулоновское взаимодействие между частицами, которое их и сближает. По этой причине данный механизм химической реакции называется гарпунным.

В табл. XIII представлены значения константы скорости образования эксимерной молекулы при реакции возбужденного атома инертного

газа с галогеносодержащей молекулой RX (R — радикал, X — атом галогена). Константа скорости этого процесса заметно превышает газокинетическую константу скорости. Рассматриваемые процессы эквивалентны химическим реакциям при столкновении атомов щелочного металла с галогеносодержащими молекулами. Поэтому при исследовании этих процессов мы будем использовать богатый опыт (см., например, ¹³⁴⁻¹³⁶), который накоплен при изучении реакций между атомами щелочного металла и галогеносодержащими молекулами.

Рассмотрим теорию данного процесса и выясним оптимальные условия его протекания. Важным параметром теории является расстояние между ядрами R_c , при котором пересекаются электронные термы системы A^*-RX и A^+-RX^- . Считая, что это расстояние значительно превышает размеры сталкивающихся частиц, так что в первом канале при данном расстоянии между ядрами взаимодействие частиц практически отсутствует, а во втором канале оно чисто кулоновское, находим в атомных единицах:

$$R_c = (J - EA)^{-1}, \quad (2)$$

где J — потенциал ионизации атома A^* , EA — вертикальная энергия сродства молекулы RX к электрону, т. е. энергия связи электрона в отрицательном ионе RX^- при той же конфигурации ядер, которая имеет место для основного состояния молекулы RX . Из-за обменного взаимодействия происходит расщепление рассматриваемых электронных термов (см. рис. 5). Если расщепление относительно велико, а скорость столкновения достаточно мала, то в процессе столкновения система остается на нижнем терме. В этом случае в силу кулоновского притяжения друг к другу сталкивающиеся частицы сблизятся до расстояний порядка их размеров, при которых возможна химическая реакция.

Вероятность системе остаться на нижнем терме после прохождения точки псевдопересечения электронных термов R_c равна, согласно формуле Ландау — Зинера ¹³⁷

$$p = 1 - \exp(-S), \quad S = \frac{2\pi|V_{12}|^2}{v_R \Delta F}; \quad (3)$$

здесь V_{12} — разность энергий электронных термов в точке псевдопересечения, v_R — радиальная компонента относительной скорости столкновения частиц, ΔF — разность наклонов рассматриваемых термов в точке их псевдопересечения. Учитывая отсутствие взаимодействия в одном из состояний и кулоновское взаимодействие в другом, имеем в атомных единицах

$$\Delta F = \frac{1}{R_c^2}. \quad (4)$$

Как видно, неизвестным параметром теории, который определяется взаимодействием между состояниями перехода, является величина псевдопересечения V_{12} . Воспользуемся для нее полуэмпирическим выражением ¹³⁸

$$V_{12} = \frac{V_{\alpha\beta}}{2} \gamma R_c \exp(-0,86\gamma R_c), \quad (5)$$

где $\gamma = (\alpha + \beta)/2$ и в атомных единицах потенциал ионизации возбужденного атома $J = \alpha^2/2$, а энергия сродства галогеносодержащей молекулы к электрону равна $EA = \beta^2/2$.

В табл. XIV представлены параметры ряда процессов с участием двухатомных молекул галогенов. Экспериментальные значения констант скоростей этих процессов даны в табл. XIII. Параметры рассматриваемых процессов рассчитаны по формулам (2), (3), (5). При этом мы использовали в качестве EA энергию сродства молекул к электрону, которая

Таблица XIV

Сталкивающиеся частицы	α	β	R_c	V_{12}	S	$k_0, 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$	Оптимальные параметры захвата		
							$EA_{\text{opt}}, \text{ эВ}$	R_c	$k_{\text{max}}, 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$
$\text{Ar } ({}^3P_2) + \text{F}_2$	0,572	0,466	18,1	7,5 (—4)	4,4	16	2,93	17,9	16
$\text{Ar } ({}^3P_2) + \text{Cl}_2$	0,572	0,423	13,5	5,1 (—3)	130	8,0	2,95	18,1	14
$\text{Kr } ({}^3P_2) + \text{F}_2$	0,548	0,466	24,3	7,8 (—5)	0,10	2,4	2,65	19,0	15
$\text{Kr } ({}^3P_2) + \text{Cl}_2$	0,548	0,423	16,6	6,1 (—4)	3,5	9,5	2,67	19,2	13
$\text{Xe } ({}^3P_2) + \text{F}_2$	0,529	0,466	32,0	4,4 (—6)	6 (—4)	0,025	2,44	19,8	15
$\text{Xe } ({}^3P_2) + \text{Cl}_2$	0,529	0,423	19,9	6,5 (—4)	6,2	13	2,46	20,1	13
$\text{Xe } ({}^3P_2) + \text{Br}_2$	0,529	0,437	22,5	2,3 (—4)	1,2	9,5	2,47	20,4	11

больше, чем вертикальная энергия сродства (при том же расстоянии между ядрами галогена), входящая в формулу (2). Это приводит к завышению расстояния пересечения R_c , а следовательно, к занижению показателя S . (В табл. XIV используются атомные единицы.)

Исходя из данной модели, определим константу скорости столкновения k_0 , при котором система попадает на нижний электронный терм. Эта величина в соответствии с (3) равна

$$k_0 = \bar{v} \cdot \pi R_c^2 (1 - e^{-S}), \quad (6)$$

где $\bar{v} = \sqrt{8T/\pi\mu}$ — средняя относительная скорость столкновения (T — температура, μ — приведенная масса сталкивающихся частиц). С учетом этого константа скорости химической реакции составляет

$$k = k_0 \zeta, \quad (7)$$

где ζ — вероятность химической реакции при тесном сближении. Как видно, k_0 представляет собой верхний предел для константы скорости реакции. Значения k_0 , рассчитанные по формуле (6) для $T = 300 \text{ К}$, приведены в табл. XIV. Сравнение этих значений с экспериментальными значениями табл. XIII показывает на расхождение для процессов столкновения Kr^* , $\text{Xe}^* + \text{F}_2$. Это расхождение связано с заменой вертикальной энергии сродства молекулы фтора к электрону на энергию сродства к электрону. Это привело к завышению расстояния пересечения R_c . При полученном значении R_c обменное взаимодействие оказывается столь малым, что сталкивающиеся частицы с малой вероятностью переходят на ион-ионный электронный терм. В конечном итоге это приводит к занижению константы скорости захвата частиц на ион-ионный терм.

В связи с этим возникает вопрос, каково максимальное значение константы скорости захвата k_{max} , если вертикальная энергия сродства молекулы к электрону EA может быть варьируемым параметром. На основе формул (3) — (5) с учетом, что в оптимальной области параметров $\gamma R_c \gg 1$, получаем уравнение для значения параметра R_c и $S(R_c)$, при котором величина (6) имеет максимум:

$$\frac{e^S - 1}{S} = 0,86 \gamma R_c. \quad (8)$$

В табл. XIV представлены значения EA_{opt} , которые обеспечивают максимальное значение константы скорости захвата частиц k_{max} на ионный терм, определяемой по формуле (6).

Данные табл. XIII относятся к простейшим галогеносодержащим молекулам и атому инертного газа, находящемуся в 3P_2 -состоянии. Согласно рассматриваемому механизму химической реакции значение константы скорости процесса должно быть одного масштаба для разных возбужденных состояний атома инертного газа с одинаковой электронной оболочкой. Действительно, в единицах 10^{-10} см³/с эта величина для процесса $Ar^* + F_2 \rightarrow ArF^* + F$ равна ⁸⁰ 9,4; 8,9 и 12,9 для состояний 3P_2 , 3P_1 и 1P_1 соответственно, для процесса $Ar_2(1_u) + F_2$ константа скорости реакции равна 5,2 ¹⁰⁷, а в случае процесса $Kr^* + F_2 \rightarrow KrF^* + F$ она равна ⁸⁰ 7,2, 6,8 и 7,6 соответственно для состояний возбужденного атома 3P_2 , 3P_1 и 1P_1 .

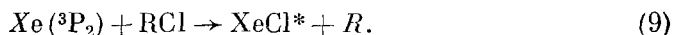
Эксимерные молекулы при рассматриваемых химических реакциях образуются в колебательно возбужденных состояниях. В качестве демонстрации этого факта в табл. XV представлена доля энергии f_v , кото-

Таблица XV

Доля колебательной энергии f_v для электронных состояний $HeCl(B_{1/2})$ и $HeCl(C_{3/2})$ эксимерной молекулы, образуемой в результате реакции (9) ^{139,140}

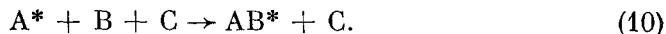
Молекула RCl	Cl ₂	ClF	SCl ₂	S ₂ Cl ₂	COCl ₂	PCl ₃	SOCl ₂	CCl ₄	SO ₂ Cl ₂
Конечное состояние: $B_{1/2}$	0,77	0,71	0,69	0,73	0,20	0,47	0,71	0,67	0,71
$C_{3/2}$	0,73	—	—	—	0,30	0,64	0,74	0,67	0,74

рая в среднем идет на колебательное возбуждение эксимерной молекулы $HeCl^*$, образуемой в результате химической реакции



5. ОБРАЗОВАНИЕ ЭКСИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ТРОЙНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Один из каналов образования эксимерных молекул связан с тройными столкновениями возбужденных атомов и протекает по схеме

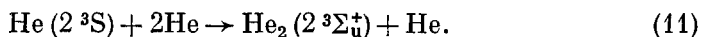


Третья частица C играет в этом процессе принципиальную роль — она забирает избыток энергии в результате столкновения с взаимодействующими частицами A и B. Если переданная частице C энергия превышает кинетическую энергию относительного движения частиц A и B, то после такого тройного столкновения частицы A и B оказываются связанными. Рассматриваемый тройной процесс является единственным процессом образования эксимерной молекулы из возбужденного атома, если парный процесс запрещен. При высоких плотностях газа тройной процесс может конкурировать с парным даже тогда, когда парный процесс имеет место.

Экспериментальный метод определения константы процесса (10) основан на исследовании кинетики возбужденных молекул при импульсном возбуждении газа. Газ возбуждается электронным пучком малой длительности или импульсом синхротронного излучения. В нем образуются возбужденные атомы, которые высвечивают на определенной длине волны. По времени спада интенсивности этих линий и его зави-

симости от давления газа определяются константы скорости парных и тройных процессов, ответственных за разрушение возбужденных атомов в рассматриваемых состояниях. Параллельно по временной зависимости интенсивности излучения в молекулярных полосах при разных давлениях газа определяется скорость образования соответствующих возбужденных молекул инертного газа и их излучательное время жизни (см. гл. 3). Поскольку полосы излучения для соседних состояний эксимерных молекул инертного газа перекрываются, этот метод требует тщательной обработки. Иначе он может приводить к существенным ошибкам.

Наряду с описанным способом экспериментального нахождения константы скорости процесса (10) в случае гелия, неона и аргона используется другой близкий к нему метод (см., например, ¹⁴¹⁻¹⁴³), который основан на исследовании распадающейся плазмы после прекращения разряда. Опишем его на примере процесса образования метастабильной молекулы гелия в гелии, который достаточно подробно экспериментально исследован. Этот процесс протекает по схеме



Соответствующие измерения проводятся в распадающейся плазме гелия. По поглощению пропускаемого через плазму излучения на длине волны 3889 Å, которое соответствует переходу $2^3\text{S} \rightarrow 2^3\text{P}$, восстанавливается плотность метастабильных атомов как функция времени. Если давление газа достаточно велико и разрушение метастабильных атомов связано с превращением их в метастабильные молекулы, то эта зависимость позволяет восстановить константу скорости образования метастабильных молекул. Другой непосредственный способ измерения константы тройного образования метастабильных молекул гелия проводится по поглощению излучения длиной волны около 4650 Å, что соответствует переходу между молекулярными состояниями гелия $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^3\Pi_u$. На основе таких измерений устанавливается зависимость плотности метастабильных молекул от времени, что позволяет восстановить константу скорости тройного образования метастабильной молекулы гелия.

Константа скорости тройного процесса (10) отвечает уравнению баланса

$$\frac{d[\text{AB}^*]}{dt} = \mathcal{K} [\text{A}^*] [\text{B}] [\text{C}], \quad (12)$$

где $[\text{X}]$ — плотность частиц соответствующего сорта. В табл. XVI—XIX представлены измерения константы скорости образования метастабильных молекул при тройных столкновениях. Эти величины относятся к тепловым энергиям столкновения частиц.

Константа скорости процесса (10) может быть оценена на основании теории Томсона ¹⁴⁴. Хотя первоначально эта теория была разработана для процесса рекомбинации положительного и отрицательного ионов при тройном столкновении, она легко распространяется на произвольный процесс образования связанного состояния частиц, если этот процесс происходит в результате упругого столкновения трех частиц. При этом полагается, что движение сталкивающихся частиц как в начальном, так и в конечном каналах описывается классическими законами. Последнее утверждение в рассматриваемом случае оправдано, ибо первоначально образуемое связанное состояние частиц A^* — В колебательно высоко возбуждено и для него справедливо квазиклассическое описание.

Удобство теории Томсона в том, что она позволяет разложить процесс тройного столкновения частиц на процессы парного взаимодействия

Таблица XVI

Константа скорости образования метастабильной молекулы
инертного газа при тройных столкновениях
в собственном газе с участием метастабильного атома.
Процесс: $A^* + 2A \rightarrow A_2^* + A$

Возбужденный атом A^*	Константа скорости процесса, 10^{-33} см ⁶ /с	Литература
He (2^3S)	$0,23 \pm 0,04$ *) $2,4 \cdot 10^{-3}$, $T = 77$ K $1,4 \cdot 10^{-3}$, $T = 77$ K $0,43$, $T = 366$ K	111, 141, 153 141 117 147 142
Ne ($3P_2$)	0,5 $0,04 - 0,05$, $T = 77$ K	141, 142 142
Ne ($3P_0$)	$0,07$, $T = 77$ K	54, 58, 60, 141, 143, 154, 163
Ar ($3P_2$) **)	11 ± 4	154, 164, 185 58, 64, 65, 68, 161, 165, 166
Ar ($3P_0$)	10 ± 2	68
Kr ($3P_2$) **)	36 ± 8	167
Kr ($3P_0$)	69 , $T = 196$ K	58, 62, 72, 73, 163, 167-176
Xe ($3P_2$) **)	54 55 ± 20	62, 175, 177, 178 179, 180 181
Xe ($3P_0$)	40 ± 13	
Hg ($3P_0$)	250 ± 40 , $T = 470$ K, 160 , $T = 670$ K	

*) Константа скорости процесса соответствует комнатным температурам. В том случае, когда температура газа сильно отличается от комнатной, она указывается. Усреднение производится по результатам отмеченных работ.

**) Большая статистика позволила нам отбросить те результаты указанных работ, которые существенно отличаются от среднего значения.

и столкновения частиц. Тем самым эта теория передает физический характер процессов. В то же время поскольку сама операция разделения тройного процесса на парные неточна, бессмысленно требовать от теории Томсона численного описания процесса. Она способна дать лишь порядок величины для константы скорости тройного процесса и предсказать ее зависимость от параметров задачи.

Таблица XVII

Константа скорости образования метастабильной молекулы
при тройном столкновении метастабильного атома
в чужом газе

Процесс	Константа скорости, 10^{-33} см ⁶ /с	Литература
Xe ($3P_2$) + Xe + He \rightarrow Xe ₂ [*] + He	14	170
Xe ($3P_2$) + Xe + Ne \rightarrow Xe ₂ [*] + Ne	12	182
Xe ($3P_2$) + Xe + Ar \rightarrow Xe ₂ [*] + Ar	26 ± 5 ,	73, 170, 178
Kr ($3P_2$) + 2Ar \rightarrow KrAr [*] + Ar	1,0	161
Xe ($3P_2$) + 2Ar \rightarrow XeAr [*] + Ar	0,7	73
Hg ($3P_0$) + Hg + N ₂ \rightarrow Hg ₂ [*] + N ₂	1000, $T = 430$ K	183
Hg ₂ (O _g [*]) + Hg + N ₂ \rightarrow Hg ₃ [*] + N ₂	200	184

Таблица XVIII

Константа скорости образования возбужденной молекулы при тройном соударении с участием резонансно возбужденного атома или молекулы.

Процесс	Константа скорости, 10^{-33} см ⁶ /с	Литература
Ne (¹ P ₁) + 2Ne → Ne ₂ [*] + Ne	5,8	58
Ar (³ P ₁) + 2Ar → Ar ₂ [*] + Ar	12±4	60, 61, 154, 157, 159, 160, 185, 186
Ar (¹ P ₁) + 2Ar → Ar ₂ [*] + Ar	14±6	60, 157, 159, 160, 185, 186
Kr (³ P ₁) + 2Kr → Kr ₂ [*] + Kr	30±10	65, 70, 165, 187, 188
Kr (¹ P ₁) + 2Kr → Kr ₂ [*] + Kr	1,6±0,2	60, 185
Xe (³ P ₁) + 2Xe → Xe ₂ [*] + Xe	70±20	168, 172, 173, 175, 176, 181
Hg (³ P ₁) + 2Hg → Hg ₂ [*] + Hg	160	189
Cs (⁶ 2P) + Cs + Xe → Cs ₂ [*] + Xe	4200, T = 620 K	

Теория Томсона учитывает, что процесс (10) имеет место в области расстояний между частицами А и В, где потенциал взаимодействия между ними порядка или больше тепловой энергии T , ибо только в этом случае третья частица может унести с собой энергию, превышающую кинетиче-

Таблица XIX

Константа скорости образования сложной эксимерной молекулы при тройных столкновениях

Процесс	Константа скорости процесса *), 10^{-31} см ⁶ /с	Литература
ArF (B _{1/2}) + 2Ar → Ar ₂ F [*] + Ar	4,9±0,7	80, 107, 190
KrF (B _{1/2}) + 2Ar → ArKrF [*] + Ar	0,9±0,2	82, 191-194
KrF (B _{1/2}) + Kr + Ar → Kr ₂ F [*] + Ar	6±1	191, 193, 194, 196
KrF (B _{1/2}) + 2Kr → Kr ₂ F [*] + Kr	6±1	80, 82, 103, 192, 194-196
XeF (B _{1/2}) + Xe + Ne → Xe ₂ F [*] + Ne	7,8	197, 198
XeF (B _{1/2}) + 2Xe → Xe ₂ F [*] + Xe	2,6	197
	240	199

*) Предполагается, что тушение при тройном столкновении отвечает образованию сложной эксимерной молекулы.

скую энергию частиц А и В. Следуя Томсону, введем критический радиус согласно соотношению

$$U(b) \sim T. \quad (13)$$

Из приведенных рассуждений следует, что константа скорости рассматриваемого процесса

$$k \sim b^3 k, \quad (14)$$

где k — константа скорости столкновения частицы С с частицей А или В, в результате которого ей передается энергия порядка T . Считая, что масса частицы С и одной из частиц А или В одного порядка, находим

$$k \sim \bar{v} \sigma,$$

где \bar{v} — характерная скорость столкновения, σ — сечение «сильного» столкновения с рассеянием на угол порядка единицы. При таких столк-

новениях частицы обмениваются энергией порядка T . Отсюда на основании (14) получим ²⁰¹

$$\mathcal{K} \sim \bar{v} \sigma b^3 \quad (15)$$

Это соотношение справедливо при относительно малой плотности частиц третьего сорта, когда расстояния порядка размера критической области b частицы А и В проходят без столкновений с частицами третьего сорта:

$$[C] \sigma b \ll 1. \quad (16)$$

Согласно этому соотношению длина пробега частиц А и В в газе, состоящем из частиц С, много меньше размера критической области. В противном случае уравнение баланса для плотности возбужденных молекул (12) содержит в правой части другую зависимость от плотности частиц газа.

Определим зависимость константы скорости тройного процесса от параметров задачи. Входящее в формулу (15) сечение упругого столкновения частиц, отвечающее их рассеянию на большой угол, может быть оценено на основании соотношения (см., например, ²⁰²)

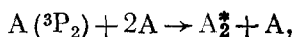
$$\sigma \sim R_0^2, \text{ где } U(R_0) \sim T; \quad (17)$$

здесь U — потенциал взаимодействия частиц A^* и С. Если частицы В и С одного сорта, то, как следует из соотношений (15) и (17), $\sigma \sim b^2$. Отсюда согласно формуле (15) *)

$$\mathcal{K} \sim \bar{v} b^5. \quad (18)$$

Оценим порядок величины константы скорости тройного процесса. Характерное значение тепловой скорости $\bar{v} \sim 10^4 - 10^5$ см/с, характерное значение $b \approx 3 - 6$ Å. Это дает $\mathcal{K} \sim 10^{-34} - 10^{-31}$ см⁶/с. При этом, за некоторыми исключениями, которые мы далее рассмотрим, зависимость константы скорости тройного процесса от температуры должна быть слабой. Действительно, если процесс определяется взаимодействием в области, где потенциал притяжения аппроксимируется зависимостью $U(R) = CR^{-n}$ от расстояния между ядрами R , то согласно формулам (17), (18) $\mathcal{K} \sim T^{1/2-5/n}$. Разумное значение $n = 4 \div 6$. Отсюда находим, что при монотонном изменении потенциала взаимодействия с расстоянием константы скорости тройного процесса медленно возрастает с уменьшением температуры. При наличии горба на кривой потенциала взаимодействия частиц этот вывод становится недействительным.

В случае метастабильных молекул гелия и неона на потенциальных кривых нижних состояний имеется горб, так что для тройного образования этих молекул не подходят приведенные оценки. В случае тройного образования других молекул процесс протекает по описанной выше схеме, а константа скорости находится в указанных ранее пределах ($10^{-31} - 10^{-34}$ см⁶/с) и плавно зависит от температуры газа. Так, согласно измерениям ¹⁸³ константа скорости тройного процесса



) Эту формулу можно получить из размерных соотношений. В классическом случае константа скорости процесса $A^ + 2A \rightarrow A_2^* + A$ выражается через следующие параметры: T — тепловая энергия частиц, M — масса частицы, b — параметр, характеризующий взаимодействие частиц [$U(b) \sim T$]. Из этих параметров можно составить только одну комбинацию с размерностью см⁶/с, которая имеет вид

$$\mathcal{K} \sim \sqrt{\frac{T}{M}} b^5.$$

где $A \equiv \text{Ar, Kr, Xe}$, в области температур 200—400 К аппроксимируется зависимостью $\mathcal{K} \sim T^{-s}$. Показатель s равен для аргона $0,60 \pm 0,06$, криптона $0,66 \pm 0,10$ и ксенона $0,60 \pm 0,06$. Это соответствует показателю в потенциале взаимодействия $[u(R) \sim R^{-n}]$ $n = 4 - 5$ в согласии с вышеуказанными оценками.

Наличие горба у потенциальной кривой для метастабильных молекул гелия и неона (см. табл. III) может привести к резкому падению константы скорости тройного образования метастабильной молекулы с уменьшением температуры. Так, согласно измерениям Лудлума и др.¹⁴⁷, константа скорости тройного процесса образования метастабильной молекулы гелия $\text{He}_2(a^3\Sigma_u^+)$ в гелии хорошо аппроксимируется зависимостью $\mathcal{K} = \mathcal{K}_0 \exp(-E_a/T)$, причем наиболее подходящие значения параметров данной формулы следующие: $E_a = 0,067$ эВ и $\mathcal{K}_0 = 3,5 \cdot 10^{-33}$ см³/с. Как видно, энергия активации для этого процесса практически совпадает с высотой горба на потенциальной кривой (см. табл. III). Отсюда можно заключить, что при низких температурах в процессе участвуют только быстрые частицы, кинетическая энергия которых находится над горбом потенциальной кривой, так что эти частицы свободно сближаются до расстояний порядка их размеров.

При этом следует отметить, что столь резкое убывание константы скорости тройного образования молекулы не может быть объяснено только потенциальным барьером в потенциале взаимодействия атомов гелия в метастабильном и основном состояниях. В этом случае малая вероятность захвата метастабильного атома полностью компенсируется большим временем жизни автоионизационного состояния метастабильной молекулы. Подобное изменение константы скорости тройной рекомбинации атомов связано с квантовыми эффектами. Из-за наличия потенциального барьера расстояние между колебательными автоионизационными состояниями метастабильной молекулы даже при малых моментах соударения атомов в основном и метастабильном состояниях достаточно велико и, видимо, значительно превышает характерную тепловую энергию *). Это резко ограничивает число автоионизационных состояний молекулы, в которые возможен захват при рекомбинации.

Наряду с рассмотренной причиной уменьшение константы тройного образования метастабильной молекулы гелия со снижением температуры связано с резким падением константы скорости тушения автоионизационного состояния молекулы при соударении с атомом гелия. Поскольку энергия перехода в таком столкновении достаточно велика, вероятность перехода по адиабатическим законам падает с уменьшением скорости столкновения.

Подобная ситуация имеет место и в случае неона, где в потенциале взаимодействия возбужденного и невозбужденного атома имеется горб относительно большой высоты (см. табл. III). Поэтому константа скорости тройного образования метастабильной молекулы неона также падает с уменьшением температуры газа (см. табл. XVI), хотя не так резко, как в случае гелия. Последнее обстоятельство связано с большей плотностью автоионизационных состояний и более высокой эффективностью их тушения при столкновениях. Поэтому в случае неона тройной процесс образования метастабильной молекулы связан с подбарьерным захватом метастабильного атома неона атомом и с дальнейшим тушением образуемого при этом автоионизационного состояния. При этом подбарьерный

*) Согласно простым оценкам, расстояние между соседними колебательными автоионизационными уровнями молекулы $\text{He}_2(a^3\Sigma_u^+)$ по порядку величины равно 0,1 эВ, расстояние между соседними вращательными автоионизационными уровнями равно B_j , где j — момент вращения ядер, величина B составляет тысячные доли электронвольта.

захват атома приводит к меньшим значениям константы скорости процесса по сравнению с формулой (15) (см. табл. XVI).

При участии в тройном процессе резонансно возбужденного атома можно ожидать более высоких значений константы скорости тройного процесса, ибо взаимодействие резонансно возбужденного атома со своим атомом более эффективно, чем для атома в основном состоянии. В табл. XVIII приводятся константы скорости тройного образования возбужденной молекулы при участии резонансно возбужденного атома. Как видно, в случае аргона, где имеется большое число измерений, сравнение данных табл. XVIII и XVI показывает, что константа скорости тройного процесса для резонансно возбужденного атома несколько выше, чем для метастабильного атома. Однако разность этих данных находится в пределах погрешности результатов.

Мы ограничились томсоновским механизмом тройного процесса, когда образование возбужденной молекулы связано с взаимодействием частиц во время тройного столкновения. Для сложных частиц образование возбужденной молекулы может протекать по другому каналу — через образование промежуточного долгоживущего комплекса. Тогда константа скорости тройного образования возбужденной молекулы будет определяться временем жизни промежуточного комплекса, и ее величина может значительно превышать характерные значения константы скорости для томсоновского механизма. В табл. XIX представлены константы скорости тройного образования для кластерных эксимерных молекул. Видимо, некоторые из этих процессов сопровождаются образованием промежуточного долгоживущего комплекса.

6. ТУШЕНИЕ ЭКСИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ СТОЛКНОВЕНИЯХ

Важным процессом в эксимерных лазерах является тушение эксимерных молекул атомами и молекулами газов. Эти процессы могут протекать по разным каналам и в конечном итоге приводят к распаду рассматриваемого возбужденного состояния молекулы. В табл. XX приведены константы скорости тушения ряда эксимерных молекул некоторыми атомами и молекулами.

Как видно, значения констант скоростей тушения эксимерных молекул при тепловых скоростях столкновения с атомами не более чем на четыре порядка ниже газокинетических значений константы скорости. Отметим, что тушение метастабильных состояний атомов и молекул проходит менее эффективно. Это обусловлено сближением электронного терма эксимерной молекулы и электронного терма основного состояния частиц при взаимодействии с налетающей частицей. Покажем это на конкретном примере столкновения $\text{KrF}(B_{1/2}) + \text{Ar}$. При сближении этих частиц образуется слабая связь, которая отвечает ионному терму системы $\text{ArKr}^+ + \text{F}^-$. На нижнем терме, соответствующем взаимодействию $\text{Kr} + \text{F} + \text{Ar}$, приближение атома аргона приводит к резкому отталкиванию. Тем самым электронные термы начального и конечного состояния сближаются, что облегчает переход.

Тушение возбужденных состояний может идти по разным каналам, к которым относятся химическая реакция, передача возбуждения партнеру по столкновению и т. д. В настоящее время этот вопрос недостаточно изучен. В простейших случаях канал может быть установлен из общих соображений. В частности, тушение ArF^* при столкновении с атомом криптона или ксенона приводит к образованию эксимерной молекулы KrF^* или XeF соответственно.

Таблица XX

Константа скорости тушения эксимерных молекул

Эксимерная молекула	Тушащая частица	Константа скорости тушения, см ³ /с *)
ArF (B _{1/2})	Ar	9 (—12) ¹⁹⁰
	Kr	1,6 (—9) ¹⁹⁰
	Xe	4,5 (—9) ¹⁹⁰
	F ₂	1,9 (—9) ^{80, 107, 190}
KrF (B _{1/2})	Ar	8 (—12) ⁸² ; <1 (—12) ¹⁹⁶ ; 1,8 (—12) ¹⁹⁸
	Kr	3,6 (—12) ²⁰³
	Xe	>1 (—9) ⁵⁵
	F ₂	5,7 (—10) ⁶⁷ ; 8,8 (—10) ⁸⁰ ; 4,8 (—10) ⁸² ; 7,4 (—10) ¹⁹⁶ ; 6 (—10) ²⁰³
	KrF ₂	3,7 (—10) ⁸⁶
	NF ₃	5,2 (—11) ⁵⁵
XeF (B _{1/2})	He	2,0 (—12) ⁸⁷ ; 4,1 (—13) ¹⁹⁹
	Ne	<3 (—13) ⁸⁷ ; 7,7 (—13) ⁸⁸
	Ar	4,9 (—12) ⁷⁹ ; 8 (—13) ¹⁹⁸ ; 2,4 (—12) ²⁰³
	Xe	6,0 (—11) ⁸⁷ ; 3,3 (—11) ¹⁹⁹ ; 4,3 (—11) ²⁰³
	N ₂	7,0 (—12) ²⁰³
	F ₂	8,8 (—10) ⁸⁰ ; 1,2 (—10) ⁸⁷ ; 3,8 (—10) ¹⁹⁹ ; 5,1 (—10) ²⁰³
	CO ₂	2,5 (—10) ²⁰³
	XeF ₂	3,5 (—10) ⁸⁶ ; 2,6 (—10) ¹⁹⁹
	NF ₃	3,3 (—12) ⁸⁷ ; 2,8 (—11) ⁸⁸ ; 2,3 (—11) ²⁰³
	He	1,2 (—13) ⁹³
XeF (C _{3/2})	Ne	3,0 (—13) ⁹³
	Ar	9,0 (—14) ⁹³
	Xe	1,0 (—12) ⁹³
XeF (C _{3/2})	N ₂	4,0 (—13) ⁹³
	F ₂	8,0 (—11) ⁹³
	XeF ₂	3 (—10) ⁸⁵ ; 1,7 (—10) ⁹³
	NF ₃	1,6 (—11) ⁹³
XeCl (B _{1/2})	Ne	1,0 (—12) ⁷⁸
	Xe	3,2 (—11) ⁷⁸
	HCl	1,4 (—9) ⁷⁸
XeBr (B _{1/2})	Br ₂	8 (—10) ⁹⁸
XeI (B _{1/2})	Xe	9 (—12) ¹⁹⁹
	I ₂	5 (—10) ¹⁹⁹
	CH ₃ I	3,6 (—10) ¹⁹⁹
HgCl (B _{1/2})	He	4,1 (—14) ¹¹⁵
	Ne	3,3 (—14) ¹¹⁵
	Ar	5,0 (—14) ¹¹⁵
	Kr	7,3 (—14) ¹¹⁵
	Xe	3,1 (—13) ¹¹⁵
	N ₂	6,1 (—14) ¹¹⁵
	Cl ₂	1,7 (—10) ¹¹⁵
	CCl ₄	1,6 (—10) ¹¹⁵
HgBr (B _{1/2})	He	5,4 (—14) ²⁰⁴ ; 3,4 (—14) ²⁰⁵
	Ne	<3,4 (—14) ²⁰⁵
	Ar	7,2 (—14) ²⁰⁵
	Xe	3 (—13) ¹¹⁵ ; 5,8 (—13) ²⁰⁴ ; 3,8 (—14) ²⁰⁵
	N ₂	2,3 (—13) ²⁰¹ ; 3,4 (—14) ²⁰⁵
	Br ₂	2,9 (—10) ¹¹⁵
	HBr	1,3 (—10) ¹¹⁵
	CF ₃ Br	8,7 (—11) ¹¹⁵
HgBr (B _{1/2})	CCl ₃ Br	1,8 (—10) ¹¹⁵
HgI (B _{1/2})	He	<2,9 (—14) ²⁰⁶
	Ne	<2,9 (—14) ²⁰⁵
	Ar	1,1 (—13) ²⁰⁵
	Xe	2,2 (—13) ²⁰⁵
	N ₂	<2,9 (—14) ²⁰⁵

Продолжение табл. XX

Эксимерная молекула	Тушащая частица	Константа скорости тушения, см ³ /с *)
HgI (C _{3/2}) **)	I ₂	< 1,1 (—8) ²⁰⁵
	CF ₃ I	2,9 (—10) ²⁰⁵
	He	3,8 (—12) ²⁰⁵
	Ne	5,1 (—12) ²⁰⁵
	Ar	1,6 (—11) ²⁰⁵
	Xe	4,1 (—11) ²⁰⁵
Ar ₂ F (2B ₂)	N ₂	2,4 (—11) ²⁰⁵
	He	5 (—15) ²¹²
	Ar	2,2 (—14) ²¹²
	F ₂	2,1 (—10) ^{80, 107}
	NF ₃	5,6 (—10) ²¹²
Kr ₂ F (2B ₂)		5 (—11) ²¹³
	F ₂	8,8 (—10) ⁸⁰

*) В таблице использовано обозначение: например, 9 (—12) означает $9 \cdot 10^{-12}$.

**) Излучательное время жизни полагается равным 110 нс⁴⁹.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Опираясь на приведенную информацию, можно получить представление о том, как развивается современная атомная физика. Данный обзор посвящен эксимерным молекулам, казалось бы, экзотическому физическому объекту, который характеризуется малым временем жизни и который невозможно создать прямым способом. Однако участие в кинетике возбужденного газа делает эксимерные молекулы важными не только с точки зрения релаксации возбужденного газа, но и позволяет использовать их для практических целей в данном случае, для нового класса газовых лазеров. Наряду с эксимерными молекулами мы имеем целый ряд физических объектов (высоковозбужденный атом, ван-дер-ваальсовские молекулы, автоионизационные состояния ионов и атомов, многозарядный ион), которые известны давно, но отношение к которым существенно изменилось в последнее десятилетие. Исследование таких объектов в большой степени определяет развитие современной атомной физики.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Excimer Lasers/Ed. Ch. Rhodes.— Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1979.
- Елецкий А. В.— УФН, 1978, т. 125, с. 279.
- Lorents D. C., Olson R. E., Conklin G. M.— Chem. Phys. Lett., 1973, v. 20, p. 589.
- Mittmann H. V., Weise H. P.— Zs. Naturforsch., 1974, Bd. 29a, S. 400.
- Ng C. Y. et al.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 446.
- Wadt W. R.— Ibid., 1978, v. 68, p. 402.
- Christiansen P. A. et al.— Ibid., 1981, v. 75, p. 5410.
- Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
- Mulliken R. S.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5170.
- Morgenstern R. et al.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 8, p. 2372.
- Ginter M. L., Battino R.— J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 4469.
- Ginter M. L.— Ibid., 1965, v. 42, p. 561.
- Smith A. L.— Ibid., 1968, v. 49, p. 4817.

14. Sando K. M.—Molec. Phys., 1971, v. 21, p. 439.
15. Liu B.—Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 1251.
16. Mukamel S., Kaldor U.—Molec. Phys., 1971, v. 22, p. 1107.
17. Sando K. M.—Ibid., 1972, v. 23, p. 413.
18. Guberman S. L., Goddard W. A.—Phys. Rev., 1975, v. 12, p. 1203.
19. Cohen J. S., Schneider B.—J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 3230.
20. Iwata S.—Chem. Phys., 1979, v. 37, p. 251.
21. Gillen K. T., et al.—J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 1925.
22. Tanaka Y., Walker W. C., Yoshino K.—Ibid., 1979, v. 70, p. 380.
23. Saxon R. P., Liu B.—Ibid., 1976, v. 64, p. 3291.
24. Michaelson R. C., Smith A. L.—Ibid., 1974, v. 61, p. 2566.
25. Ermiler W. C. et al., Ibid., 1978, v. 69, p. 976.
26. Фуголь И. Я.—УФН, 1967, т. 97, с. 429.
27. Buckingham R. A., Dalgarno A.—Proc. Roy. Soc., 1952, v. 21, p. 327.
28. Poshusta R. D., Matsen A.—J. Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 307.
29. Scott D. R. et al.—J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2981.
30. Tanaka Y., Yoshino K.—Ibid., 1969, v. 50, p. 3087.
31. Kolker H. J., Nichels H. H.—Ibid., 1969, v. 50, p. 1762.
32. Chow K. W., Smith A. L.—Ibid., 1971, v. 54, p. 1556.
33. Brutschy B., Haberland H.—Phys. Rev., Ser. A, 1979, v. 19, p. 2232.
34. Sando K. M., Dalgarno A.—Molec. Phys., 1971, v. 20, p. 103.
35. Brutschy B., Haberland H.—Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 686.
36. Житников Р. А. и др.—ЖЭТФ, 1976, т. 71, с. 1761.
37. Лаптев В. Д.—ЖЭТФ, 1981, т. 81, с. 862.
38. Радциг А. А., Смирнов Б. М. Справочник по атомной и молекулярной физике.—М.: Атомиздат, 1980.
39. Ault R., Andrews B. S.—J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 3075; v. 65, p. 4192.
40. Goodman J., Brus L. E.—Ibid., 1976, v. 65, p. 3808.
41. Tellinghuisen J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 5187.
42. Kraus M., Mies F. H.—См. ¹—P. 20.
43. Winter N. W., Bender C. F., Rescigno T. N.—J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3422.
44. Golde M. F., Kvaran A.—Ibid., 1980, v. 72, p. 434, 442.
45. Dunning T. H., Hay P. J., Appl. Phys. Lett., 1976, v. 28, p. 649.
46. Hay P. J., Dunning T. H.—J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1306.
47. Tellinghuisen J.—Ibid., 1976, v. 65, p. 4473.
48. Tellinghuisen J. et al.—Ibid., 1976, v. 64, p. 4796.
49. Hay P. J., Dunning T. H.—Ibid., 1978, v. 69, p. 2209.
50. Shostak D. L., Strong R. L.—Chem. Phys. Lett., 1979, v. 63, p. 370.
51. Tellinghuisen J. et al.—J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 2484.
52. Кулагин В. Д.—ДАН СССР, 1978, т. 241, с. 571.
53. Ng C. Y. et al.—J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 5737.
54. Chen C. H. et al.—Ibid., 1976, v. 65, p. 4028.
55. Castex M. C. et al.—Ibid., 1981, v. 75, p. 5006.
56. Schneider B., Cohen J. S.—Ibid., 1974, v. 61, p. 3240.
57. Leichner P. K.—Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 8, p. 815.
58. Oka T. et al.—J. Chem. Phys., 1974, v. 61, p. 4740.
59. Bocique R., Nortier P.—J. de Phys., 1970, t. 30, p. 1905.
60. Thonnard N., Hurst G. S.—Phys. Rev. Ser. A, 1972, v. 5, p. 1110.
61. Keto J. W., Gleason R. E., Walters G. K.—Phys. Rev. Lett. 1974, v. 33, p. 1365.
62. Moerman P., Boucique R., Mortier P.—Phys. Lett. Ser. A, 1974, v. 49, p. 179.
63. Koehler H. A. et al.—Phys. Rev., Ser. A, 1973, v. 9, p. 768.
64. Birot A. et al.—J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1469.
65. Leichner P. K., Ericson R. J.—Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 9, p. 251.
66. Haaks D., Becker K. H.—In: Proc. of 5th Intern. Conference VUV Radiation Physics.—Montpellier, France, 1977.
67. Quigley G. P., Hughes W. M.—Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 649.
68. Salamero Y. et al.—J. Phys. Ser. B, 1979, v. 12, p. 419.
69. Koehler H. A. et al.—Phys. Rev. Ser. A, 1975, v. 12, p. 968.
70. Bonifield T. D. et al.—Chem. Phys. Lett., 1980, v. 69, p. 290.
71. Keto J. W. et al.—Ibid., 1976, v. 42, p. 125.
72. Millet P. et al.—J. Chem. Phys., 1978, v. 69, p. 92.
73. Leichner P. K. et al.—Phys. Rev. Ser. A, 1976, v. 13, p. 1787.
74. Ghelfenstein M., Lopez-Delgado R., Szwarc H.—Chem. Phys. Lett., 1977, v. 49, p. 312; v. 52, p. 236.
75. Bonifield T. D. et al.—J. Chem. Phys., 1980, v. 72, p. 2914.

76. Thornton G. et al.— Ibid., 1979, v. 71, p. 133.
77. Wallace S. C., Hodgson R. T., Dreyfus R. W.— Appl. Phys. Lett., 1973, v. 23, p. 22.
78. Finn T. G. et al.— Appl. Phys. Lett., 1980, v. 36, p. 789.
79. Mangano J. A. et al.— Ibid., 1975, v. 27, p. 495.
80. Chen C. H., Payne M. G.— J. Quantum Electron, 1979, v. 15, p. 149.
81. Burnham R., Searles S. K.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 5967.
82. Eden G. C. et al.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 733.
83. Ault E. C., Bradford R. S., Bhaumik M. L.— Ibid., 1976, v. 29, p. 426.
84. Wang C. P.— Appl. Phys., 1976, v. 28, p. 326.
85. Eden J. G., Searles S. K.— Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 287.
86. Burnham R., Harris N. W.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 2742.
87. Fisher C. H., Center R. E.— Ibid., 1978, v. 69, p. 2011.
88. Eden J. G., Waynant R. W.— Optics Lett., 1978, v. 2, p. 13.
89. Burnham R., Searles S. K.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 2850.
90. Trainor D. W., Jacob J. H., Rokni M.— Ibid., 1980, v. 72, p. 3646.
91. Poliakov E. D. et al.— Ibid., p. 1786.
92. Dunning T. H., Hay P. J.— Ibid., 1978, v. 69, p. 134.
93. Waynant R. W.— Appl. Phys. Lett., 1980, v. 36, p. 493.
94. Waynant R. W., Eden J. G.— J. Quantum Electron, 1979, v. 15, p. 61.
95. Smith A. L., Messing I., Gelernt B.— J. Chem. Phys., 1980, v. 73, p. 2618.
96. Castex M. C. et al.— Chem. Phys. Lett., 1980, v. 70, p. 106.
97. Shuker R.— Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 785.
98. Hart G. A., Searles S. K.— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 2033.
99. Rice J. K., Hays A. K., Woodworth J. R.— Appl. Phys. Lett., 1977, v. 31, p. 31.
100. Hemmati H., Collins G. J.— J. Appl. Phys., 1980, v. 51, p. 2961.
101. Chen C. H., Payne M. G.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 358.
102. Wadt W. R., Hay P. J.— Ibid., 1977, v. 30, p. 573.
103. Tittel F. K. et al.— Ibid., 1980, v. 36, p. 405.
104. Tang K. Y., Lorents D. C., Huestis D. L.— Ibid, p. 347.
105. Marowsky G. et al.— J. Chem. Phys., 1981, v. 75, p. 1153.
106. Lorents D. C. et al.— Ibid., 1978, v. 68, p. 4657.
107. Chen C. H., Payne M. G., Judish J. P.— Ibid., 1978, v. 69, p. 1626.
108. Басов Н. Г. и др.— Письма ЖЭТФ, 1977, т. 26, с. 20.
109. Коновалов И. Н. и др.— Опт. и спектр., 1979, т. 47, с. 239.
110. Mangano J. A. et al.— Appl. Phys. Lett., 1977, v. 31, p. 26.
111. Brashears H. C., Setser D. W., Yu Y. C.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 10.
112. Smith E. W. et al.— Ibid., 1977, v. 66, p. 5667.
113. Schlie L. A. et al.— Ibid., 1980, v. 72, p. 4549.
114. Eden J. G.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 495.
115. Mandl A., Parks J. H.— Ibid., 1978, v. 33, p. 498.
116. Djeu N., Mazza C.— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 46, p. 172.
117. Waynant R. W., Eden J. G.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 708.
118. Stock M. et al.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1785.
119. Powell H. T., Murray J. R., Rhodes C. K.— Appl. Phys. Lett., 1974, v. 25, p. 730.
120. Александров В. Я. и др.— Опт. и спектр., 1976, т. 41, с. 390.
121. Джонсон А. В. и др.— Квант. электрон., 1976, т. 3, с. 916.
122. Смирнов Б. М. Возбужденные атомы.— М.: Энергоиздат, 1962.— с. 6.
123. Zipf E. C.— Bull. Am. Phys. Soc., 1969, v. 14, p. 265.
124. Black G., Sharpless R. L., Slinger T. G.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 4546.
125. Александров В. Я.— Опт. и спектр., 1976, т. 41, с. 224.
126. Welge K. H., Atkinson R. J.— J. Chem. Phys., 1976, v. 64, p. 531.
127. Dunning T. H., Hay P. J.— Ibid., 1977, v. 66, p. 3773.
128. Кондратьев В. Н., Никитин Е. Е. Кинетика и механизм газофазных реакций.— М.: Наука, 1974,— § 23.
129. Зембеков А. А. и др.— В кн. Химия плазмы. М.: Атомиздат, 1979.— Вып. 6, с. 3.
130. Velazco J. E., Kolts J. H., Setser D. W.— J. Chem. Phys. 1976, v. 65, p. 3468.
131. Брау Ч.— В кн. Эксимерные лазеры / Пер. с англ. Под ред. Ч. Роудза. М.: Мир, 1981.— С. 118.
132. Chen C. H., Payne M. G.— J. Quantum Electron, 1979, v. 15, p. 149.

133. Hart G. A., Searles S. K.— J. Appl. Phys., 1976, v. 47, p. 2033.
134. Davidovits P.— Alkali Halide vapors/Ed. P. Davidovits, D. L. McFadden.— N. Y.: Academic Press, 1979.— P. 331.
135. Gislason E. A.— Ibid., P. 415.
136. Hubers M. M., Kleiyn A. W., Los J.— Chem. Phys., 1976, v. 17, p. 303.
137. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Наука, 1974.
138. Olson R. E., Smith F. T., Bauer E.— Appl. Opt., 1971, v. 10, p. 1846.
139. Kolts J. A., Velazco J. E., Setser D. W.— J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 1247.
140. Tamagake K., Kolts J. H., Setser D. W.— Ibid., p. 1264.
141. Phelps A. V., Molnar J. P.— Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 1202.
142. Phelps A. V.— Ibid., 1959, v. 114, p. 1011.
143. Futch A. H., Grant F. A.— Ibid., 1956, v. 104, p. 356.
144. Phelps A. V.— Ibid., 1955, v. 99, p. 1307.
145. Benton E. E. et al.— Ibid., 1962, v. 127, p. 206.
146. Sauter G. F., Oskam H. J.— Techn. Publication Announcements, 1962, v. 2, p. 942.
147. Ludlum K. H., Larson L. P., Caffrey J. M.— J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 127.
148. Huggins R. W., Cahn J. H.— J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 180.
149. Ludlum K. H., Caffrey J. M.— Larson L. P.— J. Opt. Soc., Am., 1968, v. 58, p. 269.
150. Фуголь И. Я., Григорашенко О. Н., Мышкис Д. А.— ЖЭТФ, 1971, т. 60, с. 423.
151. Lee F. W., Collins C. B.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 5189.
152. Deloche R. et al.— Phys. Rev., 1976, v. 13A, p. 1140.
153. Meyers G., Cunningham A. J.— J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 247.
154. Ellis E., Twiddy N. D.— J. Phys. Ser. B, 1969, v. 2, p. 1366.
155. LeCalve J., Bourene M.— J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 1446.
156. Wieme W., Lenaerts J.— Phys. Lett. Ser. A, 1974, v. 47, p. 37.
157. Bourene M., Dutuit O., LeCalve J.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1668.
158. Chen C. H. et al.— Ibid., 1976, v. 65, p. 4028.
159. Boucique R., Moerman P.— In: Proc. of 12th Intern. Conference on Ionization Phenomena in Gases — Vienna, 1977.— P. 13.
160. Leichner P. K.— Thieneman M. D.— Bul. Am. Phys. Soc., 1977, v. 12, p. 1322.
161. Kolts J. H., Setser D. W.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 4848.
162. Galy J. ae.— J. de Phys., 1980, t. 41, p. C9—281.
163. Wieme W., Lenaerts J.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 483.
164. Kolts J. H., Setser D. W.— Ibid., 1978, c. 68, p. 4848.
165. Turner R.— Phys. Rev., 1967, v. 158, p. 121.
166. Tracy C. J., Oskam H. J.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1666.
167. Ku R. T. et al.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 8, p. 3123.
168. Barbet A., Sadeghi N., Pebay-Peyroula J. C.— J. de Phys. Ser. B, 1975, v. 8, p. 1776.
169. Ault E. S., Bradford R. S., Bhaumik M. L.— Appl. Phys. Lett., 1975, v. 27, p. 413.
170. Rice J. K., Johnson A. W.— J. Chem. Phys., 1975, v. 27, p. 413.
171. Millet P. et al.— Ibid., 1978, v. 69, p. 92.
172. Баранов М. Д. и др.— Квант. электрон., 1976, т. 5, с. 1084.
173. Timpson P. R., Anderson J. M.— Can. J. Phys., 1970, v. 48, p. 1817.
174. Freeman C. G.— J. Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 530.
175. Wieme W.— J. Phys. Ser. B, 1974, v. 7, p. 850.
176. Tracy C. J., Brindle R. C., Oskam H. J.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 4321.
177. Atzmon R. et al.— Chem. Phys. Lett., 1974, v. 29, p. 310.
178. Gleason R. E. et al.— J. Chem. Phys., 1977, v. 66, p. 1589.
179. McCoubrey A. O.— Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 1249.
180. McCoubrey A. O., Matland C. G.— Ibid., 1956, v. 101, p. 603.
181. Stock M. et al.— J. Chem. Phys., 1976, v. 67, p. 2463.
182. Wieme W., Lenaerts J.— Ibid., 1980, v. 72, p. 2708.
183. Phaneuf R. A., Skonieczny J., Krause L.— Phys. Rev. Ser. A, 1973, v. 8A, p. 2980.
184. Callear A. B., Kendall D. R.— Chem. Phys. Lett., 1980, v. 70, p. 215.
185. LeCalve J., Bourene M., Dutuit O.— In: Proc. of 3th Eur. Study Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionization Gases.— Innsbruck, 1974.— P. 7.

186. Firestone R. F., Oka T., Takao J.— *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 123.
187. Brodmann R., Zimmerer G.— *J. Phys. Ser. B*, 1977, v. 10, p. 3395.
188. Brodmann R., Zimmerer G.— *Chem. Phys. Lett.*, 1978, v. 56, p. 434.
189. Benedict R. P., Drummond D. L., Schlie L. A.— *J. Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 3455.
190. Rokni M. et al.— *Appl. Phys. Lett.*, 1977, v. 31, p. 79.
191. Mangano J. A. et al.— *Appl. Phys. Lett.*, 1977, v. 31, p. 21.
192. Shui V. H.— *Ibid.*, p. 50.
193. Shui V. H., Duzý C.— *Appl. Phys. Lett.*, 1980, v. 36, p. 135.
194. Klimek D., Hsia J. C.— *J. Appl. Phys.*, 1981, v. 52, p. 5361.
195. Burlamacchi P., Salimbeni R.— *Opt. Comm.*, 1978, v. 26, p. 233.
196. Rokni M. et al.— *Phys. Rev. Ser. A*, 1977, v. 16, p. 2216.
197. Trainor D. W., Jacob J. H., Rokni M.— *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 3646.
198. Rokni M. et al.— *Appl. Phys. Lett.*, 1977, v. 30, p. 458.
199. Eden J. G., Waynant R. W.— *J. Chem. Phys.*, 1978, v. 68, p. 2850.
200. Thomson J. J.— *Phil. Mag.*, 1924, v. 47, p. 334.
201. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме.— М.: Атомиздат, 1968.
202. Смирнов Б. М. Введение в физику плазмы.— М.: Наука, 1975.
203. Brashears H. C. et al.— *Chem. Phys. Lett.*, 1977, v. 48, p. 84.
204. Бажулин С. П. и др.— *Квант. электрон*, 1978, т. 5, с. 684.
205. Roxlo C., Mandl A.— *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, p. 541.
206. Kolts J. H., Setser D. W.— *J. Phys. Chem.*, 1978, v. 82, p. 1776.
207. Brashears H. C., Setser D. W.— *Appl. Phys. Lett.*, 1978, v. 33, p. 821.
208. Tellinghuisen J., McKeever M. R.— *Chem. Phys. Lett.*, 1980, v. 72, p. 94.
209. Pratt S. T., Dehmer P. M.— *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, p. 3433.
210. Black G. et al.— *Ibid.*, 1981, v. 75, p. 4840.
211. Dreiling T. D., Setser D. W.— *Ibid.*, p. 4360.
212. Boewering N., Sauerbrey R., Langhoff H.— *Ibid.*, 1982, v. 76, p. 3524.
213. Tittel F. K. et al.— *Quantum Electron*, 1981, v. 17, p. 2268.
214. Inoue G., Ku J. K., Setser D. W.— *J. Chem. Phys.*, 1982, v. 76, p. 733.
215. Bender C. F., Schaefer H. F.— *Chem. Phys. Lett.*, 1978, v. 53, p. 27.
216. Tittel F. K. et al.— *J. Quantum Electron.*, 1981, v. 17, p. 2268.
217. Marowsky G. et al.— *J. Chem. Phys.*, 1981, v. 75, p. 1453.
218. Wilson W. L. et al., *Ibid.*, 1982, v. 77, p. 1830.