

539.196.6

## ДИССОЦИАТИВНОЕ ПРИЛИПАНИЕ ЭЛЕКТРОНА К МОЛЕКУЛЕ

А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |     |
|--|-----|
| 1. Введение  | 459 |
| 2. Механизм процесса диссоциативного прилипания          | 460 |
| 3. Структура сечения процесса диссоциативного прилипания | 464 |
| 4. Константа скорости прилипания электрона к молекуле    | 470 |
| 5. Прилипание электрона к сложным молекулам              | 472 |
| 6. Диссоциативное прилипание в газовых лазерах           | 473 |
| 7. Прилипательная неустойчивость                         | 476 |
| 8. Прилипательно-колебательная неустойчивость            | 477 |
| 9. Оптогальванические явления                            | 480 |
| 10. Газовые диэлектрики                                  | 481 |
| 11. Заключение   | 482 |
| Список литературы  | 482 |

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Диссоциативное прилипание (д. п.) электрона к молекуле — парный процесс столкновения электронов с молекулой, протекающий по схеме



где  $A$ ,  $B$  — компоненты молекулы. Особенность природы этого процесса связана с образованием промежуточного автораспадного состояния отрицательного иона молекулы  $AB^-$ , которое далее распадается на фрагменты. Поэтому сечение данного процесса обычно характеризуется резонансной зависимостью от энергии электрона. Этим объясняется тот факт, что влияние рассматриваемого процесса на свойства слабоионизованной плазмы проявляется лишь в определенной области изменения параметров плазмы; вне этой области д. п. практически не проявляется.

Исследование д. п. электрона к молекуле имеет богатую историю. Информация о характеристиках этого процесса содержится в монографиях и обзорах по отрицательным ионам и атомным столкновениям<sup>1-9</sup>. Общие представления о физике процесса и подходы к его исследованию были разработаны к семидесятым годам. Последующее развитие исследований в этой области было связано с накоплением новой информации, созданием более детальных теоретических моделей процесса. Особенно большую роль на этом пути сыграла разработка новых методов, основанных на использовании современной экспериментальной техники. Это открыло принципиально новые возможности в исследованиях рассматриваемого явления. В результате проведения совокупности указанных исследований существенно обогатилась информация о различных сторонах данного процесса, заметно расширился круг подробно исследованных объектов. Одна из задач настоящего обзора — на конкретных примерах дать представление о современном состоянии исследования процесса д. п.

Д. п. электрона к молекуле проявляется в различных явлениях, протекающих в низкотемпературной плазме. Этот процесс лежит в основе ряда экспериментальных методик, используемых в атомной физике для получения атомных данных. Д. п. в низкотемпературной плазме приводит к образованию отрицательных ионов, что в свою очередь резко снижает подвижность отрицательных зарядов, а следовательно, и проводимость плазмы. Кроме того, при этом открываются новые возможности для образования и нейтрализации заряженных частиц в плазме. В результате могут измениться условия поддержания разряда в электроотрицательном газе, а в некоторых случаях возможно развитие специфических неустойчивостей, приводящих к резкому изменению режима горения разряда или к возникновению пространственных структур в плазме. В последние годы достигнут значительный прогресс в понимании подобных явлений, что связано, с одной стороны, с развитием детальных исследований соответствующих элементарных процессов, а с другой стороны — с развитием прикладных исследований в области физики низкотемпературной плазмы. Одна из задач данного обзора — отразить указанный прогресс, проанализировав явления, в которых определяющую роль играют свойства и характеристики процесса д. п. электрона к молекуле.

## 2. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ДИССОЦИАТИВНОГО ПРИЛИПАНИЯ

Для получения основных представлений о физике процесса д. п. мы воспользуемся классическим приближением<sup>3</sup>, в котором ядра рассматриваются как классические частицы. Этот метод нагляден и позволяет проследить за основными закономерностями процесса. Необходимо отметить при этом, что в конкретных расчетах более продуктивным является квантовомеханический подход, развитый в работах<sup>10-14</sup>.

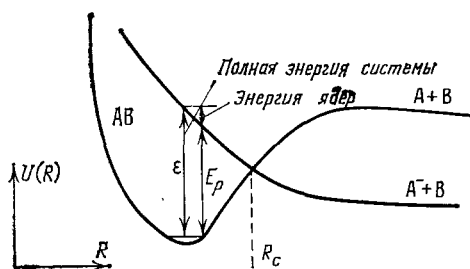


Рис. 1. Типичное взаимное расположение термов молекулы и отрицательного молекулярного иона, участвующего в процессе диссоциативного прилипания

Характер рассматриваемого процесса можно понять из рис. 1, где представлен ход электронных термов начального и конечного состояний для наиболее распространенной ситуации. Электрон резонансно захватывается молекулой, в результате чего система переходит на автораспадный отталкивательный терм отрицательного иона. Разлет ядер в этом состоянии приводит в конечном итоге к образованию устойчивого отрицательного иона, если автораспадное состояние не успеет распасться в процессе разлета. Тем самым сечение диссоциативного прилипания  $\sigma_{\text{прил}}$  можно представить как произведение сечения захвата электрона молекулой  $\sigma_{\text{захв}}$  на вероятность  $P$  сохраниться отрицательному иону в процессе разлета ядер:

$$\sigma_{\text{прил}} = \sigma_{\text{захв}} P. \quad (2)$$

Сечение захвата определяется формулой Брейта — Вигнера<sup>15</sup>:

$$\sigma_{\text{захв}} = \frac{\pi}{2\epsilon} \frac{\Gamma^2}{(\epsilon - E_p)^2 + (\Gamma^2/4)}, \quad (3)$$

где  $\epsilon$  — энергия электрона,  $E_p$  — энергия возбуждения автораспадного уровня,  $\Gamma$  — полная ширина этого уровня; здесь и далее пользуемся атомными единицами  $\hbar = m = e^2 = 1$ . Естественно, что  $E_p, \epsilon \gg \Gamma$ . При этом в классическом приближении для ядер параметры автораспадного состояния  $E_p, \Gamma$  зависят от расстояния между ядрами  $R$  (или от конфигурации ядер для многоатомной молекулы), как от параметра. Отметим удобное интегральное

соотношение, которое вытекает из формулы (3):

$$\int_0^{\infty} \sigma_{\text{захв}} \varepsilon \, d\varepsilon = \pi^2 \Gamma. \quad (4)$$

Для вероятности  $P$  того, что автораспадное состояние в процессе разлета ядер не испытывает распада, справедливо уравнение

$$\frac{dP}{dt} = -\Gamma_a P,$$

которое по существу является определением  $\Gamma_a$  — части ширины автораспадного состояния, ответственной за его распад с образованием молекулы в начальном электронном состоянии. Для простой молекулы величина  $\Gamma_a$  совпадает с полной шириной автоионизационного уровня. Решая полученное уравнение, получаем для вероятности разлета ядер без распада автоионизационного состояния

$$P = \exp \left( - \int_R^{R_c} \frac{\Gamma \, dR}{v_R} \right),$$

где  $R$  — межъядерное расстояние, при котором произошел захват электрона,  $R_c$  — точка пересечения термов (см. рис. 1).  $v_R$  — радиальная компонента относительной скорости ядер, т. е.  $dt = dR/v_R$ . На основе этого соотношения и формул (2), (3) получим для сечения диссоциативного прилипания электрона к молекуле \*)

$$\sigma_{\text{прил}} = \frac{\pi}{2\varepsilon} \int_0^{R_c} \frac{\Gamma^2 |\Psi(R)|^2 \, dR}{(\varepsilon - E_p)^2 + (\Gamma^2/4)} \exp \left( - \int_R^{R_c} \frac{\Gamma \, dR}{v_R} \right), \quad (5)$$

где  $\Psi(R)$  — волновая функция для относительного расположения ядер, т. е.  $|\Psi(R)|^2 \, dR$  — вероятность того, что ядра расположены в интервале расстояний от  $R$  до  $R + dR$ . Как видно, полученный результат относится к двухатомной молекуле либо к многоатомной молекуле с четко выделенной связью. В последнем случае параметр  $R$  характеризует эту связь.

Из формул (4), (5) вытекает удобное интегральное соотношение

$$\int_0^{\infty} \sigma_{\text{прил}} \varepsilon \, d\varepsilon = \pi^2 \left\langle \Gamma(R) \exp \left( - \int_R^{R_c} \frac{\Gamma \, dR}{v_R} \right) \right\rangle. \quad (6)$$

Здесь угловые скобки означают усреднение для распределения ядер по расстояниям в молекуле.

Проанализируем полученный результат. Рассмотрим формулу (5) для случая, когда ширина автораспадного уровня  $\Gamma$  достаточно мала, так что эта величина значительно меньше изменения резонансной энергии  $E_p$  при смещении расстояния между ядрами на величину порядка амплитуды колебания ядер в молекуле. Тогда интеграл (5) сойдется вблизи расстояния между ядрами  $R_\varepsilon$ , где имеет место точный резонанс  $E_p(R_\varepsilon) = \varepsilon$ . Вычисляя этот интеграл в рассматриваемом приближении, получим

$$\sigma_{\text{прил}} = \frac{\pi^2 \Gamma(R_\varepsilon)}{\varepsilon} \frac{|\Psi(R_\varepsilon)|^2}{(dE_p/dR)|_{R_\varepsilon}} \exp \left( - \int_{R_\varepsilon}^{R_c} \frac{\Gamma \, dR}{v_R} \right), \quad (7)$$

$$\varepsilon = E_p(R_\varepsilon).$$

\*) Интересно, что аналогичное выражение описывает сечение процесса диссоциативной рекомбинации электрона и молекулярного иона  $^4$ ,  $^{16}$ , ибо два указанных процесса имеют сходные физические механизмы.

Эта формула \*) дает резонансную зависимость сечения прилипания от энергии налетающего электрона, что определяется множителем  $|\Psi(R_e)|^2$ . Резонанс имеет место вблизи энергии  $\varepsilon_0$ , для которой резонансное расстояние между термами  $R_e$  совпадает с равновесным расстоянием между ядрами в молекуле  $R_0$ :  $\varepsilon_0 = E_p(R_0)$ . Вблизи резонанса имеем

$$R_e - R_0 = (\varepsilon - \varepsilon_0) \left( \frac{dE_p}{dR} \Big|_{R_0} \right)^{-1}. \quad (8)$$

С учетом этого соотношения перепишем формулу (7) в случае, когда начальное колебательное состояние молекулы — основное, и волновая функция  $\Psi(R)$  — волновая функция гармонического осциллятора — дается выражением<sup>15</sup>

$$|\Psi(R)|^2 = \frac{1}{\sqrt{\pi\Delta R}} \exp \left[ -\frac{(R-R_0)^2}{\Delta R^2} \right], \quad (9)$$

где амплитуда колебания ядер  $\Delta R^2 = 1/\mu\omega$ ,  $\mu$  — приведенная масса ядер,  $\omega$  — расстояние между колебательными уровнями гармонического осциллятора. На основе (7) и (8) получим

$$\sigma_{\text{прил}}(\varepsilon) \approx \sigma_{\text{прил}}(\varepsilon_0) \frac{|\Psi(R)|^2}{|\Psi(R_0)|^2} = \sigma_{\text{прил}}(\varepsilon_0) \exp \left[ -\frac{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2}{\Delta\varepsilon^2} \right], \quad (10)$$

$$\Delta\varepsilon = \Delta R \frac{dE_p}{dR} \Big|_{R_0}.$$

Как видно, сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле имеет резонансный характер. Оценим ширину резонанса, считая, что величина  $dE_p/dR$  порядка атомной величины.

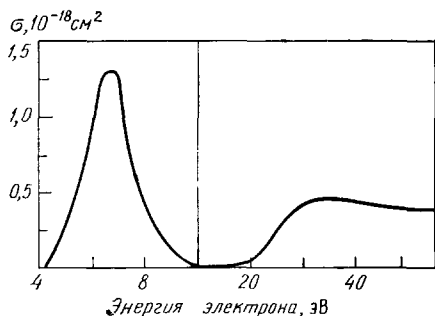


Рис. 2. Энергетическая зависимость сечения диссоциативного прилипания электрона к молекуле  $O_2$ <sup>1</sup>

Поскольку амплитуда колебания ядер  $\Delta R \sim \mu^{-1/4}$ , то ширина резонанса  $\Delta\varepsilon \sim \mu^{-1/4}$ , т. е. мала по сравнению с характерными атомными величинами. Поэтому обычно зависимость от энергии электрона для сечения диссоциативного прилипания электрона к двухатомной молекуле или к молекуле с выделенной связью представляет собой набор отдельных резонансов, каждый из которых соответствует образованию определенного автораспадного состояния отрицательного иона молекулы. В качестве примера на рис. 2 приведено сечение диссоциативного прилипания к

молекуле кислорода в области энергий, где этот процесс происходит через образование автоионизационного состояния  $O_2^- (^2\Pi_g)$ .

Определим величину сечения диссоциативного прилипания в максимуме. Имеем, подставляя выражение для волновой функции ядер (9) в точку  $R = R_0$  в выражение (7):

$$\sigma_{\text{прил}}(\varepsilon_0) = \frac{\pi^{3/2} \Gamma(R_0)}{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon} \exp \left( -\int_{R_0}^{R_e} \frac{\Gamma dR}{v_R} \right). \quad (11)$$

\*) Критерий применимости данной формулы вытекает из ее вида — характерный размер, на котором заметно изменяется волновая функция колебательного состояния  $\Delta R$  ( $\Delta R \sim (\mu\omega)^{-1/2}$ ), значительно больше характерных размеров  $\Delta r$ , соответствующих верхнему состоянию ( $\Delta r \sim ((dE_p/dR) \mu)^{-1/3}$ ), а также ширины области  $(\Gamma/dE_p/dR)$ , в которой происходит переход. Отметим, что нарушение этих условий не отражается на качественном характере полученных соотношений.

Проварьируем это выражение по параметру  $\Gamma$ . Будем для простоты считать, что ширина автораспадного уровня  $\Gamma$  не зависит от расстояния между ядрами. Нетрудно видеть, что максимальное значение сечения (11) имеет место при таком значении  $\Gamma$ , когда показатель экспоненты равен  $-1$ . Считая, что энергия возбуждения автоионизационного уровня линейно зависит от расстояния между ядрами  $E_p(R) = E_R(R_c - R)$ , получим на основе (11) максимальное значение сечения

$$\sigma_{\max} = \frac{\pi^{3/2}}{2^{1/2} e \varepsilon_0} \left[ \frac{\omega}{E'_R(R_c - R_0)} \right]^{1/2}, \quad (12)$$

где  $\omega$  — частота колебания ядер. Формально сечение зависит от приведенной массы ядер  $\mu$  по закону  $\sigma_{\max} \sim \mu^{-1/4}$ , т. е. его значение меньше атомной величины. Исходя из этого, можно ожидать, что сечение прилипания в резонансе меньше соответствующих газокинетических сечений. Это подтверждается большинством рассмотренных далее конкретных случаев для двухатомных молекул.

Приведенные выше выражения (2) — (11), как уже отмечалось, получены при ряде упрощающих модельных предположений, которые касаются ширины автораспадного термина и его расположения относительно термина основного состояния молекулы. Как будет видно из дальнейшего, эти предположения нередко нарушаются. Кроме того, не всегда оправданным приближением является классическое описание движения ядер. В силу этого приведенные формулы вряд ли имеют смысл использовать для последовательного расчета сечений д. п. электрона к конкретным молекулам. Кроме того, даже в случае, когда указанные выше предположения справедливы, при практическом применении выписанных формул возникают проблемы, связанные с неточным знанием взаимного расположения термов состояний, участвующих в процессе, а также зависимости ширины автораспадного уровня от межъядерного расстояния. Тем не менее выражения (2) — (11), имеющие наглядный физический смысл, весьма удобно использовать для анализа экспериментальных данных по д. п. Это позволяет представить себе физическую картину процесса, оценить на основании экспериментальных данных некоторые параметры термов автораспадного состояния и составить качественное представление о зависимости сечения процесса от энергии электрона, колебательного состояния молекулы, ее изотопного состава и т. д.

В качестве примера системы, в которой можно надежно определить параметры формулы (2), рассмотрим диссоциативное прилипание электрона к молекуле водорода. В этом случае вероятность выживания автораспадного состояния за время разлета фрагментов мала. Поэтому в формуле (2) величина  $P \ll 1$ , и сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле водорода резко зависит от изотопного состава молекулы. Действительно, согласно измерениям Шульца<sup>17,18</sup>, сечение диссоциативного прилипания в максимуме составляет  $1,6 \cdot 10^{-21}$  см<sup>2</sup> для молекулы  $H_2$ ,  $2,1 \cdot 10^{-22}$  см<sup>2</sup> для молекулы  $HD$  и  $8 \cdot 10^{-24}$  см<sup>2</sup> для молекулы  $D_2$ .

Воспользовавшись формулой (7) для сечения диссоциативного прилипания, обрабатываем эти результаты. Взяв последовательно три возможных отношения сечений для разных изотопных составов молекулы, находим после статистической обработки, что вероятность сохраниться автораспаднему состоянию  $H_2^-$  при разлете фрагментов составляет  $(1,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-6}$ , и максимальное сечение захвата электрона молекулой водорода близко к  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>. Эти значения соответствуют величине ширины автораспадного состояния  $\Gamma \approx 2$  эВ, что сравнимо с энергией электрона в максимуме сечения (около 4 эВ). При таком соотношении между параметрами применимость представления об автораспадне состоянии (т. е. о существовании квазидискретного уровня) нарушается. Тем не менее, как показывает статистическая обработка данных по изотопному эффекту, основанная на этих представлениях теория вполне приемлема.

Таким образом, не останавливаясь на пределах применимости полученных результатов и на других особенностях поведения электронного терма автораспадного сечения, сформулируем основные выводы, к которым мы приходим на основании проделанных выкладок и которые мы положим в основу анализа экспериментальных данных. Сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле как функция энергии налетающего электрона состоит из отдельных резонансов, отвечающих определенным автораспадным состояниям молекулы. При этом сечение прилипания в соответствующем резонансе мало по сравнению с характерными атомными сечениями.

### 3. СТРУКТУРА СЕЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ДИССОЦИАТИВНОГО ПРИЛИПАНИЯ

Основным источником информации о рассматриваемом процессе служит эксперимент. Для этой цели используются традиционные экспериментальные методы, представленные в монографиях по отрицательным ионам (особенно подробно в <sup>1</sup>). По этой причине далее мы лишь кратко остановимся на экспериментальных методах и представим некоторые экспериментальные данные, полезные при анализе явлений, протекающих в низкотемпературной плазме.

При исследовании д. п. используется три экспериментальных подхода, позволяющих получить информацию различного типа. Один из этих подходов дает зависимость сечения диссоциативного прилипания электрона к молекуле от энергии электрона. Типичный результат такого эксперимента приведен на рис. 2. Другая информация связана с измерением дифференциальных сечений прилипания — распределения ионов по углам вылета. Эти измерения позволяют выяснить симметрию автораспадного состояния иона, из которого образуются продукты реакции, или вклад отдельных автораспадных состояний в полное сечение при заданной энергии электронов. Это способствует восстановлению физической картины процесса на языке электронных термов автораспадных состояний — оценке их ширины и положения в зависимости от расстояния между фрагментами. Третий подход при исследовании д. п. электрона к молекуле заключается в измерении распределения ионов по энергиям при заданной энергии налетающего электрона. Обработка таких измерений дает информацию об энергетике процесса, позволяет восстановить энергию связи электрона в образовавшемся ионе, а также энергетические состояния фрагментов.

К этому следует добавить массу измерений (см., например, обзор <sup>20</sup>) констант скоростей прилипания электрона к молекуле в зависимости от температуры электронов, средней энергии электронов или напряженности электрического поля при заданном давлении смеси в газе. Полученная информация носит прикладной характер и может быть использована при расчетах параметров систем с такой же или близкой к ней функцией распределения электронов по энергиям. Сами по себе эти данные не позволяют восстановить параметры элементарного процесса, как и не могут быть использованы для анализа явлений, в которых функция распределения имеет особенности.

Важную роль в анализе процесса д. п. играет теория. Расчеты *ab initio* дают возможность рассчитать положения автораспадных состояний и их ширины, и по этим параметрам определить сечения д. п. Сравнение полученных данных с экспериментом позволяет понять возможности теории, которая, как показывает опыт, в таком виде подходит для описания простых систем. Более продуктивным является полужемпирический подход, который, по сути дела, представляет собой обработку эксперимента на основании теоретических моделей. В этом случае обычно задается вид потенциальной кривой для автоотрывного состояния отрицательного иона и зависимость ширины этого уровня от расстояния между фрагментами. Далее, на основе параметров автораспадного состояния рассчитывается более детальная структура процесса.

Полужемпирический подход ценен в том отношении, что он позволяет использовать различную экспериментальную информацию о данном процессе

и подобных ему процессах. Именно, симметрия автораспадных состояний, определяющих данный процесс, восстанавливается из измерений дифференциального сечения прилипания. Далее, зависимость сечения д. п. от энергии электрона позволяет восстановить параметры автораспадного состояния в области расстояний между фрагментами, ответственной за процесс. Существенно расширяются возможности и повышается точность этой операции при привлечении дополнительной экспериментальной информации. Так, в случае, если имеет место резкая зависимость сечения д. п. от изотопного состава молекулы, то измерения этой зависимости дают существенную информацию о ширине и расположении терма автораспадного состояния отрицательного молекулярного иона. Типичный пример такого рода — прилипание электрона к молекуле водорода — рассмотрен выше. Эксперименты, в которых исследуется зависимость сечения д. п. от температуры используемых молекул, дают дополнительную информацию о зависимости сечения д. п. от колебательного состояния молекулы. Наличие такой информации позволяет существенно расширить область расстояний между фрагментами, где параметры автораспадного состояния могут быть надежно восстановлены.

Сопутствующим процессом при д. п. электрона к молекуле является возбуждение колебательных уровней молекулы. При этом процессе электрон сначала захватывается молекулой, а затем автораспадное состояние отрицательного иона распадается, и молекула образуется в колебательно-возбужденном состоянии. Поскольку сечение возбуждения колебательных уровней молекулы электронным ударом выражается через параметры автораспадного состояния отрицательного иона молекулы, то известная зависимость сечения этого процесса от энергии электронов с переходом молекулы в разные колебательно-возбужденные состояния позволяет уточнить параметры автораспадного состояния.

Некоторую информацию может дать детально противоположный по отношению к диссоциативному прилипанию процесс — процесс ассоциативного распада отрицательного иона при столкновении. В этом случае при столкновении отрицательного иона с другим фрагментом образуется молекула и электрон. Если вероятность образования молекулы в нижних колебательно-возбужденных состояниях относительно велика, сечение этого процесса и его зависимость от энергии столкновения дают информацию о параметрах автораспадного состояния в области расстояний между фрагментами, где происходит д. п. электрона к молекуле.

В качестве примера, где указанная программа была реализована наиболее полно, рассмотрим д. п. электрона к молекуле  $\text{HCl}$ . При этом рассмотрим невысокие энергии столкновения, когда имеется только один канал этого процесса



Для получения параметров автораспадного состояния отрицательного иона в первую очередь могут быть использованы параметры сечения для процесса (13), которые и измерены в работах <sup>17-27</sup>. Согласно этим исследованиям процесс (13) имеет порог при энергии электронов  $0,65 \pm 0,04$  эВ и максимум сечения при электронной энергии  $0,78 \pm 0,08$  эВ \*). Наблюдаемый порог данного процесса близок к естественному энергетическому порогу — разности между энергией диссоциации молекулы  $\text{HCl}$  (4,31 эВ) и энергией сродства атома хлора к электрону (3,62 эВ), которая равна 0,69 эВ. Наличие резонанса вблизи порога свидетельствует о том, что потенциальная кривая автораспадного состояния проходит над дном ямы молекулы под небольшим наклоном или даже, возможно, в этой области имеет место притяжение фрагментов.

Дополнительную информацию дает исследование изотопного эффекта для данного процесса. Так, согласно измерениям <sup>24</sup>, максимальное сечение

\*) Приводятся результаты статистической обработки разных измерений.

прилипания электрона к молекуле HCl составляет  $8,9 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>, а к молекуле DCl —  $1,8 \cdot 10^{-18}$  см<sup>2</sup>. Обработка этих данных по формуле (6) дает вероятность выживания при разлете фрагментов автораспадного состояния  $P = 0,018$ .

Большую информативную ценность имеет измерение зависимости сечения диссоциативного прилипания от энергии электронов при разных температурах молекул. Соответствующие измерения, выполненные в работе Алана и Вонга<sup>28</sup> в области температур 300—1200 К, свидетельствуют о резком возрастании максимального сечения прилипания электрона к молекуле с ее колебательным возбуждением. Соответствующие результаты<sup>28</sup> приведены в табл. I.

Таблица I

| Молекула                     |               | HCl | DCl |
|------------------------------|---------------|-----|-----|
| Отношение сечений прилипания | $\sigma(v=1)$ | 38  | 32  |
|                              | $\sigma(v=0)$ |     |     |
|                              | $\sigma(v=2)$ | 880 | 580 |
|                              | $\sigma(v=0)$ |     |     |

На первый взгляд представленные в табл. I данные не соответствуют приведенному выше значению вероятности выживания  $P = 0,018$ . Действительно, при обработке данных по изотопному эффекту мы считали, что максимальное сечение диссоциативного прилипания пропорционально вероятности выживания, откуда и получили для вероятности выживания автораспадного состояния HCl<sup>-</sup> значение  $P \approx 0,02$ . Если встать на ту же точку зрения при обработке данных табл. I, то получим  $P \lesssim 10^{-3}$ . Это противоречие, видимо, можно устранить, используя выражение (11) для максимального сечения процесса. Для разных колебательных состояний молекулы захват электрона имеет место в основном при разных расстояниях между ядрами, т. е. характеризуется разными значениями параметров  $\Gamma(R_0)$ ,  $(dE_p/dR)(R_0)$ . Поэтому максимальные сечения д. п. к молекулам в разных колебательных состояниях различаются не только из-за разных вероятностей выживания автораспадного состояния отрицательного молекулярного иона.

Распределение отрицательных ионов Cl<sup>-</sup> по углам в рассматриваемом процессе (13) свидетельствует (см., например, <sup>25-27</sup>), что автораспадное состояние отрицательного иона —  $\Sigma$ -состояние. Это естественно, поскольку только такое состояние квазимолекулы может образоваться при сближении Cl<sup>-</sup> (<sup>35</sup>S) и H (<sup>2</sup>S), т. е. у нижнего автораспадного состояния может быть только указанная симметрия.

Дополнительные данные о параметрах автораспадного состояния отрицательного иона получаются в результате исследования колебательного возбуждения молекулы HCl электронным ударом<sup>25,29</sup>. Сечение возбуждения первых колебательных уровней характеризуется резким максимумом вблизи порога, в котором сечение возбуждения порядка  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>, и вторым широким максимумом при энергии около 2,5 эВ. Наиболее простое объяснение такой ситуации, предложенное в работе<sup>30</sup>, — существование двух автораспадных состояний отрицательного иона с небольшой энергией возбуждения.

Некоторые сведения о параметрах автораспадного состояния отрицательного иона дают исследования процесса ассоциативного распада  $H^- + Cl \rightarrow HCl + e$ . Измеренная в работе<sup>31</sup> константа скорости этого процесса составила при температуре 296 К величину  $9,6 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>/с. В работе<sup>32</sup> по интенсивности соответствующих колебательных переходов было установлено, что относительная вероятность образования молекулы HCl в состояниях



с колебательным квантовым числом  $v = 2$  и  $v = 1$  составляет 5 : 3. Выберем в качестве сечения процесса ассоциативного распада отрицательного иона величину  $\pi R_c^2 = 7,6 \text{ \AA}^2$ , где  $R_c = 1,6 \text{ \AA}$  — точка пересечения потенциальных кривых HCl и  $\text{HCl}^-$ , которая находится на потенциальной кривой HCl на высоте примерно 0,69 эВ над основным колебательным уровнем. Считая, что это сечение не зависит от скорости столкновения, получим для константы скорости процесса при комнатной температуре величину  $1,9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$ . Если считать, что данный процесс обусловлен поляризационным захватом, получим для константы скорости процесса в соответствии с формулой Ланжевена величину  $1,9 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ . Поскольку реальное значение константы скорости лежит между полученными значениями, можно заключить, что потенциальная кривая отрицательного иона молекулы в области больших расстояний между фрагментами соответствует притяжению, причем глубина ямы сравнима с тепловой энергией \*).

Представленная информация о диссоциативном прилипании электрона к молекуле HCl при невысоких энергиях столкновения и о близких по своей природе процессах может использоваться для восстановления параметров автораспадного состояния. Эти данные могут быть дополнены другой информацией, которая представляет научный интерес, но дает мало сведений о параметрах автораспадного состояния. Сюда относятся столкновения в сечении диссоциативного прилипания, возникающие на хвосте сечения, когда энергия электрона совпадает с энергией возбуждения соответствующего колебательного уровня молекулы<sup>26</sup>, узкие резонансы в сечении упругого рассеяния электрона на молекуле при энергиях, близких к энергии возбуждения соответствующих колебательных уровней<sup>33</sup> и т. д.

Теоретическое нахождение параметров нижнего автораспадного состояния иона  $\text{HCl}^-$  с учетом соответствующих экспериментальных данных проводилось в большом числе работ (см., например, <sup>30,34-39</sup>). Несмотря на столь интенсивные теоретические исследования и на разнообразную экспериментальную информацию, которая в них закладывается, в настоящее время нет единой точки зрения даже на качественный вид потенциальной кривой нижнего автораспадного состояния  $\text{HCl}^-$ . На рис. 3 представлены два типа автораспадных термов  $\text{HCl}^-$ . Отталкивательная кривая в области дна ямы HCl в представленном виде использовалась в работе<sup>35</sup>, а повторяющая в этой области электронный терм HCl, которая показана на рис. 3 схематически, использовалась в работе<sup>30</sup>. Каждая из этих кривых учитывает определенный набор приведенных ранее экспериментальных фактов и может быть согласована с ними с определенной погрешностью, которая частично списывается на точность эксперимента. В качестве примера на рис. 4 приведена зависимость от энергии падающих электронов для сечения диссоциативного прилипания электрона к молекуле HCl и DCl при относительно высоких температурах, когда существенный вклад в наблюдаемую картину вносят колебательно-возбужденные молекулы. Штриховая кривая — расчет<sup>35</sup> на основе

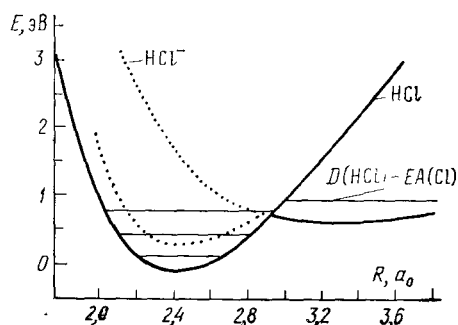


Рис. 3. Автораспадные термы молекулярного иона  $\text{HCl}^-$  согласно расчетам<sup>35</sup> (штриховая кривая) и<sup>30</sup> (пунктирная)

\* В работе<sup>34</sup> установлено, что нижнее состояние  $\text{HCl}^-(I_8\Sigma^+)$  описывается ямой глубиной 0,3 эВ при расстоянии между ядрами 2,1 Å, т. е. там, где это состояние устойчиво. В работе<sup>35</sup> используется несколько более глубокая яма (0,37 эВ) с более низким равновесным расстоянием (1,9 Å).

верхней кривой автораспадного состояния рис. 3 с соответствующей шириной уровня. Ясно, что для рассматриваемого процесса, как и для любого резонансного процесса, теория дает кривую с резонансной структурой, которая смазывается в эксперименте.

Рассмотренный пример диссоциативного прилипания электрона к молекуле  $\text{HCl}$  представляет интерес по целому ряду причин. Используемый объект — типичная простая молекула, содержащая электроотрицательный атом, так что на ее примере можно делать заключения об общих закономерностях процесса. Далее, в случае данной молекулы были подробно исследованы разные стороны рассматриваемого процесса, а также другие процессы,

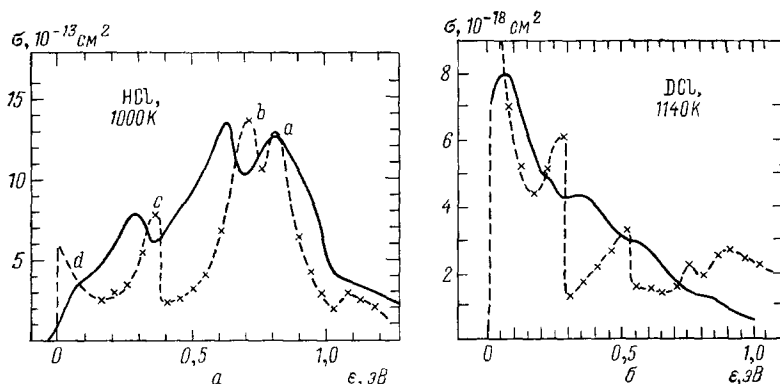


Рис. 4. Энергетические зависимости сечения д.п. электрона к молекуле  $\text{HCl}$  (а) и  $\text{DCl}$  (б), измеренные (значки) и рассчитанные<sup>35</sup> на основании отталкивательного терма, представленного на рис. 3 (сплошные кривые)

имеющие близкую природу. Эта богатая информация в принципе дает возможность воссоздать полную физическую картину процесса. И, наконец, данный процесс имеет некоторое прикладное значение. Он используется в эксимерном лазере на  $\text{XeCl}$  в качестве источника атомов хлора<sup>41,40</sup>. Этот процесс обеспечивает высокое значение частоты повторения импульсов в указанном лазере.

Представленный пример раскрывает и трудности рассматриваемой проблемы. Несмотря на богатую экспериментальную информацию, в настоящее время нет единого мнения о поведении автораспадного терма, через который протекает процесс. Понадобятся дополнительные усилия, чтобы использовать богатый экспериментальный материал и устранить существующие противоречия.

Рассмотрим поведение сечения д. п. электрона к молекулам галогенов — другому типу объектов, который также достаточно подробно исследован. Эти молекулы эффективно участвуют в рассматриваемом процессе, и в то же время они доступны и относительно просты, что удобно для обработки результатов. Кроме того, процесс д. п. электронов к молекулам галогенов имеет прикладное значение. По этим причинам имеется обширная информация по данной теме. В частности, зависимость сечения диссоциативного прилипания от энергии электронов экспериментально исследовалась в работах<sup>43–46</sup> для молекулы фтора, в работах<sup>42,43,46–49</sup> для молекулы хлора, в работах<sup>46,47,50</sup> для молекулы брома и в работах<sup>46,47,51,52</sup> для молекулы иода.

Восстановим физическую картину процесса. Имеется четыре электронных состояния отрицательного иона молекулы галогена  $\text{X}_2^-$ , составленного из отрицательного иона галогена  $\text{X}^-$  ( $^1\text{S}$ ) и атома галогена в нижних электронных состояниях  $\text{X}$  ( $^2\text{P}_J$ ). В области сильного взаимодействия, где тонкое расщепление уровней атома мало по сравнению с электростатической энергией расщепления термов, эти состояния располагаются в порядке возрастания

энергии иона следующим образом:  $^2\Sigma_u^+$ ,  $^2\Pi_g$ ,  $^2\Pi_u$  и  $^2\Sigma_g^+$ . Эти состояния можно получить, если взять квазимолекулу с замкнутой электронной оболочкой  $X^- (^1S) + X^- (^1S)$ , которая имеет структуру  $(\sigma_g)^2 (\Pi_u)^4 (\Pi_g)^4 (\sigma_u)^2$ , и далее создавать в этой оболочке дырку, вынимая один электрон. Состояния образованной таким способом незаполненной электронной оболочки следующим образом располагаются в порядке увеличения энергетических затрат на создание дырки:  $^2\sigma_u$ ,  $^2\Pi_g$ ,  $^2\Pi_u$ ,  $^2\sigma_g$ , что в данном случае отражает симметрию  $X_2^-$ -остатка. При этом заметим, что нижнее состояние молекулярного иона  $X_2^- (^2\Sigma_u^+)$  — устойчивое связанное состояние.

Возможность участия соответствующих электронных состояний в процессе д. п. зависит от того, пересекают ли потенциальные

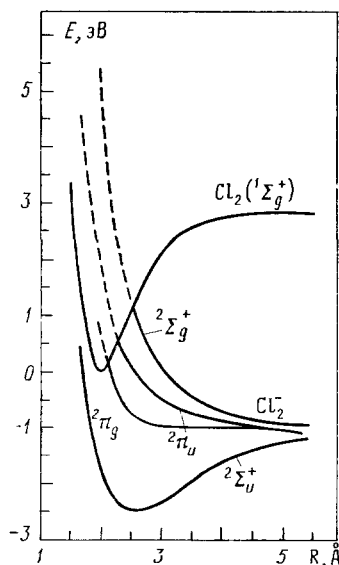


Рис. 5. Взаимное расположение термов нижних электронных состояний молекулярного иона  $Cl_2^-$  и основного терма молекулы  $Cl_2$

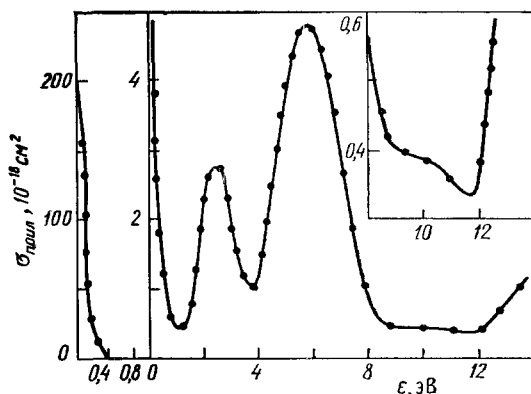


Рис. 6. Энергетическая зависимость сечения д.п. электрона к молекуле  $Cl_2$  <sup>49</sup>

кривые этих состояний потенциальную кривую основного состояния молекулы галогена  $X_2 (^1\Sigma_g^+)$ . При наличии таких пересечений данные состояния участвуют в процессе д. п. в качестве автораспадных промежуточных состояний процесса. В качестве примера на рис. 5 приведены термы нижних электронных состояний  $Cl_2^-$  вместе с основным термом молекулы хлора. Как видно, три терма  $Cl_2^-$  пересекаются с термом молекулы хлора так, что каждое из этих состояний должно дать свой резонанс в сечении диссоциативного прилипания. Это подтверждается рис. 6, где приводится энергетическая зависимость сечения д. п. электрона к молекуле хлора при невысоких энергиях электрона <sup>49</sup>. При грубом рассмотрении можно считать, что это сечение составляет из трех отдельных резонансов.

В табл. II приводятся характеристики отдельных резонансов в сечении диссоциативного прилипания электрона к молекуле галогена, причем каждый резонанс сопоставляется с соответствующим состоянием автораспадного состояния отрицательного молекулярного иона галогена. В том случае, когда пересечение имеет место вблизи дна ямы, эти резонансы весьма резкие. Характерным примером подобной ситуации может служить процесс д. п. электрона к молекуле  $F_2$ , энергетическая зависимость сечения которого представлена на рис. 7. Как видно, эта зависимость характеризуется резким максимумом при нулевых энергиях электрона и едва различимыми пиками при более высоких энергиях.

Таким образом, сечение диссоциативного прилипания электронов к простым молекулам имеет резонансную структуру, причем резонансы связаны

Таблица II

Положение и ширины соответствующих резонансов (в эВ) в сечении диссоциативного прилипания электрона к молекулам галогена

| Автоот-<br>рывное<br>состояние<br>иона | F <sub>2</sub> |        | Cl <sub>2</sub> |        | Br <sub>2</sub> |        | I <sub>2</sub> |        |
|--|----------------|--------|-----------------|--------|-----------------|--------|----------------|--------|
|  | центр          | ширина | центр           | ширина | центр           | ширина | центр          | ширина |
| $2\Sigma_u^+$                          | 0,09           | Острый | —               | —      | —               | —      | —              | —      |
| $2\Pi_g$                               | 4              | —      | 0,03            | Острый | 0,07            | Острый | 0,05           | Острый |
| $2\Pi_u$                               | 7              | —      | 2,5             | 1,3    | 1,4             | 1,2    | 0,9            | 1,2    |
| $2\Sigma_g$                            | 10             | —      | 5,5             | 2,0    | 3,7             | 1,6    | 2,5            | 1,7    |

с возможностью образования промежуточного автораспадного состояния отрицательного иона. Параметры этих состояний могут быть выявлены как при исследовании различных сторон данного процесса, так и при анализе

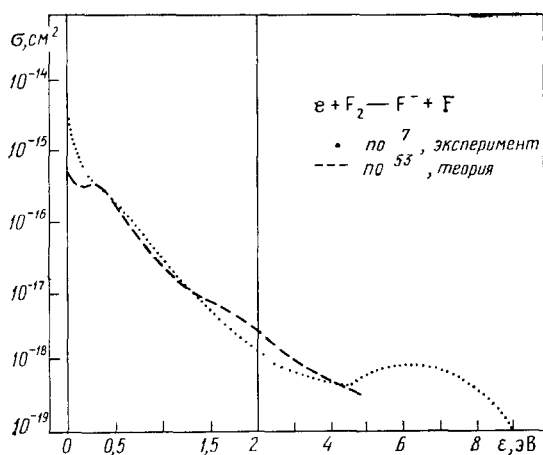


Рис. 7. Энергетическая зависимость сечения д. п. электрона к молекуле F<sub>2</sub><sup>20</sup>

других процессов, близких по своей природе. Весьма широкие исследования такого типа выполнены для молекул HCl и молекул галогенов в силу простоты и доступности этих молекул и прикладного значения таких процессов. Поэтому данные системы и были рассмотрены выше в качестве наиболее подходящих примеров.

#### 4. КОНСТАНТА СКОРОСТИ ПРИЛИПАНИЯ ЭЛЕКТРОНА К МОЛЕКУЛЕ

В случае, когда процесс д. п. электронов к молекуле происходит в низкотемпературной плазме, характеристикой процесса является константа скорости процесса, усредненная по энергетическому распределению электронов. Если функция распределения электронов по скоростям максвелловская и ширина автораспадного уровня значительно меньше тепловой энергии, то константа скорости прилипания в соответствии с формулой (5) равна

$$k_{\text{прил}} = \int_0^\infty \frac{2}{\pi^{1/2} T_e^{3/2}} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{T_e}\right) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon (2\varepsilon)^{1/2} \sigma_{\text{прил}} =$$

$$= \left(\frac{2\pi}{T_e}\right)^{3/2} \left\langle \Gamma(R) \exp\left(-\frac{E_p}{T_e} - \int_R^{R_c} \frac{\Gamma dR}{v_R}\right) \right\rangle, \quad (14)$$

где  $T_e$  — температура электронов,  $\bar{\phantom{x}}$  усреднение, как и в формуле (6), проводится с учетом распределения ядер по расстояниям между ними.

Как следует из формулы (14), зависимость константы скорости от температуры электронов не имеет резонансной структуры. Реально существует два типа зависимостей. Если сечение диссоциативного прилипания имеет сильный резонанс при нулевой энергии, константа скорости прилипания монотонно падает с ростом температуры электронов. Если процесс диссоциативного прилипания электрона к молекуле имеет порог, то константа скорости

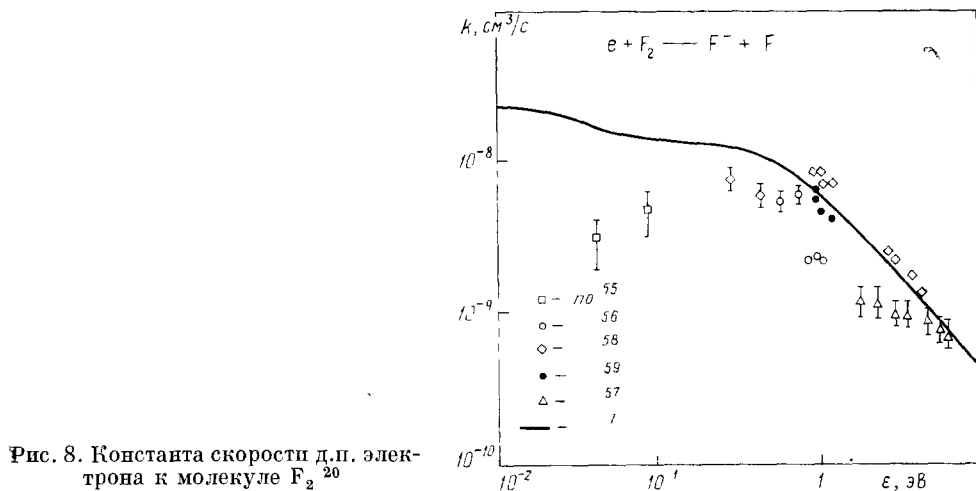


Рис. 8. Константа скорости д.п. электрона к молекуле  $F_2^{20}$

при малых температурах электронов резко увеличивается с ростом температуры и далее имеет широкий максимум. При наличии нескольких резонансов обычно один из них заметно сильнее остальных, что и определяет приведенный характер зависимости. При других условиях в низкотемпературной плазме подобный вид имеет зависимость константы скорости прилипания от средней энергии электронов или от напряженности электрического поля.

В качестве одного из примеров на рис. 8 приводится зависимость от средней энергии для константы скорости прилипания электрона к молекуле

Таблица III

Константа скорости прилипания электронов к молекулам галогенов

| Молекула | $k, \text{см}^3/\text{с}$   |  |
|----------|---|--|
|          | $T = 300 - 350 \text{ К}$   | $\bar{\epsilon} = 1 \text{ эВ}$  |
| $F_2$    | $(3,1 \pm 1,2) \cdot 10^{-9}^{55}$<br>$7 \cdot 10^{-9}^{35}$  | $(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}^{56}$<br>$7 \cdot 10^{-9}^{58}$             |
| $Cl_2$   | $2,9 \cdot 10^{-10}^{48,49}$<br>$(3,7 \pm 1,7) \cdot 10^{-10}^{55}$<br>$3,1 \cdot 10^{-10}^{61}$<br>$2,04 \cdot 10^{-10}^{62}$<br>$3,3 \cdot 10^{-10}^{63}$ | $(0,34 \pm 0,1) \cdot 10^{-9} (\bar{\epsilon}_e = 0,78 \text{ эВ})^{54}$ |
| $Br_2$   | $(1,0 \pm 0,9) \cdot 10^{-11}^{55}$<br>$0,8 \cdot 10^{-12}^{64}$  | $1,0 \cdot 10^{-10}^{65}$  |
| $I_2$    | $4,2 \cdot 10^{-9}^{66}$<br>$1,8 \cdot 10^{-10}^{67}$   |  |

$F_2$ . В табл. III представлены значения констант скоростей прилипания электронов к молекулам галогенов при температуре электронов  $T = 300 - 350 \text{ К}$  и средней энергии электронов  $1 \text{ эВ}$ .

## 5. ПРИЛИПАНИЕ ЭЛЕКТРОНА К СЛОЖНЫМ МОЛЕКУЛАМ

Особенность процесса прилипания электрона к сложным молекулам состоит в том, что образуемое при прилипании электрона к сложной молекуле автораспадное состояние отрицательного иона

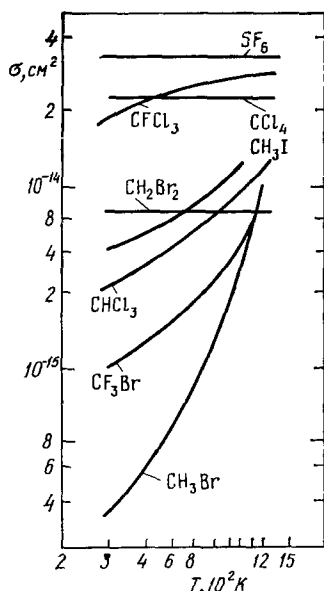


Рис. 9. Зависимость максимального сечения д.п. медленных электронов (энергия 0,1 эВ) к многоатомным молекулам от температуры газа.

Приведенные данные являются результатом усреднения по большому числу экспериментальных точек

$c = C_7F_{14}$ ,  $CF_3Br$ ,  $CH_2Br_2$ ,  $CH_3Br$  и  $CH_3I$  соответственно. Что же касается зависимости рассматриваемой константы скорости от состава фреона, кото-

му автораспадное состояние отрицательного иона долгоживущее. Время жизни таких состояний составляет  $10^{-6}$ — $10^{-5}$  с (см., например, <sup>68</sup>). Поэтому уже при небольших давлениях буферного газа ( $\approx 1$  торр), в котором протекает процесс, за время жизни автоотрывного состояния иона успевает произойти тушащее столкновение с частицами газа, и такое прилипание электрона к молекуле при тройном столкновении воспринимается как парное.

В случае, если энергия сродства электрона к атому, входящему в состав многоатомной молекулы, превышает энергию отрыва этого атома от молекулы, то процесс д. п. электрона к многоатомной молекуле может иметь парный характер даже при сколь угодно малых энергиях электрона. На рис. 9 представлены зависимости максимального сечения д. п. медленного электрона (энергия  $\approx 0,1$  эВ) к многоатомным молекулам от температуры газа <sup>69</sup>. В табл. IV представлены значения коэффициента д. п. электрона к некоторым многоатомным молекулам, измеренные при различных температурах газа <sup>70</sup>. Как следует из приведенных данных, температурная зависимость константы скорости д. п. электрона к сложным молекулам удовлетворительно описывается законом Аррениуса

$$k = k_0 \exp \left( -\frac{E_0}{T} \right),$$

причем значения энергии активации  $E_0$  составляют 0,04; 0,08; 0,05; 0,3 и 0,025 эВ для молекул

Таблица IV

Коэффициенты д. п. ( $10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с) электрона к некоторым многоатомным молекулам, измеренные при различных температурах газа; температуры электронов и газа равны

| T, K                             | 205                | 300  | 452                  | 585                 |
|----------------------------------|--------------------|--|----------------------|---------------------|
| c-C <sub>7</sub> F <sub>14</sub> | 0,45 <sup>70</sup> | 0,68±0,1 <sup>70, 78, 80, 85-88</sup>                      | 1,3 <sup>70</sup>    | 1,6 <sup>70</sup>   |
| CF <sub>3</sub> Br               | 0,53 <sup>70</sup> | 0,15±0,01 <sup>70, 75</sup>                                | 0,49 <sup>70</sup>   | 0,77 <sup>70</sup>  |
| CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>  | 0,81 <sup>70</sup> | 0,62±0,3 <sup>70, 75</sup>                                 | 1,6 <sup>70</sup>    | 2,2 <sup>70</sup>   |
| CH <sub>3</sub> Br               |                    | (5,4±0,1)·10 <sup>-5</sup> <sup>70, 78, 89</sup>           | 0,0023 <sup>70</sup> | 0,025 <sup>70</sup> |
| CH <sub>3</sub> I                | 0,85 <sup>70</sup> | 1,2 <sup>70</sup> ; 0,25 <sup>75</sup> ; 0,22 <sup>1</sup> | 1,8 <sup>70</sup>    | 1,1 <sup>70</sup>   |
| CH <sub>3</sub> Cl               |                    | 5,4·10 <sup>-4</sup> <sup>1</sup>                          |                      |                     |
| CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  |                    | 1,4·10 <sup>-4</sup> <sup>1, 71, 72, 76, 77</sup>          |                      |                     |
| CHCl <sub>3</sub>                |                    | 0,27±0,06 <sup>1, 71-74, 76</sup>                          |                      |                     |
| CCl <sub>4</sub>                 |                    | 0,37±0,06 <sup>1, 71, 73, 74, 78-81</sup>                  |                      |                     |
| CCl <sub>3</sub> F               |                    | 0,1 <sup>1</sup>   |                      |                     |
| CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>  |                    | 0,012 <sup>1</sup>   |                      |                     |
| CClF <sub>3</sub>                |                    | 10 <sup>-6</sup> <sup>1</sup>                              |                      |                     |
| CF <sub>4</sub>                  |                    | 10 <sup>-9</sup> <sup>1</sup>                              |                      |                     |
| CHF <sub>3</sub>                 |                    | 0,01 <sup>1, 74, 77, 82, 83</sup>                          |                      |                     |
| CHFCl <sub>2</sub>               |                    | (2,4±0,6)·10 <sup>-6</sup> <sup>1, 74, 76, 82</sup>        |                      |                     |
| CHF <sub>2</sub> Cl              |                    | (2,4±0,6)·10 <sup>-6</sup> <sup>1, 74, 82, 83</sup>        |                      |                     |
| CHCl <sub>3</sub>                |                    | 0,27±0,06 <sup>1</sup>                                     |                      |                     |

рая может быть восстановлена на основании данной таблицы, то здесь можно сделать вывод об отсутствии однозначной монотонной тенденции к изменению значения константы скорости процесса по мере замещения атомов водорода все большим количеством атомов галогена.

## 6. ДИССОЦИАТИВНОЕ ПРИЛИПАНИЕ В ГАЗОВЫХ ЛАЗЕРАХ

Процесс диссоциативного прилипания играет заметную роль в низкотемпературной плазме молекулярных газов. Этот процесс в ряде случаев определяет параметры и свойства такой плазмы, а тем самым влияет на выходные характеристики работающих на основе такой плазмы практически используемых устройств. Рассмотрим несколько примеров подобного влияния.

Активная среда многих молекулярных газовых лазеров содержит электроотрицательные компоненты, которые могут участвовать в процессах диссоциативного прилипания. При этом процессы рассматриваемого типа могут не только оказывать существенное влияние на ионный состав активной среды газового лазера, но и играть заметную, а иногда и определяющую роль

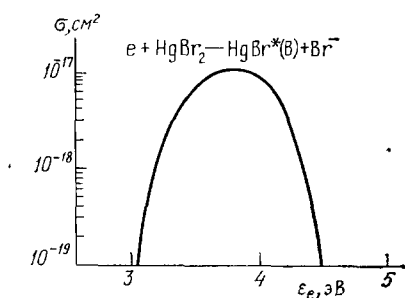


Рис. 10. Энергетическая зависимость сечения д.п. электрона к молекуле  $\text{HgBr}_2$  с образованием эксимерной молекулы  $\text{HgBr}^*$  <sup>7</sup>

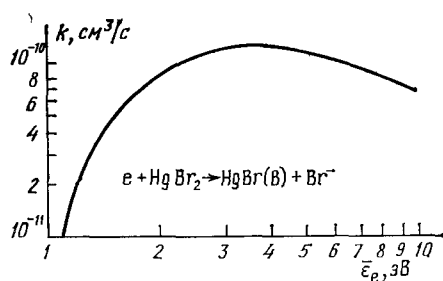
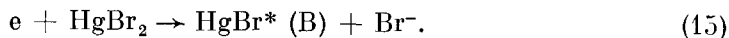


Рис. 11. Константа скорости процесса (15) в зависимости от средней энергии электронов  $\epsilon_e$  <sup>94</sup>

в механизме создания инверсной заселенности. Так, процесс диссоциативного прилипания лежит в основе механизма возбуждения эксимерного лазера на переходе  $B \rightarrow X$  молекулы  $\text{HgBr}$ . В этом случае активная среда лазера содержит молекулы  $\text{HgBr}_2$ , которые при включении импульсного электрического разряда или при облучении пучком быстрых электронов разрушаются по следующему каналу <sup>91</sup>:

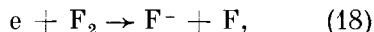


Энергетическая зависимость сечения процесса (15), приведенная в работе <sup>7</sup> (см. также более раннюю работу <sup>93</sup>), представлена на рис. 10. Вычисленная на основании этих данных зависимость константы скорости процесса (15) от средней энергии электронов <sup>94</sup> приведена на рис. 11.

Процесс диссоциативного прилипания играет важную роль в химических лазерах, инициируемых электронным пучком или электрическим разрядом. В этом случае данный процесс ответствен за механизм образования свободных радикалов, возникновение которых необходимо для инициирования химической реакции, приводящей к созданию инверсной населенности. Так, наиболее распространенный химический лазер работает на колебательно-вращательных переходах молекулы  $\text{HF}$ , образующейся в колебательно-возбужденных состояниях в результате протекания реакции



Инициирование цепной реакции (16), (17) фтора с водородом обычно осуществляется в результате пропускания через смесь  $H_2 + F_2$  электронного пучка или электрического разряда. При этом атомы фтора, необходимые для инициирования цепной реакции (16), (17), образуются в результате процесса диссоциативного прилипания



энергетическая зависимость сечения которого представлена на рис. 7. Результаты измерений и расчетов константы скорости этого процесса приведены на рис. 8.

В связи с важной ролью процесса д.п. электрона к молекуле  $F_2$  как механизма образования свободных радикалов  $F$  в низкотемпературной газоразрядной плазме представляет интерес оценить величину энергии, потребной для диссоциации молекулы  $F_2$  по этому механизму. Для этой цели воспользуемся данными по измерению приведенного коэффициента  $\eta/[F_2]$  от приведенной напряженности электрического поля  $E/N$ , представленными в работе <sup>100</sup> для смеси

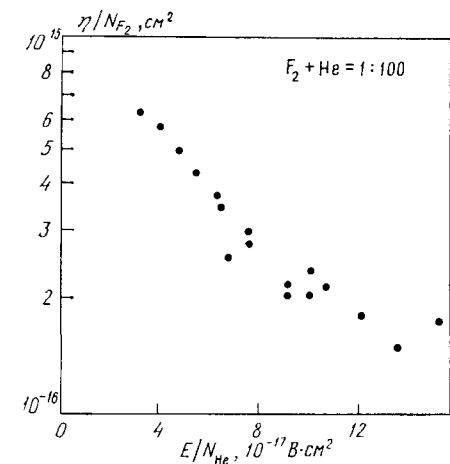


Рис. 12. Зависимость приведенного коэффициента д.п. электрона к молекуле  $F_2$  от отношения  $E/N_{He}^{100}$

гелия с фтором при концентрации фтора примерно 1%. Здесь  $\eta$  — число актов д.п., производимое одним электроном на пути 1 см,  $E$  — напряженность электрического поля,  $[F_2]$  — плотность фтора,  $N$  — полная плотность газа (рис. 12).

Из определения величины  $\eta$  следует, что число актов прилипания, приходящихся на один электрон в единицу времени, составляет  $\eta w_{др}$ , где  $w_{др}$  — дрейфовая скорость электрона в газе во внешнем поле. С другой стороны, от поля в единицу времени электрон приобретает энергию

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = eEw_{др}. \quad (19)$$

Отсюда находим, что средняя энергия, приходящаяся на один акт д.п., составляет

$$\varepsilon_{д.п.} = \frac{eE}{\eta} = \frac{eE}{[He]} \left( \frac{\eta}{[F_2]} \frac{[F_2]}{[He]} \right)^{-1}. \quad (20)$$

В табл. V представлены значения энергии, затрачиваемые на каждое д.п. электрона к молекуле фтора, которое рассчитывалось по формуле (20).

Таблица V

Средняя энергия, приходящаяся на один акт диссоциативного прилипания к молекуле фтора

| $10^{-17} \text{ В} \cdot \text{см}^2$ | 3   | 4   | 6    | 8  | 10 | 12 | 14 |
|--|-----|-----|------|----|----|----|----|
| $\varepsilon_{д.п.}, \text{ эВ}$       | 4,6 | 7,3 | 15,8 | 30 | 45 | 63 | 87 |

В том случае, когда отрицательный ион фтора гибнет в объеме при столкновениях с электронами согласно процессу





величина  $\epsilon_{д.п.}$  может быть связана с энергетической ценой образования атома фтора  $\epsilon_F$  в соответствии с соотношением  $\epsilon_{д.п.} = 2\epsilon_F$ . В газовом разряде процесс (24) может быть эффективным при достаточной плотности электронов, давлении газа и размерах системы. Тогда каждый электрон от своего рождения до гибели на стенках (рекомбинация в объеме несущественна) претерпевает много превращений в результате процессов (18) и (24) и энергетические затраты на ионизацию несущественны. Анализ диссоциации молекулярного фтора в газовом разряде дает <sup>90</sup>, что в зависимости от буферного газа, типа разряда и параметров разряда энергетическая цена образования атома фтора находится в пределах 3—60 эВ. Как видно из сопоставления этих величин с данными табл. V, д. п. может быть ответственно за диссоциацию фтора в газовом разряде.

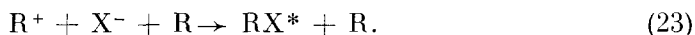
Следует отметить, что наряду с молекулами  $F_2$  в качестве фторсодержащих молекул в химических лазерах используются и другие соединения (например,  $SF$ ,  $NF_3$ ,  $WF_6$  и т. д.). Определенный вклад в диссоциацию этих соединений под действием электронного удара также может вносить процесс диссоциативного прилипания. Энергетические зависимости сечений процессов диссоциативного прилипания электрона к молекуле  $NF_3$ , соответствующие различным продуктам диссоциации, приведены на рис. 13.

Еще один пример существенного влияния процессов д. п. на механизм возбуждения и выходные характеристики лазера относится к лазерам на эксимерных молекулах <sup>101,102</sup> — молекулах, которые образуют химическую связь только в возбужденных состояниях. Активная среда эксимерных лазеров обычно представляет собой смеси одного или нескольких инертных газов с небольшой добавкой галогенсодержащего соединения. При пропускании через такую смесь электронного пучка или импульсного электрического разряда в образующейся плазме протекает сложная последовательность процессов <sup>101,102</sup>, приводящих к образованию метастабильных атомов инертного газа  $R^*$ . Последующая реакция



( $XY$  — галогенсодержащая молекула,  $X$  — атом галогена) приводит к образованию эксимерных молекул  $RX^*$  (например,  $XeF^*$ ,  $XeCl^*$ ,  $KrF$ ,  $ArF$  и т. д.), радиационный распад которых вызывает формирование лазерного излучения.

Процесс д.п. играет в эксимерных лазерах двоякую роль. Во-первых, этот процесс наряду с реакцией (22) может вносить определенный вклад в механизм образования эксимерных молекул <sup>102</sup>. Образующиеся в результате д.п. отрицательные ионы галогена  $X^-$  могут рекомбинировать с положительными ионами инертного газа в присутствии третьей частицы, образуя эксимерную молекулу



Следует отметить, однако, что в отличие от реакции (22) процесс (23) недостаточно подробно исследован экспериментально, и, хотя наличие эффективного канала ион-ионной рекомбинации в активной среде эксимерных лазеров не вызывает сомнений, конечное состояние продуктов рекомбинации экспериментально не отождествлено. По-видимому, процесс (23) вносит малый

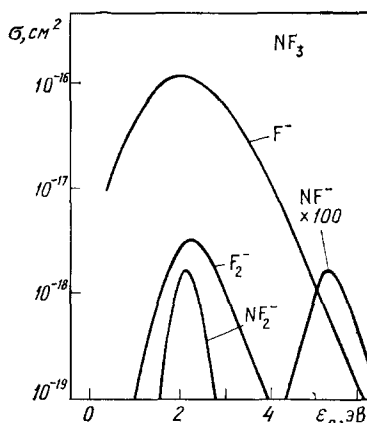


Рис. 13. Энергетические зависимости сечения процесса д. п. электронов к молекуле  $NF_3$ , соответствующие различным отрицательным ионам, образующимся в результате процесса д. п. <sup>7</sup>

вклад в образование эксимерных молекул при оптимальных параметрах эксимерного лазера.

В случае, если процесс ион-ионной рекомбинации (23) несуществен для образования эксимерных молекул, процесс д.п. играет в механизме возбуждения эксимерных лазеров отрицательную роль. В самом деле, в этом случае в результате д.п. уменьшается число галоидсодержащих молекул, способных вступить в реакцию (22), приводящую к образованию эксимерных молекул, а тем самым уменьшается суммарная энергия лазерного излучения, которая может быть получена с единицы объема активной среды данного состава. В практической ситуации отрицательное влияние процесса д.п. на выходные характеристики эксимерного лазера преодолевается путем соответствующего выбора состава активной среды. При этом необходимо потребовать, чтобы медленные электроны, образованные в результате пропускания через активную среду пучка быстрых электронов, с большей эффективностью вступали в реакцию диссоциативной рекомбинации



нежели в реакцию д.п. (1). Здесь  $R_2^+$  — молекулярный ион инертного газа, который обычно является основным сортом положительных ионов в активной среде эксимерного лазера. Процесс (24) является обычно основным источником образования возбужденных атомов инертного газа  $R^*$ , необходимых далее для создания эксимерных молекул.

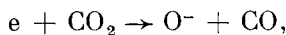
Сформулированное выше требование имеет вид

$$[X_2] \ll N_e \frac{\alpha_p}{k_{\text{прил}}}, \quad (25)$$

где  $\alpha_p$  — коэффициент диссоциативной рекомбинации электрона и молекулярного иона (14). Подставляя значения  $\alpha_p \sim 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$ ,  $k_{\text{прил}} \sim 3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{с}$ , получаем, что сформулированное условие ограничивает плотность галоидсодержащего газа значением порядка  $30N_e$ .

## 7. ПРИЛИПАТЕЛЬНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ

Процесс д.п. лежит в основе механизма развития одного из типов неустойчивостей газоразрядной низкотемпературной плазмы, называемого прилипательной неустойчивостью<sup>103,107</sup>. Эта неустойчивость приводит к расслоению заполненного газоразрядной плазмой объема на домены, расположенные перпендикулярно направлению электрического поля. Прилипательная неустойчивость имеет место в газоразрядной плазме повышенного давления, где основной механизм потери электронов связан с процессом диссоциативного прилипания. При этом существенно, что зависимость константы скорости прилипания от температуры электронов имеет более резкий характер, чем соответствующая зависимость эффективности образования заряженных частиц. Типичным примером подобной ситуации может служить разряд атмосферного давления, используемый для возбуждения  $\text{CO}_2$ -лазера. В этом случае образование свободных электронов происходит в результате использования дополнительного источника ионизации (ультрафиолетовое излучение или электронный пучок), а заметный вклад в их нейтрализацию вносит процесс д.п.



константа скорости которого резко зависит от температуры электронов.

Механизм развития прилипательной неустойчивости можно понять исходя из следующих соображений. Пусть в однородной вначале плазме несамостоятельного разряда в результате малой флуктуации произошло локальное

возрастание плотности электронов. Будем считать, что неоднородность плотности электронов имеет продольный характер. В этом случае из уравнения непрерывности для плотности тока следует<sup>104,105</sup>, что повышение плотности электронов должно сопровождаться уменьшением напряженности электрического поля  $E$  и, соответственно средней энергии электронов  $\bar{\epsilon}_e$ . Поскольку в рассматриваемом разряде используется источник ионизации, эффективность которого не зависит от процессов, протекающих в разряде, уменьшение средней энергии электронов скажется только на эффективности прилипания, которая также должна снизиться. Тем самым нарушается баланс между эффективностями образования и потери заряженных частиц, и процесс увеличения их концентрации, начавшийся случайным образом, будет продолжаться далее.

На рис. 14 представлены результаты численного расчета<sup>105</sup> области параметров плазмы самостоятельного разряда, где имеет место прилипательная неустойчивость. Расчет относится к смеси, используемой в лазере высокого давления на углекислом газе. В этом случае основным источником свободных электронов в плазме является процесс отлипания электрона от отрицательного иона при столкновении с атомом, и основной источник погрешности расчета связан с недостаточной информацией о параметрах процесса отлипания.

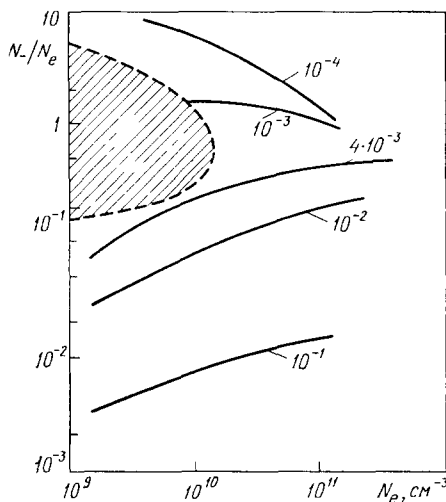


Рис. 14. Область прилипательной неустойчивости однородного положительного столба разряда в смеси  $\text{CO}_2 : \text{N}_2 : \text{He} = 1 : 7 : 12$  при суммарном давлении 720 мм рт. ст. с небольшой примесью  $\text{CO}$ <sup>105</sup> (относительная концентрация указана на кривых).

Область прилипательной неустойчивости заштрихована

## 8. ПРИЛИПАТЕЛЬНО-КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ

Еще один вид неустойчивости, обусловленный характерными особенностями процесса д.п., может развиваться при наличии резкой зависимости коэффициента д.п. от степени колебательного возбуждения участвующих в процессе молекул. Подобная зависимость имеет место, например, в случае прилипания электрона к молекуле  $\text{HCl}$  (см. гл. 3). Механизм прилипательно-колебательной неустойчивости состоит в следующем. Пусть в исходной разрядной смеси, когда начальная степень колебательного возбуждения невелика, процесс д.п. не влияет на баланс числа электронов. При включении газового разряда происходит ионизация частиц газа, а также интенсивное возбуждение колебательных состояний молекул. С ростом колебательной температуры резко возрастает эффективность прилипания электронов к молекулам, что влияет на баланс плотности электронов в газе и может привести к уменьшению полного числа электронов. В результате снижается эффективность возбуждения колебательных состояний молекул и вследствие колебательной релаксации молекул молекулярный газ вновь окажется в состоянии с низкой степенью колебательного возбуждения. Это приведет к снижению эффективности прилипания и соответственно к восстановлению начальной скорости нарастания плотности электронов. Таким образом, развитие прилипательно-колебательной неустойчивости должно сопровождаться периодическими колебаниями плотности электронов и соответственно плотности тока в разряде с электроотрицательными примесями.

Для качественного анализа условий возникновения и характера развития прилипательно-колебательной неустойчивости рассмотрим простую модель, которая включает в себя все основные процессы, составляющие механизм рассматриваемой неустойчивости. Будем рассматривать разряд повышенного давления, в котором диффузия не вносит вклада в баланс числа заряженных частиц. В этом случае плазма является пространственно однородной, и эволюция плотности электронов в ней описывается системой уравнений баланса для плотности электронов  $N_e$  и среднего числа колебательных квантов  $\varepsilon_V$ , приходящихся на одну молекулу:

$$\frac{dN_e}{dt} = N_e k_i N_a - N_e \nu_{\text{прил}}(\varepsilon_V), \quad (26)$$

$$\frac{d\varepsilon_V}{dt} = N_e k_{eV} - \frac{\varepsilon_V}{\tau_{VT}}; \quad (27)$$

здесь  $k_i$  — константа скорости ионизации нейтральных частиц электронным ударом,  $\nu_{\text{прил}}(\varepsilon_V)$  — частота диссоциативного прилипания,  $k_{eV}$  — константа скорости колебательного возбуждения молекул электронным ударом \*),  $\tau_{VT}$  — характерное время VT-релаксации молекул при соударении с частицами газа. Используемая запись уравнения баланса колебательной энергии относится к случаю, когда молекулярный газ находится в существенно неравновесных условиях, так что запас колебательной энергии молекулы в среднем существенно превышает равновесное значение, отвечающее газовой температуре.

Стационарное (квазистационарное) решение системы (26), (27) имеет вид

$$\nu_1 = \nu_{\text{прил}}, \quad (28)$$

$$\varepsilon_{V0} = N_{e0} k_{eV} \tau_{VT}. \quad (29)$$

В силу зависимости  $\nu_{\text{прил}}(\varepsilon_V)$  и зависимости функции  $k_i$  от параметра  $E/N$  (отношение напряженности электрического поля к плотности частиц газа) уравнение (28) представляет собой связь между плотностью электронов  $N_e$  и отношением  $E/N$ , т.е. вольт-амперную характеристику разряда. Проанализируем условия возникновения прилипательно-колебательной неустойчивости, пользуясь типичным для подобных задач приемом. Именно, будем искать нестационарное решение системы уравнений (26), (27) в виде

$$N_e = N_{e0} + \tilde{N}_e(t), \quad (30)$$

$$\varepsilon_V = \varepsilon_{V0} + \tilde{\varepsilon}_V(t), \quad (31)$$

где зависящие от времени слагаемые  $\tilde{N}_e(t)$ ,  $\tilde{\varepsilon}_V(t)$  предполагаются малыми по сравнению со стационарными значениями  $N_{e0}$ ,  $\varepsilon_{V0}$  соответственно. При этом функция  $\nu_{\text{прил}}(\varepsilon_V)$  представляется в виде

$$\nu_{\text{прил}}(\varepsilon_V) = \nu_{\text{прил}}(\varepsilon_{V0}) + \frac{d\nu_{\text{прил}}}{d\varepsilon_V} \tilde{\varepsilon}_V(t), \quad (32)$$

также зависящем от времени.

Подставив выражения (30) — (32) в систему (26), (27) и производя несложные преобразования с учетом малости зависящих от времени слагаемых  $\tilde{N}_e(t)$  и  $\tilde{\varepsilon}_V(t)$ , получим следующее уравнение для  $\tilde{N}_e(t)$  (аналогичное уравнение получается также и для  $\tilde{\varepsilon}_V(t)$ ):

$$\frac{d^2 \tilde{N}_e}{dt^2} + \frac{1}{\tau_{VT}} \frac{d\tilde{N}_e}{dt} + N_{e0} \frac{d\nu_{\text{прил}}}{d\varepsilon_V} k_{eV} \tilde{N}_e = 0. \quad (33)$$

---

\*) Коэффициент  $k_{eV}$  представляет собой среднее число колебательных квантов, возбуждаемое одним электроном за 1 с в расчете на одну молекулу.

Мы получили уравнение свободных колебаний, которое имеет осциллирующее затухающее решение при условии

$$\frac{1}{\tau_{VT}^2} < 4 \frac{dv_{\text{прил}}}{d\varepsilon_V} k_{eV} N_{e0}. \quad (34)$$

Указанное решение имеет следующий вид:

$$\tilde{N}_e(t) = A e^{-t/2\tau_{VT}} \sin \frac{[4 (dv_{\text{прил}}/d\varepsilon_V) k_{eV} N_{e0} - \tau_{VT}^2]^{1/2} t - \varphi}{2}, \quad (35)$$

где  $A$  и  $\varphi$  — постоянные интегрирования, значения которых в нашем случае не влияют на результат анализа.

Как следует из полученного решения, осцилляции плотности электронов и степени колебательного возбуждения молекул, обусловленные зависимостью константы скорости д. п. от  $\varepsilon_V$  могут наблюдаться при условии, когда характерное время затухания экспоненты в (35) много больше характерного периода колебаний. Это условие дает более жесткий критерий на плотность электронов по сравнению с (34):

$$N_{e0} \gg \frac{1}{4\tau_{VT}^2 (dv_{\text{прил}}/d\varepsilon) k_{eV}}. \quad (34')$$

Необходимо отметить, что рассмотренная здесь простая модель разряда не включает в себя механизмы потери электронов, связанные с диффузией на стенки и рекомбинацией в объеме. Роль первого может оказаться существенной при низких давлениях газа, роль второго — при давлениях порядка атмосферного и выше. Учет этих механизмов, который может быть проведен использованным здесь методом, приводит к установлению условий развития неустойчивости, естественно, отличающихся от полученных выше. Так, условие «истинных» осцилляций, полученное с учетом вклада объемной рекомбинации заряженных частиц, может быть представлено в виде

$$4 \left( k_{eV} N_{e0} \frac{dv_{\text{прил}}}{d\varepsilon_V} + \frac{\alpha_p N_{e0}}{\tau_{VT}} \right) \gg \left( \alpha_p N_{e0} + \frac{1}{\tau_{VT}} \right)^2, \quad (36)$$

где  $\alpha_p$  — коэффициент рекомбинации. Как видно, указанное условие дает ограничение на плотность электронов как сверху, так и снизу.

Условия возникновения прилипательно-колебательной неустойчивости оказываются близкими к условиям работы эксимерного лазера на  $\text{XeCl}^{12,94}$ . Активная среда этого лазера состоит обычно из смеси  $\text{Ne} : \text{Xe} : \text{HCl}$  в отношении примерно  $1000 : 100 : 1$ , находящейся при давлении порядка атмосферного. Величина напряженности электрического поля  $E$  соответствует отношению  $E/N \sim 10^{-16}$  В·см<sup>2</sup>. При этом константа скорости ионизации атомов неона электронным ударом составляет  $k_1 \sim 10^{-12}$  см<sup>3</sup>/с, константа скорости д.п. к колебательно невозбужденным молекулам  $\text{HCl}$   $k_{\text{прил}} (\varepsilon_V \ll 1) \approx 5 \cdot 10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с, а для колебательно возбужденных молекул  $k_{\text{прил}} (\varepsilon_V \sim 1) \approx 10^{-9}$  см<sup>3</sup>/с. Константа скорости колебательного возбуждения молекулы электронным ударом  $k_{eV} \sim 10^{-8}$  см<sup>3</sup>/с. Характерное время VT-релаксации молекул  $\text{HCl}$  при соударениях друг с другом в рассматриваемых условиях  $\tau_{VT} \sim 10^{-3}$  с. Используя условие (34'), приходим к выводу, что в условиях активной среды лазера на  $\text{XeCl}$  осцилляции плотности электронов должны наблюдаться при  $N_e \gg 10^6 - 10^7$  см<sup>-3</sup>. При этом, как следует из выражения (35), период осцилляций уменьшается обратно пропорционально корню квадратному из плотности электронов. При типичном для лазеров данного типа значении плотности электронов  $N_e \sim 10^{14}$  см<sup>-3</sup> период осцилляций составляет величину  $\sim 10^{-7}$  с, т.е. примерно на порядок меньше характерного значения длительности импульса возбуждения лазера. Таким образом, предска-

зываются в данной работе осцилляции плотности электронов должны наблюдаться в разряде, используемом для возбуждения лазера на  $\text{XeCl}$ . Выполненный нами анализ осциллограмм разрядного тока такого разряда<sup>92</sup> указывает на присутствие таких осцилляций с характерным периодом  $\sim 10^{-8}$ — $10^{-7}$  с.

### 9. ОПТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Процесс диссоциативного прилипания играет заметную роль в ряде оптогальванических явлений, которые заключаются в изменении электрических характеристик низкотемпературной плазмы при воздействии на нее излучения определенной длины волны.

Оптогальванические явления используются для детектирования малых примесей, для регистрации излучения определенной длины волны, в молекулярной спектроскопии, при исследовании механизмов протекания элементарных процессов в плазме<sup>108–113</sup>. В качестве примера, иллюстрирующего роль процесса диссоциативного прилипания в оптогальванических явлениях, рассмотрим одно из таких явлений, подробно исследованное в работах<sup>113,114</sup>. Явление основано на зависимости характера протекания диссоциативного прилипания электрона к молекуле  $\text{SF}_6$  от колебательного состояния молекулы. Именно, хотя суммарная константа скорости прилипания электронов к этой молекуле не зависит от ее колебательного состояния, соотношение между парциальными вкладами процессов прилипания, в результате которых образуются отрицательные ионы различного сорта, в заметной степени определяется колебательным состоянием молекулы. Об этом говорят, в частности, приведенные на рис. 15 результаты измерений энергетической зависимости сечения процесса

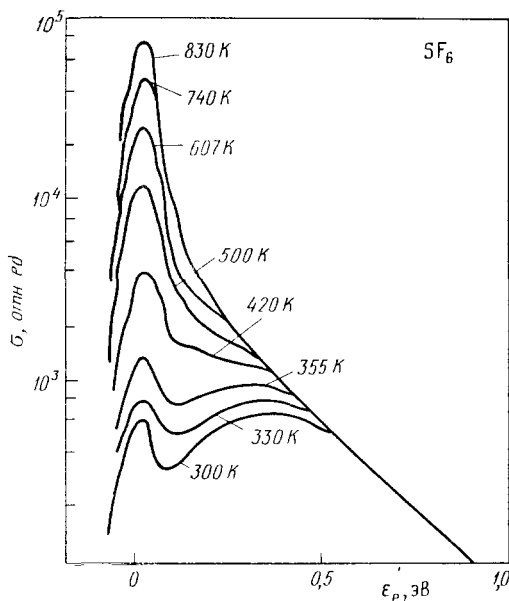


Рис. 15. Энергетические зависимости сечения д.п. электрона к молекуле  $\text{SF}_6$  с образованием отрицательного иона  $\text{SF}_5^-$ , измеренные при различных температурах газа<sup>114</sup>.

Значения температуры указаны на соответствующих кривых

пени определяется колебательным состоянием молекулы. Об этом говорят, в частности, приведенные на рис. 15 результаты измерений энергетической зависимости сечения процесса



выполненных при различных значениях температуры газа<sup>114</sup>. Заметный рост сечения процесса с увеличением температуры газа указывает на различие сечений для нормальной и колебательно-возбужденной молекул.

Эксперимент по исследованию оптогальванического эффекта в  $\text{SF}_6$  ставится следующим образом<sup>114</sup>. Через камеру, заполненную  $\text{SF}_6$  при давлении  $10^{-6}$ — $10^{-4}$  мм рт. ст., пропускается пучок электронов с фиксированной энергией. Образующиеся при этом отрицательные ионы анализируются в масс-спектрометре. Оптогальванический эффект, возникающий при освещении камеры излучением  $\text{CO}_2$ -лазера ( $\lambda \sim 10,6$  мкм), состоит в изменении ионного тока в масс-спектрометре при включении лазера. Это связано с зависимостью константы скорости процесса (37) от колебательного состояния молекул.

Следует отметить, что указанная зависимость может быть использована при лазерном разделении изотопов<sup>112,114</sup>. В этом случае лазер возбуждает

колебательные состояния молекул заданного изотопного состава. Далее происходит преимущественное диссоциативное прилипание электрона к колебательно возбужденным молекулам. Образующиеся отрицательные ионы обогащенного изотопного состава отделяются электрическим полем или химическим путем.

# 10. ГАЗОВЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ

Процесс диссоциативного прилипания определяет свойства газовых диэлектриков, используемых в силовой электроаппаратуре для предотвращения нежелательных явлений пробоя и возникновения дугового разряда. Действие газовых диэлектриков, в состав которых входят электроотрицательные компоненты, основано на явлении прилипания электронов к молекулам. В результате этого происходит резкое уменьшение проводимости газа, затрудняющее возникновение пробоя. Возможность использования того или иного электроотрицательного газового диэлектрика определяется тем, в каком отношении находятся между собой зависимости констант скоростей ионизации и прилипания электрона к молекуле данного вещества от приведенной напряженности электрического поля  $E/N$  ( $N$  — плотность молекул). В той области изменения отношения  $E/N$ , где константа скорости прилипания превышает константу скорости ионизации, развитие электронной лавины не происходит и газ является диэлектриком даже в том случае, когда имеются дополнительные каналы возникновения в газе свободных электронов.

Указанные особенности константы скорости прилипания характерны для процесса диссоциативного прилипания, сечение которого при малых энергиях электрона обычно имеет значительную величину, в то время как сечение ионизации в этой области близко к нулю. В качестве примера на рис. 16 приводится зависимость для разности констант скоростей ионизации и прилипания электрона к молекуле  $\text{SF}_6$  от отношения  $E/N$ <sup>20</sup>. При  $E/N \leq 3,6 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$  эта разность отрицательна, что соответствует уменьшению плотности электронов при полях указанной интенсивности. Таким образом, характер энергетической зависимости сечения диссоциативного прилипания определяет значение пробивного напряжения, которое является одним из основных параметров, характеризующих качество газового диэлектрика.

Поскольку электроизолирующие свойства газовых диэлектриков связаны с эффективным прилипанием медленных электронов, улучшение этих свойств может быть достигнуто в результате снижения средней энергии электронов при неизменном значении отношения  $E/N$ . Это достигается добавлением к электроотрицательному газу молекулярной примеси, характеризующейся высокой эффективностью энергообмена с электронами, энергия которых превышает 0,5—1 эВ. Наиболее доступным из таких газов является молекулярный азот, который получил широкое распространение в качестве газа — замедлителя электронов, добавляемого в состав газового диэлектрика. Так, пробивное напряжение смеси газов, состоящей из 90%  $\text{N}_2$  и 10%  $\text{SF}_6$  и находящейся при атмосферном давлении, практически такое же, как пробивное напряжение чистого  $\text{SF}_6$  при том же давлении<sup>116</sup>.

Дальнейший прогресс в улучшении электроизолирующих параметров газовых диэлектриков связан с использованием трехкомпонентных газовых смесей, в состав которых входит электронейтральный газ, эффективно терма-

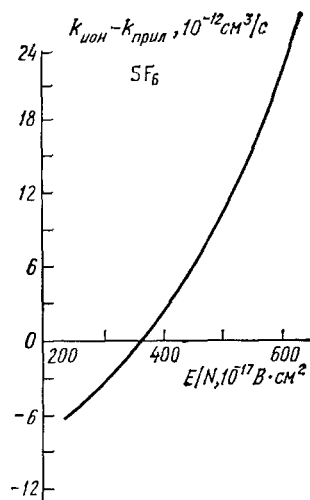


Рис. 16. Зависимость разности между константами ионизации и д.п. электрона к молекуле  $\text{SF}_6$  от приведенной напряженности электрического поля<sup>116</sup>

лизующий электроны, и два типа электроотрицательных газов. Эти газы подбирают таким образом, чтобы обеспечить эффективное прилипание электронов, энергия которых распределена в широком диапазоне. В качестве одного из примеров успешного использования трехкомпонентных газовых диэлектриков сошлемся на работу <sup>117</sup>, где использование смеси  $\text{C}_4\text{F}_8$  (1%),  $\text{SF}_6$  (59%) и  $\text{CO}$  (40%) при атмосферном давлении привело к более чем двукратному повышению пробивного напряжения в стационарных условиях и к тридцати-процентному увеличению указанного параметра в случае наложения импульсного напряжения длительностью 40 мкс. В указанной трехкомпонентной смеси молекулы  $\text{C}_4\text{F}_8$  служили для связывания электронов с энергией от 0,4 до 1,2 эВ, молекулы  $\text{SF}_6$  использовались для связывания более медленных электронов, а молекулы  $\text{CO}_2$  играли роль «замедлителя» электронов до энергий, меньших или порядка 1 эВ.

## 11. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Д.п. электрона к молекуле является одним из основных процессов, определяющих кинетику заряженных частиц в низкотемпературной плазме с электроотрицательными компонентами. Исследования последних лет не только расширили наше понимание различных особенностей данного процесса и различных механизмов его осуществления, но также позволили установить ту роль, которую играет этот процесс в сложной кинетике явлений, протекающих в низкотемпературной плазме. В частности, д.п. является одним из эффективных механизмов образования свободных радикалов в плазموхимических и лазерных установках. Этот процесс лежит в основе некоторых оптогальванических явлений, его свойства определяют условия и характер развития неустойчивостей, развивающихся в разряде повышенного давления. Несомненно, что дальнейшее развитие физики низкотемпературной плазмы и ее приложений расширит круг явлений, которые определяются процессом диссоциативного прилипания.

Новосибирский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Massey H. S. W. Negative Ions.— Lnd., 1st ed., 1938; 2nd ed., 1950; 3rd ed., 1976; перевод 3-го англ. изд.: Мессин Г. Отрицательные ионы.— М.: Мир, 1976.
2. Хастед Дж. Физика атомных столкновений.— М.: Мир, 1965.
3. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме.— М.: Атомиздат, 1968.
4. Смирнов Б. М. Ионы и возбужденные атомы в плазме.— М.: Атомиздат, 1974.
5. Смирнов Б. М. Отрицательные ионы.— М.: Атомиздат, 1978.
6. Smirnov B. M. Negative Ions.— N.Y.: McGraw-Hill, 1982.
7. Chantry P. J.— In: Applied Atomic Collision Physics. V. 3. Gas Lasers/Eds E. W. McDaniel, W. L. Nighan.— N.Y.: Academic Press, 1982, p. 35.
8. Christophorou L. G., McCorkle D. L., Christodoulides A. A.— In: Electron-molecule Interactions and Their Applications. V. 1/Ed. L. G. Christophorou.— N.Y.: Academic Press, 1984, ch. 6, p. 477.
9. Domcke W., Mundel C.— In: Lectures Notes in Chemistry. V. 35.— Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1983.
10. Demkov Ju. N.— Phys. Rev. Lett., 1965, v. 15, p. 235.
11. Bardsley J. N., Herzenberg A., Mandl F.— Proc. Phys. Soc., 1966, v. 89, p. 305, 321.
12. O'Malley T. F.— Phys. Rev., 1966, v. 150, p. 14; 1967, v. 156, p. 230.
13. Bardsley J. N.— J. Phys. Ser. B, 1968, v. 1, p. 349.
14. Birtwistle D. T., Herzenberg A.— Phys. Rev. Ser. A, 1971, v. 4, p. 53.
15. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика.— М.: Физматгиз, 1963.
16. Елецкий А. В., Смирнов Б. М.— УФН, 1982, т. 136, с. 25.
17. Schulz G. J., Asundi R. K.— Phys. Rev. Lett., 1965, v. 15, p. 964.
18. Schulz G. J., Asundi R. K.— Phys. Rev. Ser. B, 1967, v. 158, p. 25.



19. Fox R. E.— J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 1281.
20. Gallagher J. W. et al.— J. Phys. Chem. Ref. Data, 1983, v. 12, p. 109.
21. Frost D. C., McDowell C. A.— J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 503.
22. Chantry P. J.— Ibidem, 1972, v. 57, p. 3180.
23. Christophorou L. G., Compton R. N., Dickson H. W.— J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1949.
24. Azria R. et al.— Rev. de Phys. Appl., 1974, t. 9, p. 469.
25. Ziesel J. P., Nenner I., Schulz G. J.— J. Chem. Phys., 1975, v. 63, p. 1943.
26. Abouaf R., Teillet-Billi D.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. 2261.
27. Azria R. et al.— Ibidem, 1980, v. 13, p. 1909.
28. Allan M., Wong S. F.— J. Chem. Phys., 1981, v. 74, p. 1678.
29. Rohr K., Linder F.— J. Phys. Ser. B, 1975, v. 8, p. L200; 1976, v. 9, p. 2521.
30. Taylor H. S., Goldstein E., Segal G. A.— Ibidem, 1977, v. 10, p. 2253.
31. Howard C. J., Fehsenfeld F. C., McFahland M.— J. Chem. Phys., 1974, v. 60, p. 5068.
32. Zwier T. S. et al.— Phys. Rev. Lett., 1980, v. 44, p. 1050.
33. Burrow P.— J. Phys. Ser. B, 1974, v. 7, p. L385.
34. Krauss M., Stevens W. J.— J. Chem. Phys., 1978, v. 74, p. 5470.
35. Bardsley J. N., Wadehra J. M.— Ibidem, 1983, v. 78, p. 7227.
36. Fiquet-Fayard F.— J. Phys. Ser. B, 1974, v. 7, p. 810.
37. Crawford O. H., Koch B. J.— J. Chem. Phys., 1974, v. 11, p. 4512.
38. Dube L., Herzenberg A.— Phys. Rev. Lett., 1977, v. 38, p. 820.
39. Gianturco F. A., Thompson D. G.— J. Phys. Ser. B, 1977, v. 10, p. L21.
40. Teillet-Billy D., Gauyacq J. P.— Ibidem, 1984, v. 17, p. 4041.
41. Sze R. C., Scott P. B.— Bull. Am. Phys. Soc., 1979, v. 24, p. 117.
42. Sze R. C.— J. Quantum Electron., 1979, v. 15, p. 1338.
42. Azria R., Abouaf R., Teillet-Billy D.— J. Phys. Ser. B, 1982, v. 15, p. L569.
43. Thorbourn R.— Proc. Phys. Soc., 1959, v. 73, p. 122.
44. De Corpo J. J. et al.— J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 936.
45. Mahadevan P., Hofland R.— Bull. Am. Phys. Soc., 1976, v. 21, p. 575.
46. Tam W. C., Wong S. F.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 5626.
47. Frost D. C., McDowell C. A.— Can. J. Chem., 1960, v. 38, p. 407.
48. Kurepa M. V., Belic D. S.— Chem. Phys. Lett., 1977, v. 49, p. 608.
49. Kurepa M. V., Belic D. S.— J. Phys. Ser. B, 1978, v. 11, p. 3719.
50. Blewett J. B.— Phys. Rev., 1936, v. 49, p. 900.
51. Buchdahl R.— J. Chem. Phys., 1941, v. 9, p. 146.
52. Fox R. E.— Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 2008.
53. Hall R. J., J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1803.
54. McCorkle D. L., Christodoulides A. A., Christophorou L. G.— Chem. Phys. Lett., 1984, v. 109, p. 276.
55. Sides G. D., Tiernan T. O., Hanrahan R. J.— J. Chem. Phys., 1976, v. 65, p. 1966.
56. Chen H. L. et al.— J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 2297.
57. Nygaard K. J. et al.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 351.
58. Schneider D. J., Brau C. A.— Ibidem, v. 33, p. 569.
59. Trainor D. W., Jacob J. H.— Ibidem, 1979, v. 35, p. 920.
60. Hazi A. U., Orel A. E., Rescigno T. N.— Phys. Rev. Lett., 1981, v. 46, p. 918.
61. Christodoulides A. A., Schumacher R., Schlinder R. N.— J. Chem. Phys., 1975, v. 79, p. 1904.
62. Rokhi M., Jacob J. H., Mangano J. A.— Appl. Phys. Lett., 1979, v. 34, p. 187.
63. Tam W. C., Wong S. F.— J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 5626.
64. Truby F. K.— Phys. Rev. Ser. A, 1971, v. 4, p. 613.
65. Trainor D. W., Boness M. J. W.— Appl. Phys. Lett., 1978, v. 32, p. 604.
66. Biondi M. A.— Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 2005.
67. Truby F. K.— Ibidem, 1968, v. 172, p. 241; 1969, v. 188, p. 508.
68. Mahan B. H., Young C. E.— J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2192.
69. Gauyacq J. P., Herzenberg A.— J. Phys. Ser. B, 1984, v. 17, p. 1155.
70. Alge E., Adam N. G., Smith D.— Ibidem, Ser. D, 1984, v. 17, p. 3827.
71. Ayala J. A., Wentworth W. E., Chen E. C. M.— J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 3989.
72. Schultes E., Christodoulides A. A., Schindler R. N.— Chem. Phys., 1975, v. 8, p. 354.
73. Warman J. M., Sauer M. C.— Intern. J. Rad. Phys. Chem., 1971, v. 3, p. 273.
74. Lee T. G.— J. Chem. Phys., 1963, v. 76, p. 360.
75. Blaunstein R. P., Christophorou L. G.— Ibidem, 1968, v. 49, p. 1526.
76. Wentworth W. E., George R., Keith H.— Ibidem, 1969, v. 51, p. 1701.
77. Fessenden R. N., Bansal K. M.— Ibidem, 1970, v. 53, p. 3468.

78. Mothes K. G., Schindler R. N.—Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1971, Bd. 75, S. 936.
- Mothes K. G. et al.—J. Chem. Phys., 1972, v. 76, p. 3758.
79. Warman J. M., Sauer M. C.—Ibidem, 1970, v. 53, p. 6428.
80. Davis F. J., Compton R. N., Nelson D. R.—Ibidem, 1973, v. 58, p. 2324.
81. Bouby M., Fiquet-Fayard M., Abgrail M. H.—C.R. Ac. Sci., 1965, t. 261, p. 4059.
82. Christodoulides A. A., Schumacher R., Schindler R. N.—Intern. J. Chem. Kinet., 1978, v. 10, p. 1215.
83. Davis F. J., Compton R. N., Nelson D. R.—J. Chem. Phys., 1973, v. 59, p. 3468.
84. Smith D., Adams N. G., Alge E.—J. Phys. Ser. B, 1984, v. 17, p. 461.
85. Asundi R. K., Craggs J. D.—Proc. Phys. Soc., 1964, v. 83, p. 611.
86. Mahan B. H., Young C. E.—J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2192.
87. Chen E. et al.—Ibidem, 1968, v. 49, p. 1973.
88. Christodoulides A. A., Christophorou L. G.—Ibidem, 1971, v. 54, p. 4691; Chem. Phys. Lett., 1979, v. 61, p. 553.
89. Bansal K. M., Fessenden R. W.—Ibidem, 1972, v. 15, p. 21.
90. Легасов В. А., Смирнов В. М., Чайванов Б. Б.—В кн.: Химия плазмы/Под ред. В. М. Смирнова.—М.: Энергоатомиздат, 1982, вып. 9, с. 100.
91. Degani J., Rokni M., Yatsiv S.—J. Chem. Phys., 1980, v. 75, p. 164.
92. Watanabe S., Endoh A.—Appl. Phys. Lett., 1982, v. 41, p. 799.
93. Kiser R. W., Dillard J. G., Dugger D. L.—Adv. Chem. Ser. 72, 1968, p. 153.
94. Nighan W. L.—In <sup>7</sup>, p. 319.
95. Hall R. J.—J. Chem. Phys., 1978, v. 68, p. 1803.
96. Sides G. P., Tiernan T. O., Hanrahan R. J.—Ibidem, 1976, v. 65, p. 1966.
97. Chen H. L. et al.—Appl. Phys. Lett., 1977, v. 30, p. 99; J. Appl. Phys., 1977, v. 48, p. 2297.
98. Schneider B. I., Brau C. A.—Appl. Phys. Lett., 1978, v. 33, p. 569.
99. Trainor D. W., Jacob J. H.—Ibidem, 1979, v. 35, p. 920.
100. Nygaard K. J. et al.—Ibidem, 1978, v. 32, p. 351.
101. Елецкий А. В.—УФН, 1978, т. 125, с. 279.
102. Экимерные лазеры/Под ред. Ч. Роудза.—М.: Мир, 1981.
103. Nighan W. L.—In: Principles of Laser Plasma/Ed. G. Bekefi.—N.Y.: Academic Press, 1976, ch. 7.
104. Напартович А. П., Старостин А. Н.—В кн.: Химия плазмы/Под ред. В. М. Смирнова.—М.: Атомиздат, 1977, вып. 4, с. 123.
105. Nighan W. L., Wiegand W. J.—Phys. Rev. Ser. A, 1974, v. 10, p. 922.
106. Райзер Ю. П. Основы современной физики газоразрядных процессов.—М.: Наука, 1980, гл. 5.
107. Haas R. A.—In <sup>7</sup>, p. 423.
108. Green R. B. et al.—Appl. Phys. Lett., 1976, v. 29, p. 727.
109. Bridges W. B.—JOSA, 1978, v. 68, p. 352.
110. Feldman D.—Opt. Commun., 1979, v. 29, p. 67.
111. Goldsmith J. E. et al.—Opt. Lett., 1979, v. 4, p. 230.
112. Beterov I. M., Fateyev N. V.—J. de Phys., 1983, t. 44, p. C7-447.
113. Бетеров И. М. и др.—Квант. электрон., 1978, т. 5, с. 926.
114. Chen C. L., Chantry P. J.—J. Chem. Phys., 1979, v. 71, p. 3897.
115. Chen C. L., Chantry P. J.—Bull. Am. Phys. Soc., 1970, v. 15, p. 418.
- Fehsenfeld F. C.—J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2000.
116. Cristophorou L. G. et al.—In: Gaseous Dielectrics. III/Ed. L. G. Christophorou.—N.Y.: Pergamon Press, 1982, p. 151.
117. Qin Y., Kuffel E.—Ibidem, p. 166.