

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

539.186

**ДИССОЦИАТИВНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ
В ПЛАЗМЕ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ***В.А. Иванов*

(Санкт-Петербургский университет)

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	35
2. Константы скорости диссоциативной рекомбинации и методы исследования процесса	36
3. Результаты исследования температурных зависимостей парциальных коэффициентов диссоциативной рекомбинации.....	42
3.1. Ионы Ne_2^+ . 3.2. Ионы Ar_2^+ . 3.3. Ионы Xe_2^+ .	
4. Образование высоковозбужденных атомов при диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов.....	45
5. Распределение потока рекомбинации по выходным каналам процесса.....	48
6. Гетероядерные молекулярные ионы в плазме инертных газов.....	50
7. Конкуренция диссоциативной рекомбинации с иными механизмами образования возбужденных атомов в рекомбинационно-неравновесной плазме	54
8. Колебательно-возбужденные ионы в плазме инертных газов.....	55
8.1. Колебательная релаксация молекулярных ионов. 8.2. Рекомбинация колебательно-возбужденных ионов.	
9. Диссоциация молекулярных ионов.....	60
9.1. Диссоциация при столкновениях с атомами. 9.2. Диссоциация молекулярных ионов электронами в плазме. 9.3. Фотодиссоциация молекулярных ионов.	
10. Использование диссоциативного механизма заселения возбужденных уровней атомов для исследования столкновительных процессов в слабоионизованной плазме	64
11. Заключение	67
Примечание.....	68
Список литературы	68

1. Введение

В последние годы наблюдается заметный рост числа публикаций по исследованию процессов в плазме инертных газов средних и высоких (сотни— тысячи торр) давлений, что связано с успешным применением этой плазмы в таких направлениях как преобразование электрической и ядерной энергии в световую, поиске новых активных сред и создании новых перспективных квантовых генераторов рекомбинационного типа на переходах в атомах инертных газов. Свойства такой плазмы в значительной степени обусловлены процессами с участием молекулярных ионов. Сечение захвата электрона молекулярным ионом при тепловых энергиях частиц может превышать 10^{-13} см², поэтому их появление в плазме даже в относительно небольшом количестве резко увеличивает скорость объемной нейтрализации заряженных частиц, является причиной нетепловой контракции (шнурования) разрядов, ведет к ярко выраженному селективному заселению возбужденных атомов в распадающейся плазме.

©В.А. Иванов 1992

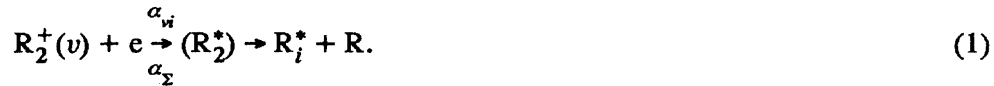
2*

Обширный экспериментальный материал, накопленный за более чем тридцатилетнюю историю исследования молекулярных ионов, в достаточно полном объеме отражен в целом ряде обзоров и монографий [1 — 4]. Однако развитие новых направлений и прежде всего появление перспективных лазеров на смесях инертных газов высветило новые проблемы и выдвинуло в ряд актуальных такие задачи, как исследование эффективности рекомбинации молекулярных ионов с электронами в конкретные возбужденные состояния, анализ конкуренции различных механизмов рекомбинации в формировании оптических свойств плазмы, исследование процессов с участием гетероядерных молекулярных ионов, развитие экспериментальных методов исследования многокомпонентной рекомбинационно-неравновесной плазмы.

Особое место в исследовании рассматриваемых явлений занимают процессы, протекающие в плазме инертных газов. В силу доступности этих газов экспериментальные исследования релаксации плазмы инертных газов проводятся в течение нескольких десятилетий. В этой области накоплен большой опыт, из которого, в частности, следует, что из-за присутствия в плазме инертных газов молекулярных ионов, высокой энергии возбуждения атомов инертных газов, сравнимой с потенциалами их ионизации близости энергии возбуждения разных состояний атомов релаксационные процессы в плазме инертных газов оказываются не менее сложными, чем в плазме молекулярных газов. Исследованию этих процессов посвящен данный обзор.

2. Константы скорости диссоциативной рекомбинации и методы исследования процесса

Диссоциативная рекомбинация молекулярного иона и электрона идет через захват электрона на отталкивательный терм квазимолекулы, разлет ядер которой ведет к появлению возбужденных атомов в различных состояниях:



Процесс является многоканальным, поэтому будем описывать его набором констант a_{vi} отвечающих образованию атомов в состояниях i при рекомбинации ионов, находящихся в колебательном состоянии v . Связь коэффициентов a_{vi} с обычно измеряемым в экспериментах по исследованию скорости уменьшения плотности молекулярных ионов коэффициентом диссоциативной рекомбинации α_Σ достаточно очевидна:

$$\alpha_\Sigma = \sum_v \sum_i g_v \alpha_{vi} = \sum_v g_v \alpha_v = \sum_i \alpha_i; \quad (2)$$

$g_v = [R_2^+(v)] / \sum_v [R_2^+(v)]$ — относительные населенности колебательных уровней молекулярного иона, $a_v = \sum_i a_{vi}$ — коэффициент рекомбинации иона в состоянии v с учетом всех возможных выходных каналов, $a_i = \sum_v g_v a_{vi}$ — так называемые парциальные коэффициенты рекомбинации, указывающие долю рекомбинационного потока по i -му каналу.

Из набора величин α_Σ , a_i , a_v , a_{vi} только две последние имеют смысл констант скоростей элементарного процесса, в то время как обычно измеряемые в эксперименте коэффициенты α_Σ , a_i зависят от характера распределения населенностей по колебательным уровням молекулярного иона и, таким образом, в той или иной степени от конкретных условий эксперимента.

Теоретическое описание диссоциативной рекомбинации содержит подходы различной степени сложности: от модели единственного автоионизационного состояния R_2^* , в которое возможен захват электрона [2], до многоканального приближения квантового дефекта [5, 6] и ab initio расчетов. Последние выполнены пока лишь для ограниченного набора простейших ионов типа H_2^+ , H_3^+ , He_2^+ [7 — 9]. Поэтому, несмотря на определенные успехи в развитии вычислительных методов, получение новых сведений о механизме рекомбинации молекулярных ионов связано главным образом с экспериментальными исследованиями. В то же время для анализа результатов этих исследований в целом ряде случаев может быть использовано простое приближение одного автоионизационного состояния [2], в рамках которого сечение захвата электрона описывается формулой Брейта—Вигнера

$$\sigma_{vi}(\epsilon, r) = \frac{\pi \hbar^2}{2m\epsilon} \frac{\Gamma_i^2}{(\epsilon - \epsilon_{vi}(r))^2 + (\Gamma_i^2/4)}; \quad (3)$$

ϵ — энергия электрона, r — расстояние между ядрами молекулярного иона, $\epsilon_{vi}(r)$ — разность энергии автоионизационного состояния $R_2^*(R_i^* + R)$ и молекулярного иона R_2^+ в колебательном состоянии v (рис. 1), $\Gamma_i(r)$ — ширина автоионизационного уровня.

Учитывая распределение молекулярных ионов по межъядерному расстоянию, для сечения диссоциативной рекомбинации находим

$$\sigma_{vi}^d = \int \sigma_{vi}(\epsilon, r) |\psi_v|^2 - \exp(-S_i) dr; \quad (4)$$

e^{-S_i} — так называемый "фактор выживания", учитывающий вероятность автоионизации при движении ядер от точки захвата r_c до пересечения с границей непрерывного спектра r_a ; $\psi_v(r)$ — ядерная волновая функция.

При максвелловской функции распределения электронов по энергии и в случае $\epsilon_{vi} \gg \Gamma_i$ из (4) для коэффициента рекомбинации a_{vi} следует [2]:

$$\alpha_{vi} = 4\pi \int f(v) v^3 \sigma_{vi}^d dv = \frac{2\sqrt{2}\pi \hbar^2}{(mkT_e)^{3/2}} \langle \Gamma_i \exp\left(-\frac{\epsilon_{vi}}{kT_e} - S_i\right) \rangle. \quad (5)$$

Угловые скобки указывают усреднение по распределению ядер в молекулярном ионе по относительному расстоянию между ними.

Суммированием (5) по колебательным состояниям молекулярного иона находим парциальный коэффициент рекомбинации $a_i = \sum_v g_v a_{vi}$ и соответствующий поток рекомбинации по i -му выходному каналу

$$F_i = \alpha_i n_e [R_2^+] = n_e [R_2^+] \sum_v g_v \frac{2\sqrt{2}\pi \hbar^2}{(mkT_e)^{3/2}} \langle \Gamma_i \exp\left(-\frac{\epsilon_{vi}}{kT_e} - S_i\right) \rangle. \quad (6)$$

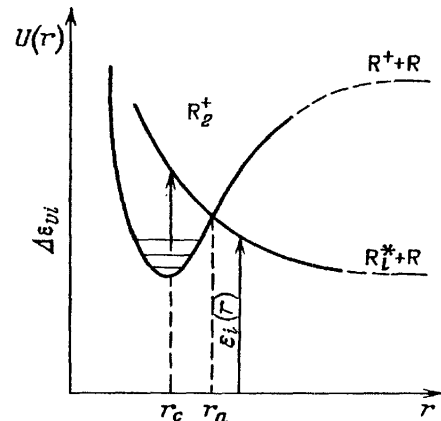


Рис. 1. Иллюстрация механизма диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов и электронов

Формула (6) будет использована в дальнейшем для интерпретации результатов спектроскопических экспериментов по исследованию температурных зависимостей потоков рекомбинации на различные возбужденные уровни атомов инертных газов.

Как следует из (2), (5), функция $a_{\Sigma}(T_e)$ может быть различной в зависимости от условий протекания процесса. Практика исследования показывает, что в представляющих практический интерес ситуациях наиболее населены нижние колебательные уровни молекулярных ионов. В этом случае оптимальными являются те каналы процесса, которым соответствуют термы $\varepsilon_i(r)$, пересекающие основной электронный терм молекулярного иона вблизи дна его потенциальной ямы. Для них величины ε_{vi} малы и поэтому возможен захват медленных электронов, которые в основном и определяют эффективность процесса. Это имеет место, если система R^*+R обладает высокой плотностью термов вблизи дна потенциальной ямы R_2^+ . Результаты экспериментальных исследований показывают, что при этом реализуется зависимость $a_{\Sigma}(T_e)$ близкая к закону $a_{\Sigma} \sim T_e^{-1/2}$. Величины и температурные зависимости коэффициентов диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов инертных газов, заимствованные из наиболее часто цитируемых работ [10 — 14], представлены

Таблица I. Коэффициенты диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов инертных газов (в ед. 10^{-7} см³/с) при $T_e = 300$ К. k — параметр аппроксимации $a_{\Sigma}(T_e) = a_{\Sigma}(300\text{К})(T_e/300)^k$

Ион	a_{Σ}	k	Литература
He	5.10^{-3}	1 ± 1	[10]
Ne	1,7	0,43	[11]
Ar	8,5	0,67	[12]
Kr	16	0,55	[13]
Xe	23	0,3 — 0,71	[14]

в табл. I. Видно, что за исключением He_2^+ , коэффициенты a_{Σ} превышают 10^{-7} см³/с. Особенность рекомбинации ионов He_2^+ связана с тем, что отталкивательные термы He^*+He пересекают потенциальную кривую He_2^+ в области колебательных уровней $v > 3$. В теоретическом отношении рекомбинация ионов He_2^+ подробно рассмотрена в работах [15—17], анализ экспериментальных исследований содержится в [18]. Поэтому в обзоре мы не будем касаться этих вопросов.

Экспериментальные методы исследования рекомбинации молекулярных ионов можно разделить на несколько групп в зависимости от того, какая из величин (2) измеряется. В последние десятилетия развиты эффективные методы, включающие непосредственное измерение сечений диссоциативной рекомбинации с помощью ионных ловушек [19], совмещенных и пересекающихся пучков [20 — 24]. На их основе получен обширный экспериментальный материал, охватывающий большой набор ионов молекулярных газов. Однако трудности создания достаточно интенсивных пучков молекулярных ионов инертных газов до сих пор не преодолены и основным источником информации о них по-прежнему остаются эксперименты с плазмой.

Первое исследование рекомбинации молекулярных ионов было предпринято в работе [25] с помощью СВЧ техники зондирования распадающейся плазмы. В последующие годы эти методы получили широкое распространение как в диагностике плазмы, так и для микроволнового "нагрева" электронов распадающейся плазмы слабым высокочастотным полем [26, 27] с целью измерения коэффициентов рекомбинации $a_{\Sigma}(T_e)$. В таких экспериментах вели-

чины α_{Σ} находятся из анализа скорости спада плотности электронов

$$\frac{dn_e}{dt} = -\alpha_{\Sigma} n_e [R_2^+] \quad (7)$$

с учетом диффузионных поправок. В используемых обычно простейших условиях плотности $[R_2^+]$ и n_e близки и поэтому

$$n_e(t) = n_e(0)/(1 + \alpha_{\Sigma} n_e(0)t). \quad (8)$$

С помощью различных вариантов этого метода получено наибольшее количество данных о коэффициенте рекомбинации $\alpha_{\Sigma}(T_e)$ ионов атомных и молекулярных газов. Подробные сведения о них содержатся в [2].

Один из главных вопросов кинетики возбужденных частиц плазмы с молекулярными ионами — вопрос о каналах рекомбинации и распределении потока диссоциативной рекомбинации по этим каналам. Единственными методами исследования в данном случае являются спектроскопические методы. Уже в первых экспериментах было обнаружено, что диссоциативная рекомбинация, в отличие от прочих механизмов электрон-ионной рекомбинации, имеет ярко выраженный селективный характер [28] и ведет к заселению ограниченного набора возбужденных состояний атомов инертных газов. Это свойство процесса стимулировало исследования, направленные на поиски возможностей создания инверсной населенности в распадающейся плазме [29], успешно завершившиеся разработкой рекомбинационных лазеров на переходах в атомах инертных газов [30 — 32].

Вопрос об исследовании выходных каналов рекомбинации может быть рассмотрен в двух аспектах. Первый связан с выявлением группы состояний атомов, которые могут заселяться за счет диссоциативного механизма, и второй — с анализом эффективности данного механизма в сравнении с другими процессами образования возбужденных атомов в плазме. В решение первой задачи существенный вклад внесен серией работ по совместному масс-спектрометрическому — спектроскопическому анализу распадающейся плазмы инертных газов [33 — 38]. Основу таких исследований составляют наблюдения корреляций интенсивностей спектральных линий $J_i(t)$ и плотностей ионов $[R_2^+](t)$ в плазме послесвечения. В соответствии с (6) при диссоциативном заселении возбужденных уровней $J_i \sim n_e [R_2^+]$. В обычно используемых для этой цели условиях (давления газа или смеси газов несколько торр, плотности электронов $n_e < 10^{12} \text{ см}^{-3}$) единственным конкурирующим с (1) механизмом рекомбинационного заселения является процесс ударно-радиационной рекомбинации атомных ионов R^+ с электронами



Как известно, в тройном процессе (9) образуются состояния R_i^* с энергией связи возбужденного электрона порядка тепловой энергии kT_e . Далее, в результате комплекса столкновительных и излучательных процессов возбужденный электрон диффундирует в область отрицательных энергий, и, таким образом, оказывается возможным появление атомов в любых возбужденных состояниях. В ряде масс-спектрометрических и спектроскопических экспериментов [33 — 36, 59] наблюдалось отчетливое разделение механизмов (1), (9) по их вкладу в заселение различных уровней атомов инертных газов и было найдено, что поток диссоциативной рекомбинации в плазме с тепловыми электронами переносится, главным образом, в переходах с $np^5(n+1)p(n$ —

главное квантовое число невозбужденного электрона) уровней и в значительно меньшей степени с уровнями $nr^5(n+2)p$.

Спектроскопические методы при всей их информативности обладают, однако, существенным недостатком, связанным с ограниченной областью чувствительности $\Delta\lambda \approx 3000\text{—}8000 \text{ \AA}$ современных приемников (фотоумножителей), используемых в таких "эталонных" экспериментах для регистрации сравнительно слабых световых потоков. Поэтому практически отсутствуют сведения о потоках рекомбинации на nr^5nd — уровни атомов тяжелых инертных газов (Ar, Kr, Xe), т.е. именно тех потоках, которые представляют наибольший интерес для анализа кинетики населенностей в плазме активных сред лазеров на инфракрасных d — p -переходах указанных атомов.

Спектроскопические методы исследования диссоциативной рекомбинации применяются обычно в таких условиях, когда положительно заряженные частицы представлены в основном молекулярными ионами, т.е. $[R_2^+] \approx n_e$. Тогда временной ход интенсивностей спектральных линий в распадающейся плазме непосредственно определяется величиной коэффициента диссоциативной рекомбинации:

$$J_i(t) \sim n_e^2(t), \quad (J_i(t))^{-1/2} \sim 1 + \alpha_{\Sigma} n_e(0)t.$$

В реальных плазменных системах, представляющих интерес с точки зрения тех или иных приложений, такая ситуация практически не реализуется. В них диссоциативная рекомбинация предстает как один из большого числа механизмов деионизации и образования возбужденных атомов. Поэтому при анализе подобных систем на передний план выходит задача о выявлении роли того или иного процесса в кинетике возбужденных и заряженных частиц плазмы. Рассмотрим один из вариантов спектроскопических методов, который оказался весьма эффективным при анализе сложных систем. Метод заключается в спектроскопическом анализе релаксационных процессов, развивающихся при импульсном возмущении рекомбинационно-неравновесной плазмы слабым электрическим полем. Первые эксперименты выполнены в работах [26, 27] с применением техники импульсного СВЧ нагрева электронов. В силу ряда причин метод импульсного микроволнового нагрева не нашел широкого применения в исследовании элементарных процессов. В [39, 40] сформулирован альтернативный подход к решению этой задачи. Нагрев электронного газа осуществляется продольным электрическим полем несамостоятельного разряда в стадии распада плазмы. Константы скоростей процессов образования возбужденных атомов в плазме зависят от температуры электронов. Поэтому основная трудность применения рассматриваемых методов (как микроволнового нагрева, так и использующего продольное электрическое поле) заключается в необходимости поддерживать температуру электронов строго постоянной в пределах анализируемого интервала времени. В [39, 40] эта проблема решена с помощью системы обратной связи, автоматически задающей требуемую величину и временной ход напряженности продольного электрического поля $E(t)$ несамостоятельного разряда. Как показывает практика применения этого метода [41, 42], удается осуществлять импульсный нагрев электронов от температуры порядка комнатной $T_e(E=0) \approx 300 \text{ К}$ до величин $T_e(E)$, достигающих 1 — 2 эВ с временами фронтов роста и спада $E(t)$ масштаба единиц микросекунд.

Возможности метода при исследовании процессов в рекомбинационно-неравновесной плазме демонстрируют рис. 2, 3. На первом из них показана реакция излучения He—Xe плазмы на импульсный нагрев электронов. Экс-

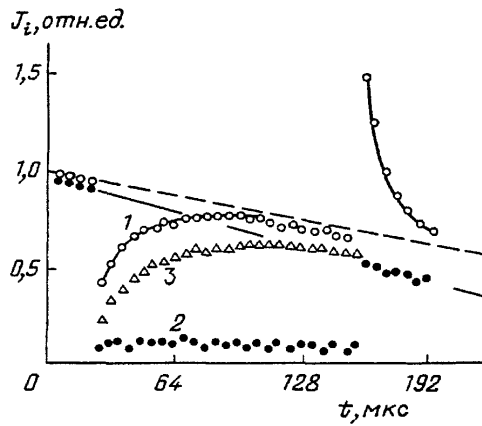


Рис. 2. Отклик интенсивностей спектральных линий атома Хе, излучаемых распадающейся Не—Хе - плазмой, на импульсный нагрев электронов. Давление гелия — 60 торр, ксенона — 1 торр, плотность электронов

$$n_e \approx 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}. 1 - \lambda = 8280 \text{ \AA} (6p - 6s),$$

$$2, 3 - \lambda = 5934 \text{ \AA} (9d - 6p)$$

Температура электронов в импульсе: 1, 2 — 1000 К, 3 — 3000 К. Вне импульса $T_e = 300 \text{ К}$

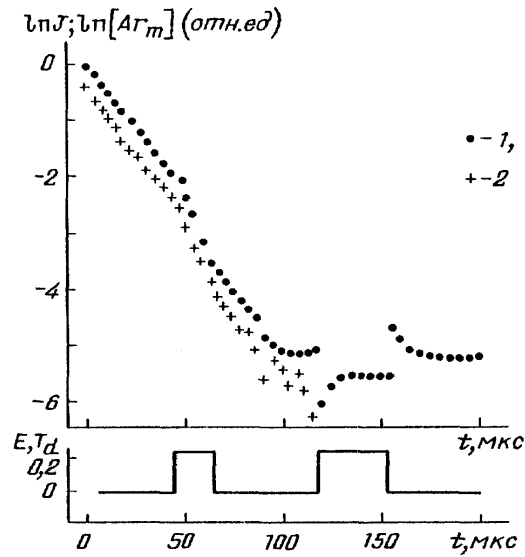


Рис. 3. Ход интенсивности линии ХеI $\lambda =$

$= 4671 \text{ \AA} (7p - 6s)$ (1) и плотности метастабильных атомов аргона $\text{Ar}[4s^3P_2]$ (2) в распадающейся плазме смеси Не—Аг—Хе с импульсным нагревом электронов. Давление аргона 1 торр, гелия — 3 торр, ксенона — 0,006 торр. Плотность электронов $n_e = 5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$

перимент отчетливо указывает на различие механизмов заселения возбужденных уровней с разными потенциалами возбуждения. Характерные временные зависимости релаксационного типа отслеживают изменение плотности молекулярных ионов Xe_2^+ , рекомбинация которых с электронами ведет к образованию атомов Хе бр, бр', 7р, в то время как заселение всех более высоковозбужденных уровней атома Хе при небольших температурах электронов обусловлено ударно-радиационной рекомбинацией ионов Xe^+ . Специфика данного эксперимента состоит в том, что в указанных условиях $[\text{Xe}_2^+] \ll [\text{Xe}^+] \approx n_e$, и поэтому изменение температуры электронов вызывает в соответствии с зависимостью $a_\Sigma(T_e)$ изменение плотности молекулярных ионов в распадающейся плазме с характерными временами $\tau = 1/n_e a_\Sigma(T_e(E))$ в импульсе и $\tau = 1/n_e a_\Sigma(300\text{К})$ по его окончанию. Отсюда ясно, что из обработки результатов такого эксперимента легко могут быть найдены величины и температурные зависимости коэффициентов $a_i(T_e)$ и $a_\Sigma(T_e)$.

Данные рис. 2 демонстрируют еще одно важное свойство диссоциативной рекомбинации: интенсивности линий всех доступных наблюдению переходов из высоковозбужденных состояний с увеличением температуры электронов начинают зависеть от времени в пределах нагревающего импульса так же, как интенсивности бр—6s, бр'-6s, 7р—6s переходов, указывая тем самым на доминирующую роль процесса диссоциативной рекомбинации в образовании высоковозбужденных атомов в плазме с повышенной T_e . Подробно это явление будет рассмотрено в разделе 4.

В смесях инертных газов с близкими потенциалами ионизации помимо рекомбинационных процессов в возбуждении атомов могут принимать участие процессы передачи возбуждения. Эксперимент, иллюстрируемый рис. 3, выполнен в условиях конкуренции процесса передачи возбуждения



с диссоциативным образованием атомов Xe^* в распадающейся плазме смеси He—Ar—Xe. В ранней стадии послесвечения доминирует процесс (10) и, как видно из рисунка, нагрев электронов вызывает лишь изменение скорости спада интенсивности $J_i(t)$, в то время как диссоциативный механизм оказывается единственным источником появления возбужденных атомов в поздней стадии распада плазмы.

Аналогичным образом с помощью обсуждаемого метода легко идентифицируются процессы возбуждения электронным ударом, а также и диссоциативное заселение с участием гетероядерных молекулярных ионов инертных газов [43]. Заметим, что рассмотренные процессы привлекаются (с различной расстановкой акцентов в зависимости от позиции авторов) для объяснения инверсии населенностей в активных средах на смесях инертных газов [44 — 47].

Отметим еще одно достоинство метода нагрева электронов продольным электрическим полем. В плазме с полем течет электрический ток $i(t) = eb_e \overline{En_e(t)}$ (b_e — подвижность электронов, $\overline{n_e}$ — усредненная по сечению разрядного промежутка плотность электронов), пропорциональный плотности электронов $n_e(t)$. Поскольку измерение тока не вызывает трудностей, в экспериментах подобного типа легко находится величина $n_e(t)$.

3. Результаты исследования температурных зависимостей парциальных коэффициентов диссоциативной рекомбинации

Диссоциативная рекомбинация молекулярного иона и электрона является многоканальным процессом. Поэтому одна из задач исследования связана с получением данных о вероятности протекания процесса по тому или иному каналу. При этом нужно иметь в виду, что как величины a_i , a_Σ , так и не зависящие от характера колебательного распределения молекулярных ионов в плазме константы скоростей a_{vi} , могут иметь различную зависимость от температуры электронного газа. Это непосредственно следует из формул (3, 4), которые показывают, что характер зависимостей $a_{vi}(T_e)$ в существенной степени определяется параметрами термов ϵ_{vi} , Γ_i . В соответствии с расчетами [60] коэффициентов рекомбинации с использованием различных модельных потенциалов взаимодействия $\epsilon_i(r)$ величины a_Σ и a_i могут в некоторых случаях сильно зависеть от колебательной температуры T_v . Таким образом, вопрос о температурных зависимостях коэффициентов рекомбинации оказывается связанным с целым комплексом проблем. Отсюда, в частности, следует, что экспериментальное решение задачи должно основываться на измерениях, проводимых в максимально широком диапазоне изменения параметров плазмы. С другой стороны, результаты таких измерений содержат информацию о степени колебательного возбуждения молекулярных ионов и параметрах термов $\epsilon_i(r)$, Γ_i .

Измерения температурных зависимостей парциальных коэффициентов рекомбинации проводятся в экспериментах с импульсным нагревом электронов и основаны на сравнении интенсивностей спектральных линий, излуча-

емых плазмой до и непосредственно после фронта импульса нагревающего электроны поля. При этом необходимо, чтобы отрезок времени Δt между двумя последовательными измерениями значительно превышал характерное время релаксации электронной температуры τ_T но был меньше характерного времени изменения плотностей заряженных частиц τ_n : $\tau_T < \Delta t < \tau_n$. Это условие сужает применимость метода, накладывая ограничение на степень ионизации плазмы. Если основным механизмом ухода заряженных частиц является диссоциативная рекомбинация ($\tau_n = 1/\alpha_\Sigma n_e$), а релаксация энергии электронов обусловлена упругими столкновениями с атомами (что обычно выполняется), то

$$\frac{1}{\tau_T} \approx \frac{2m_e}{M} \bar{v}_{ea} > \alpha_\Sigma n_e, \quad \frac{n_e}{[R]} < \frac{2m_e}{M} \frac{\langle \sigma_{ea} v_e \rangle}{\alpha_\Sigma} \quad (11)$$

($\bar{v}_{ea} = [R] \langle \sigma_{ea} v_e \rangle$ — частота столкновений электронов с атомами). Максимальные потери энергии электроны испытывают при столкновениях с атомами He. Поэтому условие (11) оказывается наименее жестким, если эксперимент проводится в смеси He—R, в которой гелий играет роль буферного газа. Тогда для ионов с коэффициентом рекомбинации $\alpha_\Sigma \approx 10^6 (T_e/300)^{-1/2} \text{см}^3/\text{с}$ (11) принимает вид: $n_e/[He] < 10^6 T_e/300$. Добавление гелия в экспериментах с нагревом электронов продольным электрическим полем позволяет также устранить эффект гистерезисного характера зависимости средней энергии от параметра E/N , проявляющийся в плазме тяжелых инертных газов [49, 50]. Ниже кратко рассматриваются результаты измерений зависимостей коэффициентов рекомбинации $a_i(T_e)$.

3.1. Ионы Ne_2^+ . Температурные зависимости парциальных коэффициентов рекомбинации для некоторых уровней атома неона, полученные в экспериментах [50 — 52] с нагревом электронов продольным электрическим полем несамостоятельного разряда, представлены на рис. 4,а. Как видно из этих данных, температурные зависимости $a_i(T_e)$ для уровней 3р и 3d являются убывающими функциями температуры T_e типа T_e^{-k} с различными, однако, показателями степени $k_{3d} \approx 0,35$ и $k_{3p} \approx 0,5$, не совпадающими с константой аппроксимации $k_\Sigma = 0,43$ коэффициента $\alpha_\Sigma(T_e) \sim T_e^{-k_\Sigma}$. Переход к уровням 4р, обладающим большей энергией возбуждения, близкой к энергии основного колебательного уровня иона $Ne_2^+(v = 0)$ (рис. 4,б), сопровождается качественным изменением зависимости $a_i(T_e)$, которая оказывается растущей в области $T_e \approx 300 - 800 \text{К}$. На качественном уровне все эти зависимости $a_i(T_e)$ могут быть интерпретированы в приближении единственного (для каждого из рассматриваемых уровней) автоионизационного состояния Ne_2^* . Из (4) следует, что при различных параметрах задачи сечение диссоциативной рекомбинации может иметь различную зависимость от энергии электрона [2]: $\sigma^d \sim 1/\epsilon$, $\sigma^d \sim 1/\epsilon^3$, $\sigma^d \sim 1/[\epsilon(\epsilon - \epsilon_{vi})^2 + (\Gamma/4)^2]$. Первым двум случаям отвечают температурные зависимости коэффициентов $a_i \sim T_e^{-1/2}$, $a_i \sim T_e^{-2.5}$. В третьем, если $\epsilon_{vi} \gg \Gamma_i$, может наблюдаться растущая зависимость соответствующего коэффициента $a_i(T_e)$, что и имеет место для верхних 4р-уровней атома неона. В случае 3d-уровней, по-видимому, реализуется про-

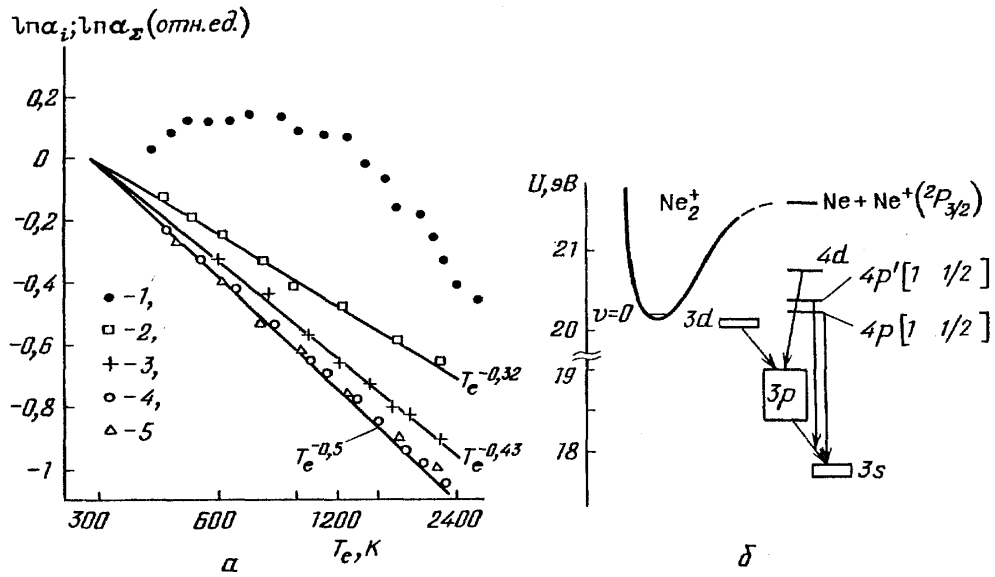


Рис. 4. *a* — Температурные зависимости коэффициентов рекомбинации иона Ne_2^+ . 1 — для верхнего из 4р-уровней $4p'$ [3/2], 2 — для 3d-уровней, 3 — $a_\Sigma(T_e)$, 4 — $4p$ [3/2], 5 — типичная зависимость парциальных коэффициентов рекомбинации $a_i(T_e)$ на 3р-уровни атома неона, *b* — Схема уровней атома неона

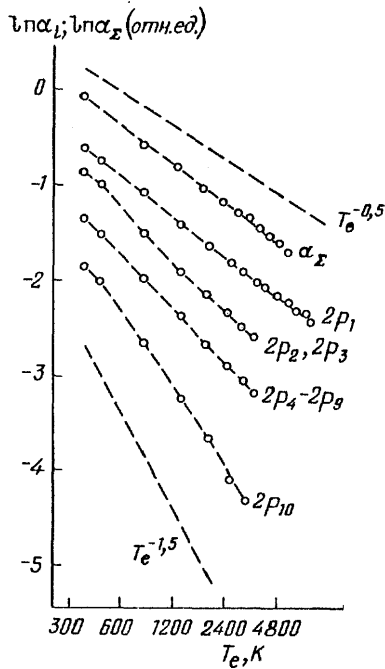


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента $a_i(T_e)$ и $a_\Sigma(T_e)$ диссоциативной рекомбинации иона Ar_2^+ по данным [55]

межуточная ситуация. Таким образом, эксперимент указывает на возможность существенного отличия температурных зависимостей парциальных коэффициентов и коэффициента диссоциативной рекомбинации $a_\Sigma(T_e)$. Поскольку $a_\Sigma = \sum_i a_i$, представляет интерес восстановить

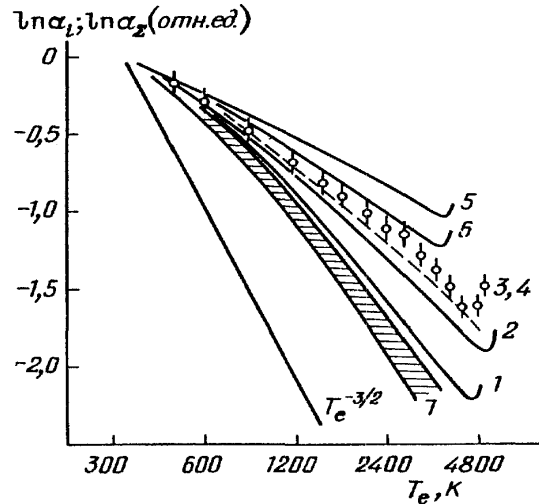
зависимость $a_\Sigma(T_e)$ на основе экспериментальных данных о коэффициентах $a_i(T_e)$. Поток диссоциативной рекомбинации ионов Ne_2^+ переносится в основном на $3d - 3p -$ и $3p - 3s -$ переходах, причем $a_{3d}(300K) \approx 0,2a_{3p}$ [53, 54, 75]. Тогда для a_Σ находим, что в указанной на рис. 4, *a* области T_e $a_\Sigma(T_e) \sim T_e^{-0,45}$, что практически совпадает с результатами измерений $a_\Sigma(T_e)$, представленными на рис. 4, *a*.

3.2. Ионы Ar_2^+ . Температурные зависимости коэффициентов $a_{2pi}(T_e)$ (обозначения по Пашену) показаны на рис. 5, из которого видно, что для всех $2p_i$ -уровней, за исключением $2p_{10}$, зависимости $a_{2pi}(T_e)$ близки к $a_\Sigma(T_e)$. Это дает основание предположить, что через уровни $2p_1, \dots, 2p_9$ переносится преобладающая часть потока рекомбинации ионов Ar_2^+ . Действ-

вительно (см. раздел 5), доля этого потока составляет $\approx 80\%$. В то же время заметное различие зависимостей $\alpha_{2p_{10}}(T_e)$ и $a_{\Sigma}(T_e)$, свидетельствует о специфическом характере пересечения термов $\text{Ar}^*(\alpha_{2p_{10}}) + \text{Ar}$ и Ar_2^+ .

3.3. Ионы Xe_2^+ . Полный набор данных о зависимостях коэффициентов $a_i(T_e)$, для 7p-, 6p'-, и 6p - уровней атома Xe представлен на рис. 6. Из резуль-

Рис. 6. Температурные зависимости коэффициентов диссоциативной рекомбинации иона Xe_2^+ по данным [56, 57]. Пунктир — $a_{\Sigma}(T_e)$, 1 — для уровня 2p₅ (обозначения по Пашену), 2 — 2p₆, 3,4 — 2p₇, 2p₈, 5 — 2p₉, 6 — 2p₁₀. 7 — зона изменения коэффициентов $a_i(T_e)$, для 6p'- и 7p-уровней. Точность и дискретность данных демонстрируют кривые 3, 4. Резкий рост кривых при высоких температурах электронов связан с "включением" процесса ступенчатого возбуждения указанных уровней электронным ударом.



татов видно, что индивидуальные особенности термов $\text{Xe}_i^* + \text{Xe}$ и Xe_2^+ проявляются в случае Xe наиболее ярко. Так, даже для группы близко расположенных 6p-уровней функции $a_i(T_e)$ заметно отличаются.

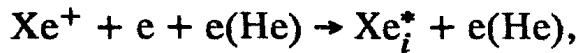
Наблюдаемое ускорение зависимостей $a_i(T_e)$ с возрастанием T_e нетрудно объяснить, обращаясь к формуле (4). В определенной области изменения средней энергии электронов может происходить переход от $\sigma^d \sim 1/\epsilon$ к более сильной зависимости сечения рекомбинации от энергии $\sigma^d \sim 1/\epsilon^3$. Подобный переход наблюдался, например, при исследовании диссоциативной рекомбинации ионов NH_4^+ [58, 61]. Возможен и еще один механизм усиления зависимости $a_i(T_e)$: с увеличением энергии захватываемого ионом электрона растет время, необходимое для разлета ядер за пределы области пересечения термов R_2^* и R_2^+ . Поэтому увеличивается вероятность автоионизации R_2^* , и в результате сечение рекомбинации становится меньше, чем сечение первоначального захвата [14].

4. Образование высоковозбужденных атомов при диссоциативной рекомбинации

Рассмотренные в предыдущем разделе зависимости парциальных коэффициентов $a_i(T_e)$ для уровней атомов, через которые переносится основной поток рекомбинаций, имели типичный для этого процесса падающий характер. В то же время общая формула (4) для сечения диссоциативной рекомбинации предсказывает возможность наблюдения резко возрастающих зависимостей

парциальных коэффициентов $a_i(T_e)$ в случае $\varepsilon_{vi} \gg \Gamma_i$. В такой ситуации процесс идет через захват электрона на термы $\varepsilon_i(r)$, расположенные значительно выше наиболее населенных нижних колебательных уровней молекулярного иона и, следовательно, имеет пороговый характер. Очевидно, что наиболее ярко эффект "разгорания" рекомбинационного излучения при нагреве электронов плазмы может проявиться на линиях, излучаемых в переходах из высоковозбужденных состояний атомов^(1*).

В течение длительного времени вопрос о кинетике высоковозбужденных атомов в плазме с молекулярными ионами находился за пределами внимания исследователей. Первые эксперименты, указавшие на возможность наблюдения порогового процесса диссоциативной рекомбинации в плазме, выполнены в работах Бионди и др. [12 — 14]. В них было обнаружено обогащение спектра излучения распадающейся плазмы при микроволновом нагреве электронов до величин $T_e \approx 6000 — 8000$ К за счет переходов из высоковозбужденных состояний атомов Ag, Kr, и Xe. Исследование этого явления в работах [62 — 65] показало, что пороговый механизм диссоциативной рекомбинации проявляется во всех инертных газах. Наглядное представление о процессе дают результаты исследования [65] температурных зависимостей интенсивностей спектральных линий высоковозбужденных атомов Xe в распадающейся плазме (рис. 7). Видно, что зависимости $J_i(T_e)$ состоят из трех характерных ветвей, формируемых различными процессами. Резкий спад в области $T_e < 0,1$ эВ обусловлен преобладающим заселением уровней ударно-радиационной рекомбинацией ионов Xe^+ :



и отражает сильную зависимость скорости процесса от T_e . Резкое возрастание интенсивностей линий с нагревом электронов при температурах $T_e > 0,5$ эВ вызвано "включением" ступенчатого заселения рассматриваемых уровней электронным ударом. В промежуточной области температур доминирует механизм пороговой диссоциативной рекомбинации.

Для количественного описания процесса можно воспользоваться формулой (6), дающей алгоритм вычисления потоков $F_i(T_e)$. Из (6) следует, что потоки рекомбинации на высоковозбужденные уровни чувствительны к расположению терма $\varepsilon_i(r)$ по отношению к наиболее населенным нижним уровням молекулярного иона. Параметры термов неизвестны, поэтому задача по расчету потоков $F_i(T_e)$ должна решаться совместно с нахождением термов $\varepsilon_i(r)$ на основе экспериментальных данных о температурных зависимостях интенсивностей линий $J_i(T_e)$. Такая задача решалась в работах [62, 65] подбором, методом наименьших квадратов параметров термов $\varepsilon_i(r)$ из условия наилучшего согласия измеренных зависимостей $J_i(T_e)$ и рассчитанных по (6) потоков $F_i(T_e)$. Степень соответствия зависимостей $J_i(T_e)$ и $F_i(T_e)$ демонстрирует рис. 7. показывающий, что пороговый механизм диссоциативной рекомбинации хорошо описывается в приближении одного автоионизационного уровня на основе формулы Брейта—Вигнера для сечения процесса. На рис. 8 показана область расположения одного из найденных термов, отвечающего образованию атомов $Xe9d$ и некоторые из исследованных уровней атома Xe.

Как уже отмечалось, выявление характера зависимостей коэффициентов $a_i(T_e)$ непосредственно связано с вопросами кинетики населенностей колеба-

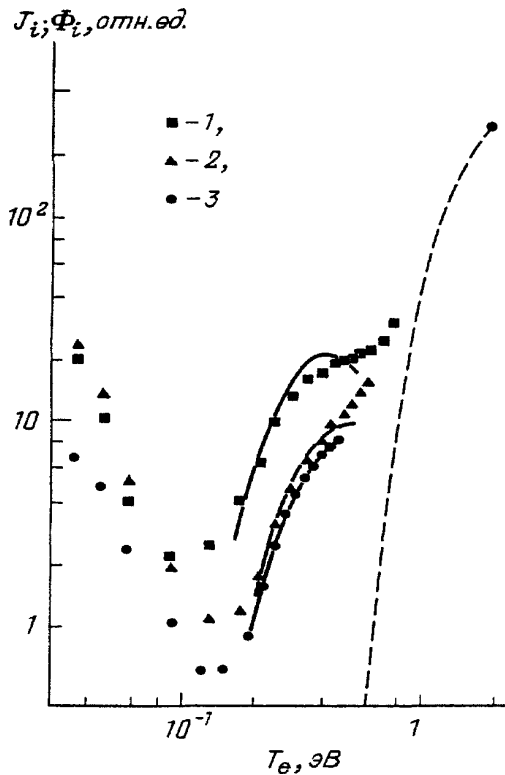


Рис. 7. Температурные зависимости интенсивностей спектральных линий атома Хе $J_i(T_e)$, рассчитанных потоков $\Phi_i(T_e)$ диссоциативной рекомбинации ионов Xe_2^+ (сплошные линии) и потока ступенчатого возбуждения (пунктир). 1 — $\lambda = 6872 \text{ \AA}$ (уровень $6f[9/2]$), 2 — $\lambda = 5488 \text{ \AA}$ (уровень $11d[7/2]$), 3 — $\lambda = 5934 \text{ \AA}$ (уровень $9d[7/2]$)

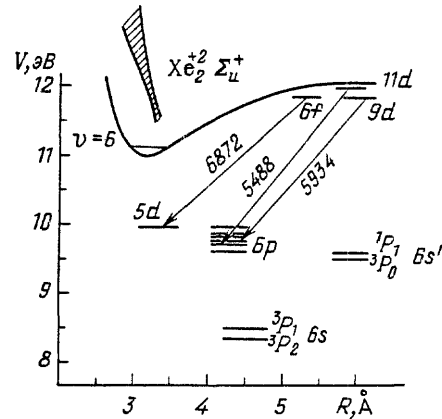


Рис. 8. Расположение некоторых из исследованных в [65] уровней атома ксенона. Заштрихованная область показывает положение термина $\text{Xe}^*(9d[7/2]) + \text{Xe}$

тельных уровней молекулярных ионов. В [62, 65] относительно распределения $[\text{R}_2^+(\nu)]$ по ν установлено следующее. В случае ионов Xe_2^+ наилучшее согласие измеренных и рассчитанных потоков заселения высоковозбужденных уровней достигалось при использовании в расчетах равновесного распределения $[\text{Xe}_2^+(\nu)]$ с температурой $T_e = 300\text{K}$. Заметим, что возможность реализации в слабоионизованной плазме невысокого давления равновесного распределения не противоречит имеющимся представлениям о скоростях V-T-обмена молекулярных ионов тяжелых инертных газов с собственными атомами [66, 67], согласно

которым константы скоростей V-T обмена имеют порядок величины $10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$

Иная ситуация наблюдалась при исследовании неоновой плазмы [62]. В этом случае достижение равновесного распределения ионов $[\text{Ne}_2^+(\nu)]$ происходило при давлениях неона десятки торр. Это дает основание предположить, что V—T-обмен при столкновениях $\text{Ne}_2^+(\nu) + \text{Ne}$ заметно менее эффективен, чем ионов Xe_2^+ в Хе. Здесь, однако, нужно упомянуть и альтернативную точку зрения [67, 68], согласно которой константы скоростей переходов $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$ для всех молекулярных ионов в собственном газе порядка $10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$.

Подводя итог результатам работ по исследованию порогового механизма диссоциативной рекомбинации, укажем следующее. В плазме с молекулярными ионами в широком (несколько тысяч градусов) диапазоне изменения температуры электронов этот процесс может быть доминирующим источником образования высоковозбужденных атомов. Его эффективность характеризуют данные табл. II, в которой представлены результаты оценок [69, 70] абсо-

Таблица II. Величины парциальных коэффициентов рекомбинации иона Ar_2^+ , оцененные на основе измерений абсолютных интенсивностей спектральных линий атома аргона. Величина $T_m \approx (3 - 8) \cdot 10^3$ К

Уровень	$\alpha_i, 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$
6s[3/2]	2,6
4d[1/2]	2,4
5d[7/2]	5
4d'[3/2]	0,7
7s[3/2]	0,6
5p[1/2]	0,8
5d'[5/2]	0,6
5d[3/2]	1
6d[7/2]	1,7
7d[7/2]	0,9
6d[1/2]	1,5
5d'[3/2]	1,3

плотных величин парциальных коэффициентов $\alpha_i(T_m)$ при температурах T_m , соответствующих достижению максимумов зависимостей $\alpha_i(T_e)$. В заключение отметим, что коэффициенты табл. II, будучи малыми по сравнению с величинами α_{Σ} существенно превосходят константы процесса диэлектронной рекомбинации атомных ионов [71]. Последний схож с диссоциативной рекомбинацией тем, что в результате первичного акта захвата электрона также образуется автоионизационное (дважды возбужденное) состояние. Эффективность стабилизации процесса диэлектронной рекомбинации определяется соотношением вероятностей радиационного перехода A_{rad} в более низкое электронное состояние и автоионизации A_a , причем $A_a \gg A_{\text{rad}}$. В то же время при диссоциативной рекомбинации вероятность автоионизации A_a молекулы R_2^* как правило, порядка или меньше обратного времени разлета ядер при их движении по отталкивательному терму.

Рассмотренный механизм образования высоковозбужденных атомов находит объяснение на основе общих представлений о диссоциативной рекомбинации. Можно ожидать поэтому, что он будет обнаружен и в плазме других сред, содержащих молекулярные ионы.

5. Распределение потока рекомбинации по выходным каналам процесса

Полная информация о диссоциативной рекомбинации как источнике образования возбужденных атомов содержится в температурных зависимостях парциальных коэффициентов $\alpha_i(T_e)$ и в их абсолютных величинах. Определение констант a_i ведется на основе сравнения интенсивностей большого числа спектральных линий, излучаемых распадающейся плазмой. Подобные наблюдения проводились в целом ряде работ по анализу неоновой [53, 72 — 76], аргоновой [12, 36, 77 — 79], криптоновой [13, 28, 80] и ксеноновой [14, 57, 81, 82] послесвечения. В таких экспериментах должны быть выполнены следующие условия. Во-первых, исследуемый процесс должен быть единственным источником заселения возбужденных уровней атомов. Во-вторых, плотности электронов и давление газа должны быть достаточно малыми во избежание столкновительного «перемешивания» возбужденных уровней этими частицами. В-третьих, измерения интенсивностей линий не должны искажаться реабсорбцией излучения. И, наконец, в исследуемых переходах должен переноситься весь поток диссоциативной рекомбинации. Этим условиям удовлетворяют эксперименты [53, 57, 79], результаты которых представлены в табл. III — VI. Данные по криптону заимствованы из [13]. В таблицах отсутствуют сведения о потоках рекомбинации на уровни Ne4s; Ar3d, 5s; Kr, 4d, 6s; Xe 5d, 7s. Однако указанные уровни опустошаются за счет радиационных переходов на $(n + 1)p$ -уровни атомов, излучение которых тем самым вместе с $(n+2)p \rightarrow (n+1)s$ переходами переносит весь поток диссоциативной рекомбинации. Отметим некоторые важные следствия представленных в табл. III — VI данных и прежде всего тот факт, что подавляющая часть потока

рекомбинации переносится в линиях $(n+1)p - (n+1)s$ - переходов. При этом имеет место высокая селективность заселения отдельных $(n+1)p$ - уровней. Так, около 20% полного потока рекомбинации идет на уровни $2p_{10}$ и $2p_9$ атомов Ne и Ar соответственно. Наиболее яркий эффект наблюдается в распадающейся ксеноновой плазме: почти 40% потока идет на уровень $2p_6$, т.е. в линии 8232 \AA ($2p_6 - 1S_5$) переносится почти треть всего потока диссоциативной рекомбинации ионов Xe_2^+ .

Таблица III. Распределение потока диссоциативной рекомбинации иона Ne_2^+ [53] по возбужденным уровням атома неона в процентах по отношению к полному потоку. Для 3d- и 4p-уровней проведено суммирование по всем уровням $2p^5 3d$ - и $2p^5 4p$ -конфигураций. Потоки на уровни $2p_i$ включают как непосредственное заселение, так и каскады с уровней 3d

Уровни	3d	4p	$2p_1$	$2p_2$	$2p_3$	$2p_4$	$2p_5$	$2p_6$	$2p_7$	$2p_8$	$2p_9$	$2p_{10}$
Поток	11	5,4	6,8	6,9	2,9	11,3	6,9	10,4	5,4	9	13	22

Таблица IV. Распределение потока рекомбинации молекулярного иона Ar_2^+ по возбужденным уровням атома аргона в процентах по отношению к полному потоку. Для 5p-уровней дана оценка потока, идущего на уровни конфигурации $3p^5 5p$

Уровни	5p	$2p_1$	$2p_2$	$2p_3$	$2p_4$	$2p_5$	$2p_6$	$2p_7$	$2p_8$	$2p_9$	$2p_{10}$
Поток	<1	3,8	11,6	10,5	6,7	3	13	8,5	9,7	20	14

Таблица V. Распределение потока рекомбинации ионов Kr_2^+ по возбужденным уровням атома Kr в процентах по отношению к полному потоку. Для 6p - уровней проведено суммирование потоков

Уровни	6p	$2p_1$	$2p_2$	$2p_3$	$2p_4$	$2p_5$	$2p_6$	$2p_7$	$2p_8$	$2p_9$	$2p_{10}$
Поток	7	3	19	4,6	3,7	3,7	9,2	10	17,5	14	18

Таблица VI. Распределение потока диссоциативной рекомбинации ионов Xe_2^+ по возбужденным уровням атома Xe в процентах по отношению к полному потоку по данным [57]. Для уровней 7p и 6p' проведено суммирование потоков

Уровни	7p	6p'	$2p_5$	$2p_6$	$2p_7$	$2p_8$	$2p_9$	$2p_{10}$
Поток	6	2,6	4,2	36	5,4	39	8,3	<20
Изменения для уровня $2p_{10}$ наименее точны и поэтому в таблице указана оценка идущего на него потока рекомбинации								

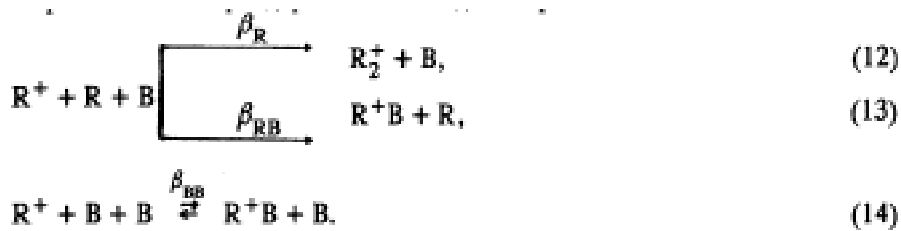
В плане лазерных приложений наибольший интерес представляют данные о потоках на nd -уровни атомов Ar, Kr и Xe. В настоящее время такие сведения отсутствуют, хотя известно, что уровни nd также заселяются при диссоциативной рекомбинации [83]. Однако на основании данных табл. III — VI можно сделать вполне определенные выводы о потоках F_{nd} . Так, в отношении верхнего в системе 5d-уровней атома Xe $5d [3/2]_1^0$, на переходах с которого на длине волны 1730 \AA получена наиболее мощная генерация в лазерах на смеси Ar—Xe, можно указать следующее. В соответствии с вероятностями 6p—5d-переходов [84] около половины (0,434) потока излучения атомов Xe $5d [3/2]_1^0$ идет на уровень $2p_7$. В то же время поток квантов в переходах с этого уровня составляет (см. табл. VI) $\approx 6\%$ полного потока диссоциативной рекомбинации. Поэтому ясно, что на уровень $5d [3/2]_1^0$ идет не более 15% потока диссоциативной рекомбинации ионов Xe_2^+ .

Представленные в табл. III — VI данные отвечают близкому к равновесному распределению населенностей $[R_2^+(\nu)]$ по уровням ν . Для Ar_2^+ , Kr_2^+ , Xe_2^+ основанием тому служат высокие скорости V—T-обмена. Что касается ионов Ne_2^+ , то ситуация не столь ясна, однако, здесь в качестве аргумента можно привлечь результаты исследования контуров спектральных линий в послесвечении разряда в неоне, согласно которым основной поток рекомбинации на уровне Zr при давлении неона ≈ 1 торр формируется ионами $Ne_2^+(\nu = 0)$ [85]. Данные, представленные в табл. III, получены в близких условиях.

6. Гетероядерные молекулярные ионы в плазме инертных газов

Вопрос о роли гетероядерных ионов в деионизации плазмы и образовании возбужденных атомов является одним из наиболее важных в кинетике возбужденных и заряженных частиц плазмы смесей инертных газов. Эти частицы часто привлекаются для объяснения инверсной населенности в рекомбинационно-неравновесной плазме смесей инертных газов [44]. В ряде работ (например, [86, 87]) рассматривается возможность получения генерации на переходах между электронными термами гетероядерных ионов.

Образование гетероядерных ионов идет в тройных столкновениях типа



Константы скоростей процессов β_{RB} в зависимости от партнеров столкновений имеют величины от $\approx 10^{-31}$ [88] для $He-He^+$ до $\approx 5 \cdot 10^{-31}$ cm^6/c для $Ar-He^+$. Экспериментальные методы исследования гетероядерных ионов ограничиваются пока масс-спектрометрическими измерениями [35, 36, 89 — 93, 97 — 99] и спектроскопическим анализом рекомбинационно-неравновесной плазмы [87, 94, 95, 100]. Некоторые сведения об энергиях связи гетероядерных ионов получены в экспериментах [101] по изучению рассеяния ионов на атомах. На рис. 9 показана типичная структура электронных термов гетероядерных ионов. В табл. VII представлены результаты расчетов [102] параметров их основных состояний $X^2 \sum_{1/2}$. Из этих данных видно, что все ионы за исключением $HeNe^+$, $ArKr^+$, $KrXe^+$ имеют энергии связи $D_0 < 0,15$ эВ. Поэтому их концентрация в плазме определяется, главным образом, соотношением скоростей прямых и обратных реакций (13), (14), т.е. константами равновесия указанных процессов. Для ионов $ArXe^+$ в аргоне константа равновесия при комнатной температуре $\approx 10^{-20}$ cm^3 [98], т.е. процесс диссоциации этих ионов при столкновениях с атомами Ar описывается константой скорости $\tilde{\beta}_{BB} \approx 5 \cdot 10^{-11}$ cm^3/c . Учитывая, что ионы типа $HeAr^+$, $HeKr^+$, $HeXe^+$ имеют еще меньшие энергии связи, можно полагать, что соответствующие константы диссоциации могут превышать 10^{-10} cm^3/c . В этом заключается принципиальное отличие кинетики гетеро- и гомоядерных молекулярных ионов. Последние имеют энергии связи $D_0 > 1$ эВ, и поэтому обратные

реакции не играют существенной роли, по крайней мере, до тех пор, пока температура газа не превышает $T_g \approx 800 - 1000$ К [103].

Указанные сведения и оценки составляют по сути дела весь объем имеющейся в настоящее время информации о гетероядерных ионах. Поэтому ясно, что анализ их роли в кинетике частиц плазмы из-за отсутствия данных об эффективности и каналах рекомбинации может иметь лишь оценочный характер.

Единственным исключением являются ионы HeNe^+ . Ввиду их большой энергии связи эти ионы устойчивы по отношению к термодиссоциации, что делает возможным исследование их рекомбинации с электронами. В работе [104] методом спектроскопического анализа релаксационного отклика излучения распадающейся He-Ne -плазмы на импульсный нагрев электронов идентифицированы каналы рекомбинации HeNe^+ и показано, что как и в случае Ne_2^+ основной поток рекомбинации переносится в $3p-3s$ переходах атома Ne . Однако есть и существенное отличие каналов рекомбинации ионов HeNe^+ и Ne_2^+ . Во-первых, спектр излучения He-Ne -плазмы содержит переходы с уровней конфигурации $2p^5 4d$, и, во-вторых, парциальные коэффициенты $a_i(T_e)$ имеют более сильную зависимость от температуры электронов, близкую к $a_i \sim T_e^{-1}$. Это наблюдение подтверждает установленное эмпирическим путем правило, согласно которому в распадающейся плазме инертных газов диссоциативная рекомбинация заселяет все возбужденные уровни атомов, расположенные в резонансе или ниже основного колебательного уровня молекулярного иона.

Обратимся к гетероядерным ионам в плазме тяжелых инертных газов. Оценим степень ионизации, при которой разрушение гетероядерных ионов обусловлено их термодиссоциацией. Учтем, что столкновения ионов с электронами при энергии последних, превышающих энергию связи D_0 с наибольшей вероятностью ведут к диссоциации ионов BR^+ , а не к диссоциативному захвату электрона. Соответствующие константы скорости k_d для ионов

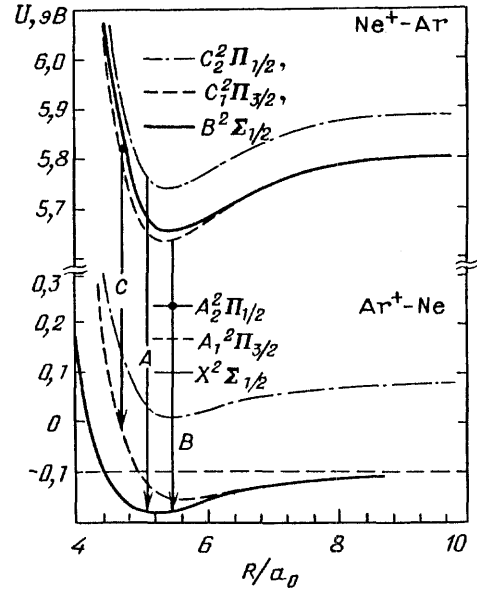


Рис. 9. Термы гетероядерных ионов инертных газов на примере $(\text{NeAr})^+$

с энергией связи D_0 равновесные межъядерные расстояния r_0 нижних электронных состояний $X^2 \sum_{1/2}$ гетероядерных молекулярных ионов инертных газов поданным [102]

Таблица VII. Энергия связи D_0 равновесные межъядерные расстояния r_0 нижних электронных состояний $X^2 \sum_{1/2}$ гетероядерных молекулярных ионов инертных газов поданным [102]

Ион	D_0 , МэВ	r_0/a_0
HeNe^+	699	2,6
HeAr^+	26,7	5,0
HeKr^+	22,7	5,5
HeXe^+	40,6	5,0
NeAr^+	77,3	5,2
NeKr^+	53,7	5,7
NeXe^+	38,6	6,5
ArKr^+	607	5
ArXe^+	138	7,2
KrXe^+	361	6,2

электрона. Соответствующие константы с энергией связи доли эВ

могут достигать величин $10^{-7} - 10^{-6} \text{ см}^3/\text{с}$ [105]. Тогда условие $\tilde{\beta}_{BB}[B] > k_d n_e$ приводит к неравенству:

$$\frac{n_e}{[B]} < 10^{-3} - 10^{-4}.$$

Отмечая, что это неравенство обычно выполняется в интересных в плане лазерных приложений средах, найдем для них порядок величины отношения плотностей гомо- и гетероядерных ионов в типичных для активных сред условиях $[B] = \gamma[R]$, $\gamma \approx 10^{-2}$. В оценках плотности $[R_2^+]$ достаточно учесть образование ионов в процессе (13) и уход по каналу диссоциативной рекомбинации. Тогда

$$[R_2^+] = \beta_R [R^+][R][B]/\alpha_\Sigma n_e, \quad [R^+B] = \frac{\beta_{BB}}{\tilde{\beta}_{BB}} [B][R^+], \quad (15)$$

$$\frac{[R^+B]}{[R_2^+]} = \frac{\alpha_\Sigma n_e \beta_{BB}}{\beta_R \tilde{\beta}_{BB} [R]} \approx \frac{10^4 \gamma n_e}{[B]} \approx 10^6 \frac{n_e}{[B]}. \quad (16)$$

Численная величина в правой части соотношения (16) относится к плазме в смеси Ar—Xe ($B = \text{Ar}$, $R = \text{Xe}$). Уже эта простая оценка (несколько завышенная использованием упрощенной модели) показывает, что вопрос о гетероядерных ионах достаточно актуален. Однако, несмотря на большое количество работ по исследованию этих частиц, пока не удалось обнаружить связанного с их рекомбинацией образования возбужденных атомов. Тем не менее можно указать степени ионизации $n_e/[B]$, при которых целесообразно вести поиск гетероядерных ионов по их влиянию на населенности возбужденных уровней атомов инертных газов. Согласно спектроскопическому исследованию распадающейся плазмы смесей He—Ar, He—Xe, He—Ar—Xe [43, 106] ионы HeAr^+ , HeXe^+ , если и могут конкурировать с Ar_2^+ , Xe_2^+ в формировании рекомбинационного потока, то лишь при достаточно высоких степенях ионизации $n_e/[\text{He}] > 10^5$. Но даже в этом случае они не влияют на скорость деионизации плазмы.

Иная ситуация имеет место в Ar—Xe - плазме. Практически во всех работах по кинетике лазерной Ar—Xe - плазмы [44 — 47, 107] ионы ArXe^+ рассматриваются как один из основных источников инверсного заселения 5d-уровней атома Xe. Эти ионы отчетливо регистрируются как в плазме высоких [86, 87, 95], так и сравнительно небольших (единицы торр) [100, 108] давлений. Представленная на рис. 10 и построенная на основании цитированных выше масс-спектрометрических и спектроскопических исследований схема реакций образования и разрушения ионов ArXe^+ дает возможность проследить эволюцию плотности этих ионов в Ar—Xe - плазме, образованной различными источниками ионизации. Согласно расчетам [45, 4] в пучковой плазме вклад ионов ArXe^+ в накачке верхних лазерных уровней атома Xe может достигать десятков процентов. В слабоионизованной газоразрядной плазме процессы с участием ионов ArXe^+ могут полностью определять скорость деионизации [106].

Заслуживает внимания еще одно интересное свойство плазмы смесей инертных газов. Образование гетероядерных ионов прежде всего проявляется в появлении молекулярного излучения, возникающего за счет переходов между различными электронными состояниями $B^+R \rightarrow BR^+$. Наиболее интенсивные полосы излучения смеси Ar—Xe показаны на рис. 11. При определенных

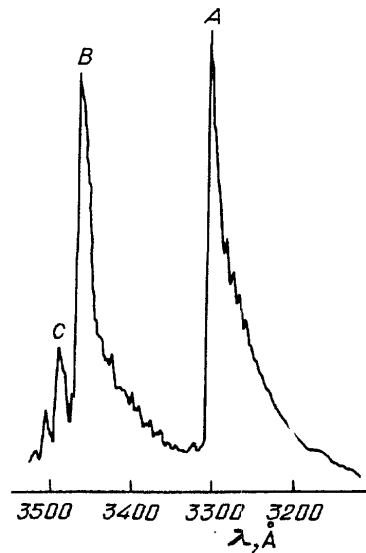
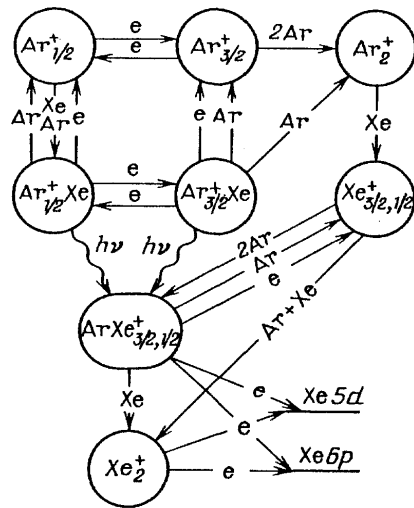
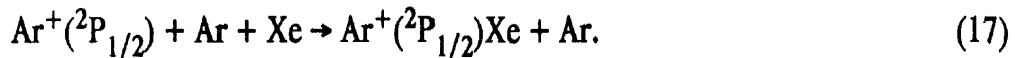


Рис. 10. Схема процессов образования и разрушения ионов $ArXe^+$ в смеси $Ar-Xe$

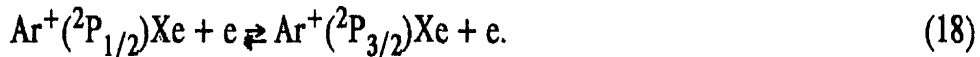
Рис. 11. Спектр излучения иона $(ArXe)^+$ в коротковолновой области. Переходы указаны на рис. 9. Классификация полос дана в [108]

условиях в этих полосах может переноситься заметная доля вводимой в плазму энергии. Так, в смеси $Ar-Xe$, ионизованной α -частицами [86] мощность излучения в полосе 3290 \AA (рис. 11) достигает 5% вкладываемой в смесь газов мощности. Это указывает еще одно перспективное направление использования гетероядерных ионных молекул [109] в качестве рабочего вещества квантовых генераторов.

Рассмотрим механизм образования излучающих состояний иона Ar^+Xe . Основной вклад в формирование спектра дают переходы $Ar^+(^2P_{1/2})Xe - ArXe^+(^2P_{3/2})$ (полоса A) и $Ar^+(^2P_{3/2})Xe - ArXe^+(^2P_{3/2})$ (полосы B и C). Как следует из приведенной на рис. 10 схемы процессов, ионы $Ar^+(^2P_{1/2})Xe$ образуются в тройных столкновениях ионов аргона $Ar^+(^2P_{1/2})$ с атомами Ar и Xe :



Что касается ионов $Ar^+(^2P_{3/2})Xe$, то, как показывают исследования [87, 95, 100], аналогичный (17) канал не является доминирующим и их появление обусловлено главным образом взаимодействием $Ar^+(^2P_{1/2})Xe$ с электронами плазмы:



Это различие механизмов образования указанных состояний ионов Ar^+Xe хорошо проявляется в эксперименте. Так, в плазме малой степени ионизации отсутствует связанное с ионами $Ar^+(^2P_{3/2})Xe$ излучение полос B и C [87, 95]. На рис. 12 показана измеренная в [100] зависимость интенсивностей полос A и B от плотности электронов. Из этих данных видно, что электронное "перемешивание" ионов в состояниях $Ar^+(^2P_{1/2})Xe$ и $Ar^+(^2P_{3/2})Xe$ приводит к установлению равновесного отношения их плотности при степени ионизации

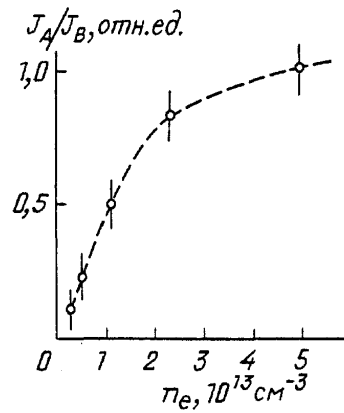


Рис. 12. Зависимость отношения интенсивностей молекулярных полос A и B от концентрации электронов распадающейся Ar—Xe -плазмы. $p_{\text{Ar}} = 37$ торр, $p_{\text{Xe}} = 0,3$ торр

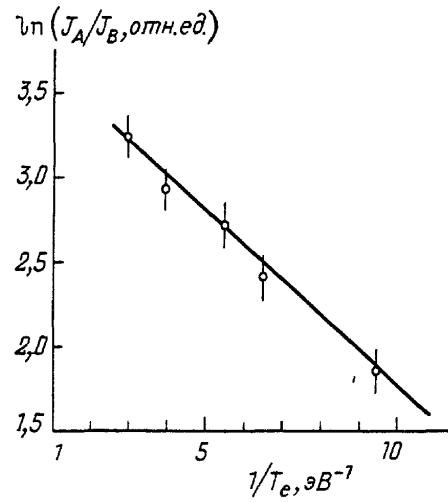


Рис. 13. Зависимость отношения интенсивностей молекулярных полос A и B от температуры электронов плазмы смеси He—Ar—Xe . $p_{\text{He}} = 30$, $p_{\text{Ar}} = 8,2$, $p_{\text{Xe}} = 0,3$ торр. $n_e \approx 10^{13} \text{ см}^{-3}$

$n_e / [\text{Ar}] \geq 10^{-5}$. В такой плазме интенсивности полос A и B определяются двумя факторами: эволюцией источника образования гетероядерных ионов, т.е. плотностью ионов аргона $\text{Ar}^+(^2P_{1/2})$ и отношением констант скоростей прямого и обратного процессов (18), т.е. температурой электронного газа. Последнее обстоятельство дает возможность эффективно воздействовать на отношение интенсивностей полос A и B нагревом электронов. Это демонстрируют представленные на рис. 13 результаты эксперимента [100] по исследованию излучения гетероядерных ионов Ar^+Xe в распадающейся плазме смеси He—Ar—Xe с импульсным нагревом электронов продольным электрическим полем.

Заметим, что в Ar—Xe -плазме рассмотренные излучательные переходы $\text{Ar}^+\text{Xe—ArXe}^+$ могут давать существенный вклад в образование ионов ArXe^+ в нижних состояниях $X^2 \Sigma_{1/2}^+$, $A^2 \Pi_{3/2}$ которые являются объектом анализа при обращении к плазме активных сред на смеси Ar—Xe .

7. Конкуренция диссоциативной рекомбинации с иными механизмами образования возбужденных атомов в рекомбинационно-неравновесной плазме

Рассмотренные в предыдущих разделах сведения о молекулярных ионах получены главным образом в специально поставленных "эталонных" экспериментах, когда намеренно выбираются наиболее благоприятные для исследования условия. В реальных объектах такая ситуация не реализуется. Чаще всего в таких объектах единственным конкурирующим с диссоциативной рекомбинацией процессом оказывается ударно-радиационная рекомбинация атомных ионов (9). На качественном уровне задача о рекомбинации в такой плазме может быть рассмотрена на основе известного модифицированного диффузионного приближения [110, 111]. Однако в ряде случаев она имеет простое экспериментальное решение. Его демонстрирует рис. 14, на котором показаны результаты измерений [57] температурных зависимостей интенсивностей спектральных линий атома Xe , выполненных в экспериментах с

с импульсным нагревом электронов распадающейся He—Xe плазмы. Из представленных данных видно, что при $T_e > 500$ К наблюдается смена механизма заселения 7p-, 6p'- и 6p- уровней: от ударно-радиационной рекомбинации ионов Xe^+ с типичным для этого процесса резким спадом потока $F \sim T_e^{-9/2}$ к диссоциативной рекомбинации, обладающей значительно более слабой зависимостью константы скорости процесса от температуры электронов. Образование всех более высоковозбужденных атомов отвечало показанной на рис. 14 зависимости $J_{9d}(T_e)$. Поскольку относительная плотность ионов Xe_2^+ легко оценивается (в условиях эксперимента $[\text{Xe}_2^+]/[\text{Xe}_e^+] \approx 10^{-4}$, $n_e \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ данные рис. 14 могут использоваться в качестве реперных для анализа в рамках тех или иных моделей конкуренции рассматриваемых процессов в формировании рекомбинационного потока заселения уровней атома Хе. Постановка подобных экспериментов в условиях плазмы активных сред могла бы прояснить механизм образования инверсии.

В ионизованных смесях газов с близкими потенциалами возбуждения интенсивно протекает реакция передачи возбуждения с участием в качестве донора атомов B_m буферного газа в метастабильных состояниях. В распадающейся Ag—Xe плазме удастся осуществить такие условия, при которых практически весь поток излучения плазмы обусловлен этим процессом [112]. Столкновения $\text{Ag}4s(^3P_2)+\text{Xe}$ могут играть существенную роль в заселении лазерных 5d-уровней атома Хе в смеси Ag—Xe [46]. Возможность исследования конкуренции рекомбинационного заселения и передачи возбуждения иллюстрирует рис. 3. Обработка результатов, этого эксперимента привела к важному для понимания кинетики активных сред на смеси Ag—Xe выводу: на лазерный 5d $[3/2]_1^0$ уровень идет не более 1/3 потока передачи возбуждения.

8. Колебательно-возбужденные ионы в плазме инертных газов

Вопросы кинетики населенностей колебательных уровней молекулярных ионов, впервые затронутые в работах [15, 16, 113, 114] в связи с анализом механизма рекомбинации ионов He_2^+ , не теряют своей остроты и в настоящее время. Они неизбежно возникают при исследовании плазмы с молекулярными ионами. Последние образуются главным образом в высоковозбужденных колебательных состояниях в трехчастичных процессах конверсии атомных ионов. Поэтому населенности $[\text{R}_2^+(\nu)]$ формируются в конкуренции процессов колебательной релаксации при столкновениях с частицами плазмы и диссоциативной рекомбинации $\text{R}_2^+(\nu)$. Отсюда следует, что анализ кинетики молекулярных ионов должен строиться на основе решения двух независимых

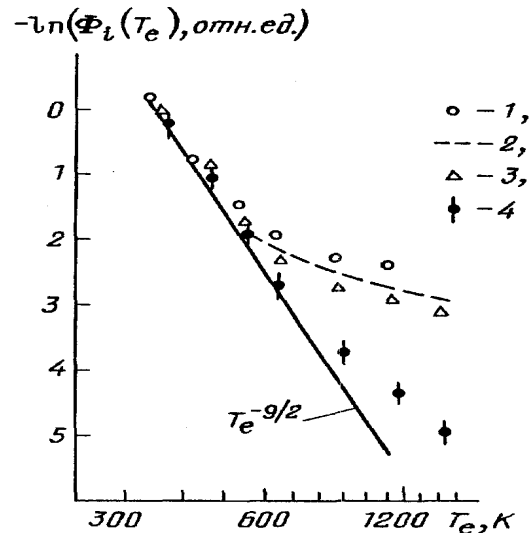
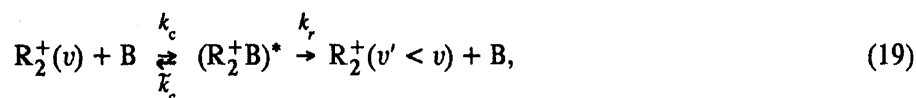


Рис. 14. Зависимость интенсивностей спектральных линий атома Хе от температуры электронов распадающейся He—Xe плазмы при $p_{\text{He}} = 50$, $p_{\text{Xe}} = 0,01$ торр, $n_e \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. 1 — для уровней 7p, 2 — 6p', 3 — 6p, 4 — 9d

задач: собственно колебательной релаксации и выяснении зависимости вероятности рекомбинации от колебательного состояния иона. Учитывая, что рассматриваемая проблема имеет общий характер и не ограничивается молекулярными ионами инертных газов, в отношении которых практически нет надежных экспериментальных данных, рассмотрим кратко методы и теоретические модели, используемые для исследования и описания колебательной релаксации малых заряженных молекул.

8.1. Колебательная релаксация молекулярных ионов.

V—T-обмен молекулярных ионов с атомами существенно отличается от колебательной релаксации нейтральных молекул. Медленная релаксация, свойственная многим нейтральным молекулам, обусловлена короткодействующим отталкивательным потенциалом и подчиняется модели Ландау—Теллера. Взаимодействие молекулярного иона R_2^+ с атомом В имеет иной характер, что связано с электростатическим взаимодействием $V(r) \sim 1/r^4$ иона и поляризованного атома. Это взаимодействие может приводить вследствие захвата ионом атома при движении частиц в поляризационном потенциале к образованию короткоживущего промежуточного комплекса



распад которого с определенной вероятностью завершается релаксацией энергии колебательного движения. В этой модели константа скорости колебательной релаксации $k_{v,v'}$ определяется константой захвата $k_c = 2\pi e(\alpha/\mu)^{1/2}$ (μ - приведенная масса, α — поляризуемость атома) и отношением вероятностей распада по обратному каналу и за счет аналогичного преддиссоциации нейтральных молекул процесса:

$$k_{v,v'} = \frac{k_c k_r}{\tilde{k}_c + k_r}. \quad (20)$$

Величины \tilde{k}_c , k_r а priori неизвестны, поэтому анализ колебательной релаксации через промежуточный комплекс возможен лишь на качественном уровне. В ряде работ, например, [115 — 177], авторы обращаются к статистической теории распада [118 — 123], в рамках которой может быть проведен расчет вероятности распределения продуктов диссоциации по энергии колебательного, вращательного и поступательного движения. Так, численные расчеты [115] реакции $NO^+(v=4) + Xe \rightarrow NO^+(v' \leq 4) + Xe$ дают следующее распределение вероятностей $P_{v'}$ по числам v' : $P_0 = 0,46$, $P_1 = 0,3$, $P_2 = 0,17$, $P_3 = 0,007$, $P_4 = 0,004$. Этот пример показывает, что статистическая теория предсказывает величины $k_{v,0}$, не сильно отличающиеся от константы захвата $k_c \approx 10^{-9}$ см³/с. Однако это правило не является общим. В действительности, наибольшие трудности возникают при обосновании статистической теории, а не в ее применении для расчетов конкретных систем. В теории предполагается, что за время жизни комплекса успевают происходить статистическое перераспределение энергии по всем степеням свободы, т.е. это время во всяком случае должно превосходить периоды колебаний и вращений. Описание динамики образования комплекса требует сведений о потенциалах взаимодействия сталкивающихся частиц, которые, как правило, отсутствуют. Поэтому о механизме колебательной релаксации конкретных молекулярных ионов це

лесообразно делать заключения на основе анализа экспериментального материала.

В последние годы выполнен ряд тонких экспериментов, в которых измерены константы скоростей колебательной релаксации ионов O_2^+ [117], N_2^+ [124], NO^+ [125], CO^+ [116] в различных атомных и молекулярных газах. Молекулярные ионы с известным распределением по ν создавались с помощью селективных ионно-молекулярных реакций или, как в случае CO^+ , заселением требуемых состояний CO^+ излучением перестраиваемого по частоте лазера. Некоторые результаты, заимствованные из работы [117], представлены в табл. VIII. Эти данные, а также анализ более широкого набора экспериментального материала [117] указывают на корреляцию констант скоростей k_ν и величин α и D и приводят к заключению, что V—T-обмен в ионно-атомных и ионно-молекулярных столкновениях идет через образование промежуточного комплекса, если поляризуемость атома или молекулы превышает величину $\alpha \approx 1 \text{ \AA}^3$. При этом энергия связи комплекса D оказывается большей $\approx 0,1$ эВ. Этот вывод позволяет использовать имеющиеся в литературе сведения об энергиях связи комплексных ионов (например, [126]) для прогнозирования эффективности V—T-обмена. Помимо этого, судить о скоростях колебательной релаксации можно на основании данных о константах скоростей ионно-молекулярных реакций [68, 127 — 129]. Так, должна иметь место корреляция между эффективностью колебательной релаксации в процессе (19) и скоростью тройного процесса $R_2^+ + B + M \rightarrow R_2^+B + M$ [129].

Таблица VIII. Константы скорости колебательной релаксации k_ν ионов $O_2^+(\nu = 1)$ при столкновениях с различными партнерами. α — поляризуемость атома или молекулы, D — энергия связи промежуточного комплекса, k_c — константа поляризационного захвата, Z — вероятность снятия колебательного возбуждения при столкновении (в скобках указан порядок величины)

Атом или молекула	$k_\nu, \text{см}^3/\text{с}$	$\alpha, \text{\AA}^3$	$D, \text{эВ}$	k_c	Z
He	< 2(-15)	0,205	0,026	5,6(-10)	< 3,6(-6)
Ne	< 1,3(-14)	0,395	0,1	4,2(-10)	< 3,1(-5)
Ar	1(-12)	1,64	0,3	7,1(-10)	1,4(-3)
Kr	1,1(-11)	2,48	—	7,6(-10)	1,4(-2)
H_2	2,5(-12)	0,808	< 0,2	1,5(-9)	1,6(-3)
CO_2	1(-10)	2,59	0,42	8,7(-10)	0,11
SF_6	1,1(-10)	4,48	—	9,7(-10)	0,11

В отношении молекулярных ионов в плазме инертных газов на основании рассмотренного материала следует ожидать высокие скорости колебательной релаксации. Для ионов Ar_2^+ , Kr_2^+ , Xe_2^+ в собственном газе, атомы которого обладают высокой поляризуемостью, это ясно уже из данных табл. VIII. Эксперимент [66] по наблюдению спектра фотодиссоциации ионов Ar_2^+ при различных давлениях аргона дает оценку константы скорости $k_\nu \geq 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$.

Что касается ионов He_2^+ в гелии и Ne_2^+ в неоне, ситуация оказывается не столь ясной. С одной стороны, между ионами He_2^+ , Ne_2^+ и ионами тяжелых инертных газов нет принципиальной разницы, поскольку во всех случаях возможна реакция обмена $R_2^+(\nu) + R \rightarrow R + R_2^+(\nu')$ которой с большой вероятностью сопутствует снятие колебательного возбуждения [68]. С другой стороны, в экспериментальных исследованиях [62, 130, 131] обнаруживаются значи -

тельные населенности колебательно-возбужденных ионов He_2^+ , Ne_2^+ , сильно (в случае He_2^+ на несколько порядков величины) превышающие равновесные значения даже при давлениях газа десятки торр. Заметим, что именно это обстоятельство делает возможным наблюдение диссоциативной рекомбинации ионов He_2^+ в гелиевой плазме [131].

Рассмотренные модельные представления вместе с экспериментальными данными типа табл. VIII позволяют проанализировать физическую картину колебательной релаксации молекулярных ионов R_2^+ в смесях инертных газов R—В. Здесь можно рассмотреть следующие ситуации:

1. Атомы В обладают высокой поляризуемостью (например, Xe_2^+ в аргоне, криптоне). В этом случае V—Т-обмен может идти через образование промежуточного комплекса, т.е. константы скоростей могут иметь порядок величины $k_0 \approx 10^{-11} \text{ см}^3/\text{с}$.

2. В = Ne или He. Эти атомы обладают малой поляризуемостью, поэтому столкновения $\text{R}_2^+(\nu) + \text{Ne}$, $\text{R}_2^+(\nu) + \text{He}$ отвечает скорее модели Ландау—Теллера, чем образования промежуточного комплекса. Рассчитанные по этой модели с учетом поляризационного притяжения константы скоростей колебательной релаксации ионов Ne_2^+ в неоне и He_2^+ в гелии имеют порядок величины $10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$ [145], что совпадает с величиной k_0 для ионов O_2^+ в He (см. табл. VIII).

В плазме высокой степени ионизации помимо рассмотренных процессов определенную роль могут играть неупругие столкновения колебательно-возбужденных молекулярных ионов с электронами:



Результаты расчетов [114, 132] и эксперимента [52] показывают, что для переходов $\nu = 1 \rightarrow \nu = 0$, вызванных взаимодействием ионов с тепловыми электронами, по порядку величины $k_e \approx 10^{-7} - 10^{-8} \text{ см}^3/\text{с}$. Если учесть, что при увеличении ν вероятность релаксации возрастает, а диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов инертных газов падает (см. ниже), то становится очевидной важная роль столкновений (21) в кинетике колебательно-возбужденных ионов. В плазме тяжелых инертных газов процесс (21) может конкурировать с релаксацией при столкновениях с атомами при степени ионизации $n_e/[\text{R}] \geq 10^{-5}$.

8.2. Рекомбинация колебательно-возбужденных ионов. Учитывая физическую природу механизма диссоциативной рекомбинации можно ожидать проявления различных зависимостей вероятности рекомбинации от колебательного состояния иона. Рассмотрим различные возможные ситуации. Сравнительно просто задача решается для рекомбинации по какому-либо одному каналу с образованием возбужденных атомов в конкретных состояниях R_i^* , если речь идет о пороговом механизме. Будем предполагать, что распределение населенностей $[\text{R}_2^+(\nu)]$ описывается температурой T_ν : $[\text{R}_2^+(\nu)] = [\text{R}_2^+(0)] \cdot \exp(-\bar{h}\omega / kT_\nu)$. Тогда, используя формулу (6) для парциальных коэффициентов рекомбинации имеем:

$$\alpha_i(T_v, T_e) = \sum_{\nu} \exp\left(-\frac{\hbar\omega\nu}{kT_v} + \frac{\hbar\omega\nu}{kT_e}\right) \langle \Gamma_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_{0i}}{kT_e} - S_i\right) \rangle. \quad (22)$$

В типичном для слабоионизованной плазмы случае $T_v \ll T_e$ из (22) следует, что зависимости $\alpha_i(T_v)$ определяются главным образом бoльцмановскими факторами $\exp(-\hbar\omega\nu/kT_v)$, и, если $kT_v \ll \hbar\omega$, основной вклад в процесс дают несколько наиболее глубоких колебательных уровней иона. Напротив, в равновесной плазме ($T_v = T_e$) спад населенностей $[R_2^+(\nu)]$ компенсируется уменьшением энергетического зазора между термом $\varepsilon_i(r)(R_i^* + R)$ и уровнями ν , и поэтому изменение температуры частиц плазмы не меняет относительного вклада различных колебательных состояний молекулярного иона в поток рекомбинации по i -му каналу.

В случае с $\varepsilon_{0i} \approx \Gamma_i \approx kT_e$ или пересечения колебательных уровней термом $\varepsilon_i(r)$ формула Брейта—Вигнера неприменима. Здесь некоторую информацию дают модельные расчеты. Рассмотрим три типа пересечения термов R_2^+ и $R_2^* + R$, показанных на рис. 15. Численное решение задачи [60] на основе развитого в [6] многоканального приближения квантового дефекта дает следующие результаты. Увеличение температуры распределения T_v в случае рис. 15, а независимо от температуры электронов ведет к уменьшению скорости рекомбинации, в то время как для кривых рис. 15, б, в приводит к ее росту. Используем этот вывод для анализа наблюдений зависимостей $\alpha_{\Sigma}(T_v)$ коэффициентов рекомбинации молекулярных ионов инертных газов. В экспериментах [133 — 136] по исследованию диссоциативной рекомбинации в широком диапазоне изменения газовой температуры (методом ударных волн) обнаружена сильная зависимость величины α_{Σ} от температуры газа T_g : $\alpha_{\Sigma} \sim T_g^{-1.5}$ (при этом $T_e = T_g$). Единственной причиной тому является увеличение степени колебательного возбуждения молекулярных ионов с возрастанием T_g , поэтому результаты этих экспериментов однозначно показывают, что коэффициенты рекомбинации ионов инертных газов α_{Σ} имеют падающий характер зависимости $\alpha_{\Sigma}(T_v)$. Анализ экспериментов [137 — 139], выполненный в предположении V—T-равновесия, приводит к выводу о резком уменьшении коэффициентов α_0 с ростом ν : $\alpha_1 \approx 0,3\alpha_0$. Спектроскопический эксперимент дает близкий результат [52]. На этом основании можно предположить, что термы $\varepsilon_i(r)(R_i^* + R)$, соответствующие наиболее интенсивным каналам рекомбинации, группируются вблизи дна потенциальной ямы молекулярных ионов R_2^+ и по типу пересечения относятся к случаю рис. 15, а.

Заключая данный раздел следует подчеркнуть, что установленная зависимость коэффициентов рекомбинации α_{Σ} от степени колебательного возбуж-

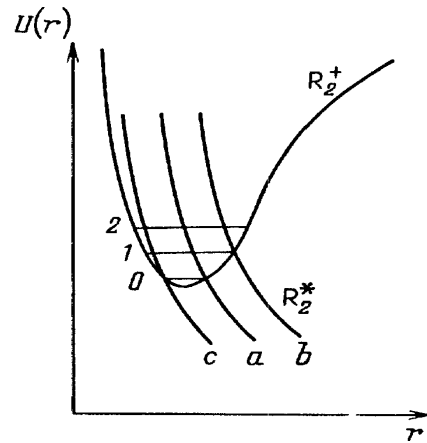


Рис. 15. Взаимное расположение термов R_2^+ , R_2^* отвечающие различным зависимостям коэффициента диссоциативной рекомбинации от колебательной температуры T_v

дения молекулярных ионов не имеет общего характера. Естественно, что для систем с высокой плотностью автоионизационных состояний коэффициенты α_{Σ} не должны испытывать сильную зависимость от колебательного состояния ионов. Этот факт установлен при исследовании диссоциативной рекомбинации ряда полиатомных ионов [140], а также N_2^+ [141]. С другой стороны, простейшие молекулярные ионы типа H_2^+ [7, 23, 142], He_2^+ [15, 16], H_3^+ [143, 144] могут эффективно рекомбинировать только из колебательно-возбужденных состояний.

9. Диссоциация молекулярных ионов

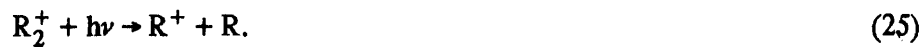
Для анализа роли молекулярных ионов в кинетике заряженных и возбужденных частиц плазмы необходимы сведения о ионном составе. Помимо рассмотренного механизма разрушения молекулярных ионов по каналу диссоциативной рекомбинации при определенных условиях в плазме идут и другие процессы, приводящие к уменьшению плотности молекулярных ионов. К таким процессам относятся процессы диссоциации при столкновениях молекулярных ионов с атомами



электронами



и фотонами



9.1. Диссоциация при столкновениях с атомами. Термодиссоциация гомоядерных молекулярных ионов (23) играет заметную роль в формировании свойств контрагированных разрядов [103], определяет ионный состав плазмы в условиях ударных волн, т.е. проявляется в объектах с повышенной температурой газа.

Таблица IX. Значения температуры, при которой плотности молекулярных и атомных ионов различных газов равны

lg[R]	He	Ne	Ar	Kr	Xe
16	1530	910	740	780	650
17	1740	1060	870	900	740
18	2100	1250	1010	1050	860
19	2630	1500	1230	1250	1010

Процесс термодиссоциации является обратным по отношению к конверсии атомных ионов при тройных столкновениях. Поэтому с помощью соотношения Саха можно вычислить равновесные плотности атомных и молекулярных ионов как функцию температуры газа.

Такие вычисления были проведены в [103], их результаты представлены в табл. IX. Эти данные указывают температуры T_g , выше которых термодиссоциация может быть основным механизмом разрушения молекулярных ионов. При $T_g \approx 5000$ К константа скорости диссоциации ионов, например Ne_2^+ имеет порядок величины 10^{-12} см³/с [146]. В такой плазме диссоциативная рекомбинация оказывается менее эффективным каналом ухода молекулярных ионов при степенях ионизации $n_e / [Ne] < 2 \cdot 10^{-5}$.

9.2. Диссоциация молекулярных ионов электронами в плазме. Диссоциативная рекомбинация является одним из двух возможных механизмов разрушения молекулярных ионов электронами. Результатом столкновения с электроном достаточно высокой энергии может быть диссоциация молекулярного иона (24). Данный процесс следует принимать во внимание при энергиях электронов, превышающих энергию связи молекулярного иона $D \approx 1$ эВ. Поэтому вопрос о конкуренции процессов диссоциации и диссоциативной рекомбинации актуален для таких объектов как газоразрядная плазма, активные среды эксимерных лазеров, электроионизационных лазеров на смесях инертных газов.

В реакции (24) не происходит нейтрализация зарядов, однако в ряде случаев диссоциация молекулярных ионов электронами может приводить к существенному изменению ионного состава и замедлению скорости объемных потерь, связанных с рекомбинацией молекулярных ионов.

В отличие от диссоциативной рекомбинации, широко исследованной как экспериментально, так и теоретически, процессу (24) уделено значительно меньше внимания. Для ионов H_2^+ в работах [147, 148] вычислены сечения диссоциации, оказавшиеся в хорошем согласии с измерениями в пучковых экспериментах [149, 150]. В [105] получены формулы для сечений диссоциации высоких колебательных состояний ионов BR^+ за счет непосредственного обмена энергии налетающего электрона с энергией относительно движения ядер. Задача о диссоциации гомоядерных молекулярных ионов инертных газов рассмотрена в [151]. Согласно этим расчетам в равновесных условиях и при $T_0 \approx 300K$ процесс (24) более вероятен, чем диссоциативный захват электрона при энергиях $\varepsilon \approx 4 - 5$ эВ для ионов Ne_2^+ , 3 — 4 эВ для Ar_2^+ , 2 — 3 эВ для Kr_2^+ и $\approx 1,5$ эВ для Xe_2^+ .

Единственное пока экспериментальное исследование диссоциации молекулярных ионов электронами плазмы выполнено в [152]. В этой работе поставлен несложный эксперимент, в котором с помощью рассмотренного выше метода релаксационного отклика излучения распадающейся плазмы на импульсный нагрев электронного газа измерена зависимость полной скорости $n_e(\alpha_\Sigma(T_e) + k_d(T_e))$ (k_d — константа скорости диссоциации) разрушения молекулярных ионов Xe_2^+ , обусловленного как диссоциативной рекомбинацией, так и диссоциацией при столкновениях Xe_2^+ с электронами. Результаты эксперимента [152] представлены на рис. 16 вместе с данными о величине $\alpha_\Sigma(T_e)$, полученными методом микроволнового нагрева электронов [14]. Видно, что константа $k_\Sigma = \alpha_\Sigma + k_d$ испытывает резкий рост при $T_e \geq 1$ эВ за счет "включения" механизма диссоциации при высоких температурах электронов. Пунктирные кривые на рис. 16 показывают построенную с помощью процедуры МНК аппроксимацию экспериментальных данных [152] суммой $k_\Sigma = \alpha_\Sigma(T_e) + k_d(T_e)$, в которой для нахождения аналитической зависимости $\alpha_\Sigma(T_e)$ использована формула Брейта—Вигнера (3) в приближении одного автоионизационного состояния, а константа диссоциации вычислена по данным [151] об энергетической зависимости сечения процесса. Из представленных на рис. 16 данных следует, что результаты измерений в области $T_e \approx 1$ эВ хорошо описываются расчетами (151). При этом основной вклад в процесс диссоциации вносят переходы между термами молекулярного иона $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$ и $1(1/2)_u \rightarrow \Pi(1/2)_g$ (рис. 17).

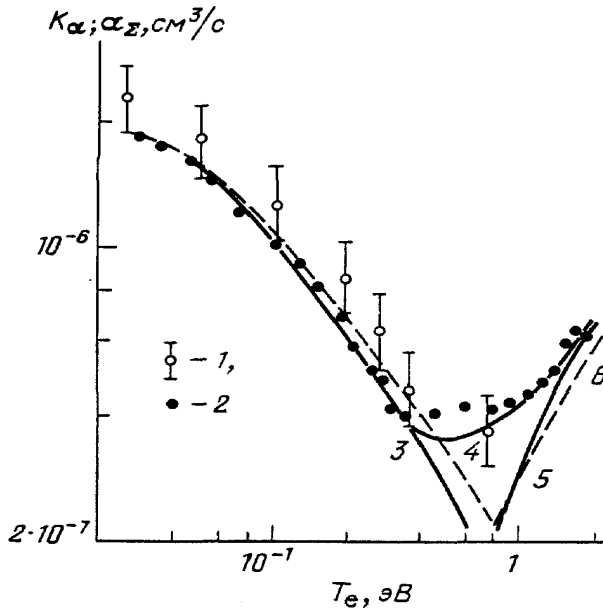


Рис.16. Константы скоростей разрушения молекулярных ионов Xe_2^+ электронами. 1 — $\alpha_\Sigma(T_e)$ по данным [14], 2 — $k_\Sigma(T_e)$ по измерениям [152]. 3,4 и 5, 6 — коэффициент рекомбинации $\alpha_\Sigma(T_e)$ и константа скорости диссоциации для рассчитанной (3, 5) и максвелловской (4, 6) функций распределения электронов по энергии

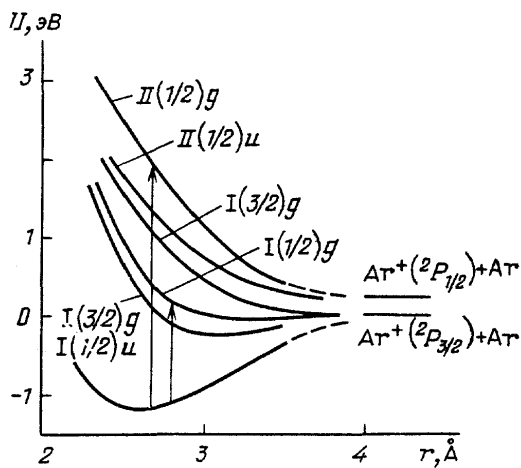


Рис. 17. Термы молекулярных ионов инертных газов на примере Ar_2^+

средах. Согласно (15) и с учетом процесса диссоциации для плотности молекулярных ионов имеем

$$[\text{R}_2^+]/[\text{R}^+] = \beta_{\text{R}}[\text{R}][\text{B}]/(\alpha_\Sigma + k_d)n_e.$$

Наилучшие параметры генерации достигнуты при использовании комбинированной (электроионизационной) накачки смеси Ar—Xe [44]. Типичные для этих систем напряженности электрического поля самостоятельного разряда составляют 1 — 3 Тд (соответствующие средние энергии электронов — несколько эВ [153]), а степень ионизации $n_e / [\text{Ar}] \approx 10^{-5}$. В такой плазме, как следует из представленных на рис. 16 данных, разрушение ионов Xe_2^+ обус-

Отметим, что в теоретическом отношении расчет сечений диссоциации ионов Xe_2^+ наиболее труден из-за необходимости учета сильного спин-орбитального взаимодействия. Поэтому согласие экспериментальных и рассчитанных по сечениям [151] величин $k_d(T_e)$ тем самым дает основание надеяться, что и в случае более легких инертных газов расчеты [151] могут быть использованы для оценок скоростей диссоциации молекулярных ионов электронами.

Оценим влияние диссоциации на ионный состав плазмы смесей инертных газов. При этом будем иметь ввиду случай $[\text{R}] \approx 10^{-2} [\text{B}]$, $[\text{B}] \approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$, представляющий интерес в плане анализа рекомбинационного заселения возбужденных уровней атомов в активных

ловлено их диссоциацией, (константа k_d на порядок величины превышает α_Σ), причем $[\text{Xe}_2^+]/[\text{Xe}^+] \ll 1$. В то же время в кинетических схемах активных сред, даже в наиболее подробных из них [45 — 47, 107], рассматривается единственный канал ухода молекулярных ионов — диссоциативная рекомбинация. Приведенная оценка показывает, что диссоциация молекулярных ионов электронами играет существенную роль в формировании ионного состава плазмы активных сред на смесях инертных газов и, следовательно, рекомбинационного потока заселения возбужденных уровней атомов.

9.3. Фотодиссоциация молекулярных ионов. Интерес к процессу фотодиссоциации (25) молекулярных ионов возник в связи с анализом потерь рабочего излучения в активных средах эксимерных лазеров [154 — 157]. Как и в случае диссоциации при столкновениях с электронами, эффективность процесса определяется вероятностями переходов $I(1/2)_u \rightarrow I(1/2)_g$, $II(1/2)_g$. Типичный вид зависимости сечения $\sigma(\lambda)$ фотодиссоциации от длины волны излучения показан на рис. 18. Видно, что для перехода $I(1/2)_u \rightarrow II(1/2)_g$ сечение может достигать величины $\sigma \approx 5 \cdot 10^{-17}$ см². Столь высокие вероятности фотоионизации приводят к тому, что даже при относительно невысоких мощностях лазерного излучения разрушается заметная доля

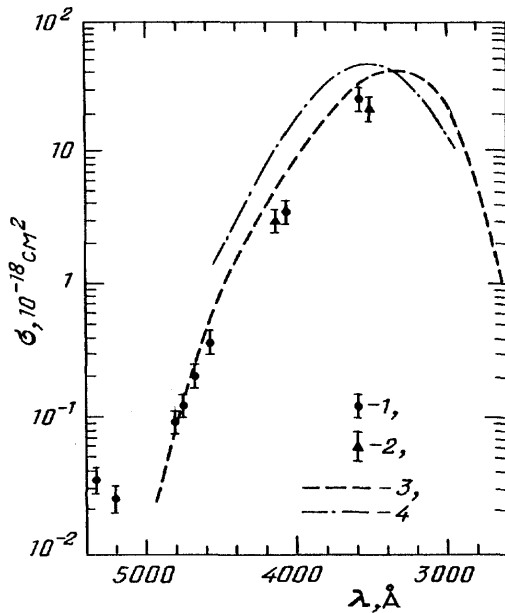


Рис. 18. Сечение фотодиссоциации молекулярных ионов Kr_2^+ . 1 — по данным [157], 2 — [156], 3 — [163], 4 — [155]

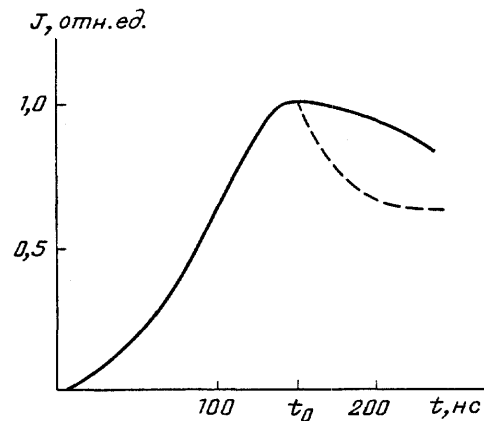


Рис. 19. Ход зависимости интенсивности линий 8280 Å атома Xe (переход 6p—6s) при облучении кюветы при $t > t_0$ импульсом N_2 лазера (пунктир) в эксперименте [158, 159]

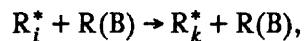
содержащихся в активной среде молекулярных ионов. Рис. 19 демонстрирует эффект фотодиссоциации при облучении кюветы с ионизованным ксеноном излучением XeF или N_2 лазера ($\lambda \approx 3500$ Å, мощность ≈ 10 МВт/см²) [158, 159].

Спектр фотодиссоциации определяется как расположением термов молекулярного иона, так и распределением населенностей по колебательным уровням. В ряде работ, например, [66, 157] это использовано для анализа характера колебательного распределения молекулярных ионов. Таким образом, использование явления фотодиссоциации в диагностических целях существенно расширяет возможности спектроскопического исследования плазмы с молекулярными ионами.

Рассмотренный набор альтернативных диссоциативной рекомбинации реакций вместе с их количественными характеристиками дает достаточно полное представление о механизмах разрушения молекулярных ионов и позволяет указать основные процессы, определяющие их кинетику в тех или иных конкретных условиях.

10. Использование диссоциативного механизма заселения возбужденных уровней атомов для исследования столкновительных процессов в слабоионизованной плазме

Как следует из материала предыдущих разделов, распределение потока диссоциативной рекомбинации $F_i / F_\Sigma = \sum_v \alpha_{vi} g_v / \alpha_\Sigma$ по возбужденным уровням атомов зависит только от степени колебательного возбуждения молекулярных ионов. В слабоионизованном газе это распределение стабилизируется при формировании близкого к равновесному распределения населенностей $[R_2^+(v)]$ по уровням v за счет V—T-обмена при столкновениях молекулярных ионов с атомами. В инертных газах с высокой скоростью колебательной релаксации (константы k_0 порядка 10^{-11} см³/с) V—T-равновесие достигается при давлениях доли — единицы торр [66]. Повышение давления газа (или смеси газов) за пределы указанной величины ведет к преобладанию молекулярных ионов в ионном составе плазмы и возрастанию абсолютной величины связанного с ними рекомбинационного потока, "забивающего" все иные процессы образования возбужденных атомов. Тем самым молекулярные ионы формируют независимый от плотности нейтральных частиц интенсивный рекомбинационный поток с заданным его распределением по возбужденным уровням атомов. Это уникальное свойство диссоциативного механизма может быть использовано для исследования малоизученных процессов "перемешивания" возбужденных уровней при атом-атомных столкновениях:



поскольку изменение относительных населенностей атомов $[R_i^*]/[R_k^*]$ при увеличении плотностей нейтральных частиц обусловлено только этими процессами. Постановка экспериментов [53, 57, 79] по наблюдению деформации распределения населенностей по возбужденным уровням атомов в смесях He—Ne, He—Ar, He—Xe в контролируемом диссоциативной рекомбинацией послесвечении позволила обнаружить интересные эффекты, вызванные столкновительными процессами и играющие важную роль в кинетике возбужденных атомов в плазме с молекулярными ионами. Некоторые результаты экспериментов демонстрируют рис. 20, 21. Экспериментальные данные удобно представить в виде отношений суммарных потоков квантов $\Phi_\Sigma^{nl} / \Phi_\Sigma^{n'l'}$ в переходах с уровней различных конфигураций $n1$. Такой подход позволяет проанализировать роль межмультиплетных переходов, поскольку внутримульт-

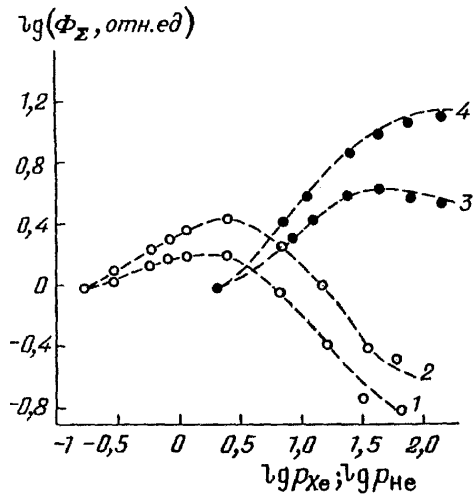


Рис. 20. Зависимость отношения потоков квантов, излучаемых 6р' (1,3) и 7р (2, 4) уровнями к потоку квантов в 6р—6s-переходах атома ксенона от давления гелия и ксенона

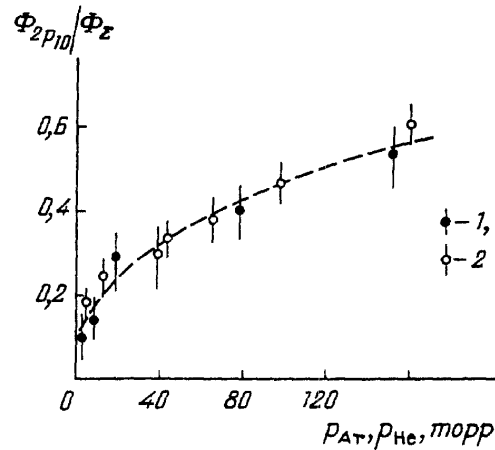


Рис. 21. Зависимость отношения потоков квантов, излучаемых с уровней 2p₁₀ атомов Хе (1) и Аг (2) к потоку квантов в (n + 1)p—(n + 1)s - переходах указанных атомов, от давления буферного газа в распадающейся плазме смесей Хе – Аг, Аг – Хе

типлетное "перемешивание" на отношениях суммарных потоков квантов не сказывается. Рассмотрим прежде всего влияние плотности $[Xe]$ на населенности $[Xe_i^*]$. Константы скоростей столкновительных переходов $Xe_i^* \rightarrow Xe_k^*$ известны [160 — 162], поэтому результаты такого эксперимента могут быть использованы для проверки работоспособности рассматриваемого подхода. Из представленных на рис. 20 данных видно, что при $p_{Xe} > 1$ торр наблюдается резкий (почти на порядок величины) спад отношения $\Phi_{\Sigma}^{7p} / \Phi_{\Sigma}^{6p} ([Xe])$ от плотности $[Xe]$ и следует из сравнения данных [160 — 162] о константах скоростей столкновительного тушения уровней 7р- и 6р-конфигураций.

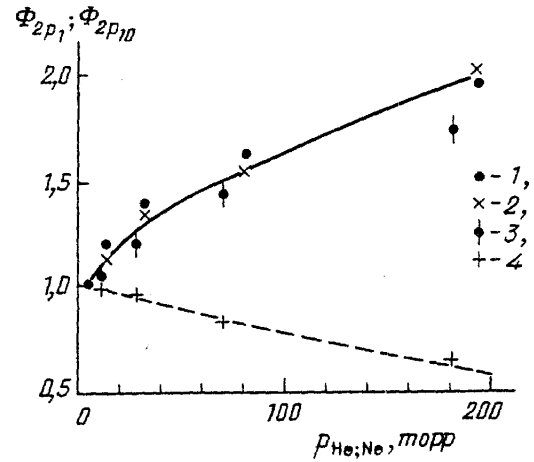
При $p_{Xe} < 1$ торр столкновительные процессы в системе 7р- и 6р-уровней не заметны на фоне радиационных переходов. В условиях диссоциативного заселения наблюдаемый в эксперименте рис. 20 рост отношения $\Phi_{\Sigma}^{7p} / \Phi_{\Sigma}^{6p}$ может быть связан лишь с уменьшением степени колебательного возбуждения ионов Xe_2^+ и сопутствующим ему изменением относительных потоков рекомбинации $F_{\Sigma}^{7p} / F_{\Sigma}^{6p}$. Исходя из этой гипотезы и используя данные рис. 20 в области давления $p_{Xe} < 1$ торр можно получить следующую оценку константы скорости колебательной релаксации ионов Xe_2^+ в ксеноне [57]: $k_v \approx 3 \cdot 10^{-11}$ см³/с, что согласуется с представлениями о скоростях V—T-обмена тяжелых молекулярных ионов в собственном газе. Особый интерес представляют данные рис. 20 о зависимости отношения $\Phi_{\Sigma}^{7p} / \Phi_{\Sigma}^{6p}$ от плотности атомов гелия, поскольку сведения о неупругих столкновениях Xe^* и Хе отсутствуют. Анализ [57] представленных на рис. 20 данных дает следующую оценку констант скоростей столкновительного тушения блоков уровней 7р и 6р атома ксенона гелием за счет межмультиплетных (для 6р-уровней 6р—6s)

переходов: $k_{7p} \approx 5 \cdot 10^{-12}$, $k_{6p} \approx 2 \cdot 10^{-10}$ см³/с. Это указывает на большую роль неупругих столкновений в формировании населенностей Хе(6p) в плазме смеси Не—Хе с высокой плотностью гелия. Поскольку смесь Не—Хе используется в качестве активной среды рекомбинационных лазеров, можно заключить, что в типичных для этих сред условиях (давление гелия атмосфера и выше) времена жизни 6p-уровней атома ксенона, являющихся нижними лазерными уровнями для переходов 5d—6p, оказываются порядка 10^{-10} с и их опустошение обусловлено исключительно столкновительным тушением.

Любопытный результат подобного исследования в смесях Не—Аг, Аг—Хе демонстрирует рис. 21, показывающий, что при давлении буферного газа $p_B \geq 200$ торр более 60% всего потока квантов, излучаемого распадающейся плазмой, приходится на переходы с уровней $2p_{10}$ атомов аргона и ксенона, причем в линиях 9123 \AA Аг и 9800 \AA Хе (переходы $2p_{10} \rightarrow 1s_5$) переносится половина этого потока. Эти наблюдения показывают возможность использования селективного характера диссоциативного механизма рекомбинации молекулярных ионов в комбинации с внутримultipлетным столкновительным "перемешиванием" возбужденных уровней для создания сред с чрезвычайно высокой концентрацией излучения в одном спектральном переходе.

Рассмотрим кратко ситуацию в Не—Не-плазме. Эта смесь с добавками легкоионизируемого газа используется в качестве активной среды рекомбинационных пеннинговских лазеров на $3p—3s$ переходах атома неона. Наилучшие параметры генерации получены на переходе $2p_1—1s_2$, $\lambda = 5852 \text{ \AA}$. Исследование кинетики возбужденных атомов неона в рекомбинационно-неравновесной Не—Не плазме обнаруживает рост относительной интенсивности линии 5852 \AA при увеличении давления гелия [164, 165]. Авторы объясняют это увеличением селективности заселения уровня $2p_1$, при диссоциативной рекомбинации в Не—Не плазме, что, как следует из рассмотренного материала, требует либо обращения к кинетике населенностей колебательных уровней иона Ne_2^+ , либо привлечения процесса диссоциативной рекомбинации гетероядерного иона $HeNe^+$ и связанного с ним заселения уровня $2p_1$. Однако объяснение эффекта может быть найдено в другой плоскости, а именно, в сравнительном анализе вероятностей столкновительного тушения $2p^53p$ -уровней атома неона неона и гелием. Литературных данных о тушении уровня атома неона $Ne(2p_1)$ гелием нет, а результаты исследования кинетики атомов $Ne(2p_1)$ в неоновой плазме расходятся более чем на порядок величины. Так, в работах [166 — 169] даны следующие константы скоростей: $(0,71 \pm 0,13) \cdot 10^{-11}$, $(1,6 \pm 2) \cdot 10^{-11}$, $(2 \pm 3) \cdot 10^{-10}$ и менее $1,5 \cdot 10^{-12}$ см³/с. Поэтому обратимся к результатам эксперимента [53] по исследованию распределения населенностей возбужденных уровней атома неона в распадающейся Не—Не плазме в условиях доминирования диссоциативной рекомбинации ионов Ne_2^+ . Данные о зависимостях относительных потоков квантов, излучаемых уровнями $2p_1$ и $2p_{10}$ атома неона, от давления гелия и неона представлены на рис. 22. Из этих данных следует, что тушение уровня $2p_1$ гелием значительно менее эффективно, чем группы остальных уровней конфигурации $2p^53p$. Этот вывод находится в соответствии с расчетами [170]

Рис. 22. Зависимости потоков квантов с уровней $2p_1$ (2,4) и $2p_{10}$ (1,3) атома неона, отнесенных к полному потоку в $1s-2p$ переходах, от давления гелия и неона, $p_{Ne} = 2$ (1, 2), $p_{He} = 2$ (3, 4) торр



потенциалов взаимодействия $Ne^*(3p) + He$. По данным рис. 22 можно оценить эффективную константу тушения блока уровней $2p_2-2p_9$ гелием за счет межмультиплетных переходов: $k \approx 10^{-11}$ см³/с. Следует подчеркнуть, что показанное на рис. 22 изменение относительных населенностей рассматриваемых уровней обусловлено только процессами столкновительного "перемешивания" возбужденных уровней, поскольку эти изменения имеют место при давлениях газа, значительно превышающих необходимые для установления V—T равновесия величины.

Заметим, что в He—Ne плазме, как и в смесях He—Ar, Ar—Xe, проявляется эффект столкновительного "подзаселения" нижнего в системе $2p^53p$ уровня $2p_{10}$ за счет внутримultiплетного "перемешивания" буферным газом. При этом в условиях достаточно высокого давления гелия $p_{He} \geq 200$ торр более 30% излучаемого распадающейся плазмой потока квантов сосредоточено в линии 7032 \AA ($2p_{10}-1s_5$).

11. Заключение

Исследования последних лет существенно расширили представления о диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов с электронами как о многоканальном процессе. Данные о распределении потока рекомбинации по выходным каналам процесса, полученные в широком диапазоне изменения температуры электронного газа, позволяют решить важную в практическом отношении задачу построения поуровневой кинетики возбужденных атомов в плазме с молекулярными ионами. Эти данные вместе с результатами исследования конкуренции диссоциативной рекомбинации с альтернативными механизмами нейтрализации заряженных частиц и образования возбужденных атомов дают возможность сделать следующий принципиальный шаг: перейти от исследования диссоциативной рекомбинации как элементарного процесса в плазме к анализу достаточно сложных плазменных систем. Заметные сдвиги наметились и в понимании механизмов релаксации населенностей колебательных уровней молекулярных ионов, которые являются связующим звеном в цепочке процессов образования и разрушения молекулярных ионов в плазме, проясняется роль гетероядерных молекулярных ионов инертных газов в фор-

мировании оптических свойств рекомбинационно-неравновесной плазмы. В целом все это позволяет надеяться на прогресс в создании адекватных кинетических моделей плазмы инертных газов и их смесей.

ПРИМЕЧАНИЕ

⁽¹⁾Под высоковозбужденными здесь подразумеваются уровни i атомов R_i^* , расположенные выше основного колебательного уровня соответствующего молекулярного иона R_2^* .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] *Bardsley Y.N., Biondi M.A.*//Advances in Atomic and Molecular Physics/Eds. D.R. Bates, I. Isterman. — New York: Academic Press, 1970. — V. 6. P. 1.
2. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.*//УФН. 1982. Т. 136. С. 25.
3. *Massey H.S.W.*// Applied Atomic Collision Physics/Eds. H.S.W. Massey. E.W. McDaniel, B. Bederson. — New York: Academic Press, 1982. — V. 1. P. 21.
4. *Губерман С.Л.* Физика ион-ионных и электрон-ионных столкновений/Под ред. Ф. Бруйара, Дж. Мак-Гоуэна. — М.: Мир, 1986. — С. 110.
5. *Lee C.M.*//Phys. Rev. Ser. A. 1977. V. 16. P. 109.
6. *Giusti A.*//J. Phys. Ser. B. 1980. V. 13. P. 3867.
7. *Nielsen S.E., Berry R.S.*//Phys. Rev. Ser. A. 1971. V. 4. P. 865.
8. *Hickman A.P.*//J. Phys. Ser. B. 1987. V. 20. P. 2091.
9. *Cohen J.S.*//Phys. Rev. Ser. A. 1976. V. 13. P. 99.
10. *Deloche R. et al.*//Ibidem. P. 1140.
- [11] *Frommhold L., Biondi M.A., Mehr F.J.*//Phys. Rev. 1968. V. 165. P. 44.
12. *Shiu Y.J., Biondi M.A.*//Phys. Rev. Ser. A. 1978. V. 17. P. 868.
13. *Shiu Y.J., Biondi M.A.*//Ibidem. 1977. V. 5. P. 1817.
14. *Shiu Y.J., Biondi M.A., Sipler D.P.*//Ibidem. V. 15. P. 494.
15. *Mulliken R.S.*//Phys. Rev. Ser. A. 1964. V. 136A. P. 962.
16. *O'Malley T.F.*//J. Chem. Phys. 1969. V. 51. P. 330.
17. *Cohen J.S.*//Phys. Rev. Ser. A. 1976. V. 13. P. 86.
18. *Иванов В.А.*//Химия плазмы. Под ред. Б.М. Смирнова. — М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 13. — С. 74.
19. *Walls C.S., Dunn G.H.*//J. Geophys. Res. 1974. V. 79. P. 1911.
20. *Volger M.K., Dunn G.H.*//Phys. Rev. Ser. A. 1975. V. 11. P. 1983.
- [21] *Phaneuf R.A., Grandall D.H., Dunn G.H.*//Ibidem. P. 528.
22. *Auerbach D. et al.*//J. Phys. Ser. B. 1977. V. 10. P. 3797.
23. *Hus H. et al.*//Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 1006.
24. *Hus H. et al.*//Phys. Rev. Ser. A. 1988. V. 38. P. 658.
25. *Biondi M.A., Brown S.C.*//Phys. Rev. 1949. V. 75. P. 1700.
26. *Goldstein L., Anderson J.M., Clark G.L.*//Ibidem. 1953. V. 90. P. 151.
27. *Goldstein L., Andersen J.M., Clark G.L.*//Ibidem. 1953. V. 90. P. 486.
28. *Richardson J.H.*//Ibidem. 1952. V. 88. P. 895.
29. *Елецкий А.В., Смирнов Б.М.* Газовые лазеры. — М.: Атомиздат, 1971.
30. *Bridges W.B., Chester A.N.*//Appl. Opt. 1965. V. 4. P. 573.
- [31] *Бункин Ф.В. и др.*//КЭ. 1985. Т. 12. С. 245.
32. *Басов Г.Н. и др.*//Письма ЖЭТФ. 1985. Т. 41. С. 156.
33. *Sauler G.F., Gerber R.A., Oskam H.J.*//Physica. 1966. V. 32. P. 1921.
34. *Gerber R.A., Sauter G.F., Oskam H.J.*//Ibidem. P. 2173.
35. *Veatch G.E., Oskam H.J.*//Phys. Rev. 1970. V. 2. P. 1422.
36. *Veatch G.E., Oskam H.J.*//Ibidem. V. 1. P. 1498.
37. *Vilots A.P., Oskam H.J.*//Phys. Rev. Ser. A. 1973. V. 8. P. 3211.
38. *Егоров В.С., Пастор А.А.*//Спектроскопия газоразрядной плазмы. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1976. — С. 80.
39. *Ivanov V.A., Penkin N.P., Skoblo Ju.E.*//XV ICPIG. — Minsk, 1981. — P. 413.
40. *Иванов В.А., Скобло Ю.Э.*//ЖТФ. 1981. Т. 51. С. 1386.
- [41] *Иванов В.А., Макасюк И.В.*//Изв. вузов. Сер. "Физика". 1988. № 10. С. 43.
42. *Ivanov V.A., Makasjuk I.V.*//Proc. of the 10th European Sectional Conference on Atomic and Molecular Physics of Ionised Gases. — Orleans, 1990. — P. 229.
43. *Иванов В.А., Макасюк И.В., Приходько А.С.*//Опт. и спектр. 1991. Т. 70. С. 742.
44. *Басов Г.Г., Данильчев В.А., Холин И.В.*//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. С. 779.
45. *Держиев В.И. и др.*//Тр. ИОФАН. 1989. Т. 21. С. 139.
46. *Клоповский К.С. и др.*//КЭ. 1989. Т. 16. С. 205.
47. *Камруков А.С. и др.*//Ibidem. С. 1333.
48. *Иванов В.А., Приходько А.С.*//ЖТФ. 1986. Т. 56. С. 2010.

49. Герасимов Г.Н., Малешин М.Н., Петров С.Я.//От. и спектр. 1985. Т. 59. С. 930.
50. Иванов В.А., Сухомлинов В.С.//Ibidem. 1983. Т. 54. С. 219.
- [51] Иванов В.А., Сухомлинов В.С.//ЖТФ. 1982. Т. 52. С. 1313.
52. Иванов В.А., Сухомлинов В.С.//ЖТФ. 1983. Т. 53. С. 843.
53. Иванов В.А.//Опт. и спектр. 1991. Т. 70. С. 967.
54. Malinovsky L., Lukas P.//[42]. — P. 110.
55. Иванов В.А., Макасюк И.В.//Ж. прикл. спектр. 1988. Т. 49. С. 407.
56. Иванов В.А.//Опт. и спектр. 1987. Т. 63. С. 490.
57. Иванов В.А.//Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 1454.
58. Du Bois R.D., Jeffrey J.B., Dunn G.H.//Phys. Rev. Ser. A. 1978. V. 17. P. 1314.
59. Barbel A. et al.//J. Phys. Ser. B. 1975. V. 8. P. 1785.
60. Guberman S.L.//AIAA Pap. 1985. No. 1037. P. 7.
- [61] Huang C.M., Biondi M.A., Johnsen R.//Phys. Rev. Ser. A. 1976. V. 14. P. 984.
62. Иванов В.А., Сухомлинов В.С.//ЖТФ. 1983. Т. 53. С. 1939.
63. Иванов В.А., Макасюк И.В., Приходько А.С.//Тр. XX Всесоюзного съезда по спектроскопии. — Киев, 1988. — Т. 1. С. 115.
64. Иванов В.А.//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 805.
65. Иванов В.А., Приходько А.С.//Хим. физика. 1990. Т. 9. С. 1480.
66. Rose T.L.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 4542.
67. Карачевцев Г.В.//Хим. физика. 1986. Т. 5. С. 75.
68. Карачевцев Г.В., Тальрозе В.Л.//Химия плазмы/Под ред. Б.М. Смирнова. — М.: Энергоатомиздат. 1987. — Вып. 14. С. 255.
69. Ivanov V.A., Makasjuk I.V., Prikhodjko A.S.//[42]. — P. 90.
70. Ivanov V.A.//Proc of the XVIIth Intern. Conference on Physics of Electron and Atom Collisions. - Brisbane, Australia, 1991. — P. 312.
- [71] Aldrovandi S.M.V., Pequinet D.//Astronom. and Astrophys. 1973. V. 25. P. 137.
72. Connor T.R., Biondi M.A.//Phys. Rev. Ser. A. 1965. V. 140. P. 778.
73. Steenhuysen L., van Shaik N., Verspaget F.//Proc. of the XIII ICPIG. — Berlin, 1977. — P. 39.
74. Malinovsky L., Lukas P., Hono C.J.//Czechosl. J. Phys. Ser. B. 1986. V. 36. P. 1035.
75. Malinovsky L. et al.//Ibidem. 1990. V. 40. P. 191.
76. Иванов В.А., Сухомлинов В.С.//ЖТФ. 1984. Т. 54. С. 1903.
77. Герасимов Г.Н., Петров С.Я., Сабирова И.Л.//Опт. и спектр. 1977. Т. 42. С. 1035.
78. Dienise S., Labat J.M.//J. de Phys. 1979. Т. 40. С. 47.
79. Иванов В.А.//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 1217.
80. Герасимов Г.Н., Петров С.Я., Сабирова И.Л.//Ibidem 1978. Т. 44. С. 659.
- [81] Герасимов Г.Н., Сабирова И.Л.//Ibidem 1985. Т. 58. С. 1000.
82. McCown A. W., Ediger M.N., Eden J.G.//Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 29. P. 2611.
83. Герасимов Г.Н., Малешин М.Н.//Опт. и спектр. 1981. Т. 50. С. 1193.
84. Aumar M., Coulomb H.//At. Data and Nucl. Data Tables. 1978. V. 21. P. 537.
85. Иванов В.А., Пенкин Н.П.//Ж. прикл. спектр. 1984. Т. 40. С. 5.
86. Батырбеков Э.Г. и др.//Опт. и спектр. 1987. Т. 62. С. 212.
87. Laigle C., Collier F.//J. Phys. Ser. B. 1983. V. 16. P. 687.
88. Chen C.L.//Phys. Rev. 1963. V. 131. P. 2550.
89. Munson M.S.B., Franklin J.L., Field F.H.//J. Phys. Chem. 1963. V. 67. P. 1542.
90. Maier W.B.//J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 4615.
- [91] Bohme D.K. et al.//Ibidem. 1970. V. 52. P. 5004.
92. Oskam H.J., Mittelstadt V.R.//Phys. Rev. 1963. V. 132. P. 1433.
93. Johnsen R., Macdonald J., Biondi M.A.//J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 2991.
94. Jongelins H.M., van Koe Veringe J.L., Oskam H.J.//Physica. 1959. V. 25. P. 406.
95. Milet P. et al.//L Phys. Ser. B. 1981. V. 14. P. 453.
96. Milet P. et al.//Ibidem. 1983. V. 16. P. 1383.
97. Jones J.D.C. et al.//Ibidem. 1980. V. 13. P. 3247.
98. Jones J.D.C., Lister D.G., Twiddy N.D.//Chem. Phys. Lett. 1980. V. 70. P. 575.
99. Adams N.D., Smith D.//J. Phys. Ser. B. 1976. V. 9. P. 1439.
100. Иванов В.А.//Хим. физика. 1989. Т. 8. С. 917.
- [101] Wiese N.P., Mittmann H.U.//Zs. Naturforsch. 1973. Bd. 28a. S. 714.
102. Hausatann D., Morgner H.//Mol. Phys. 1985. V. 54. P. 1085.
103. Елецкий А.В.//Химия плазмы/Под ред. Б.М. Смирнова. — М.: Энергоиздат, 1982. Вып. 9. С. 151.
104. Иванов В.А., Скобло Ю.Э.//8-я Всесоюзная конференция по физике низкотемпературной плазмы. — Минск, 1991. — Т. 1. С. 33.
105. Лебедев В.С., Марченко В.С.//Тр. ФИАН. 1984. Т. 145. С. 79.
106. Иванов В.А., Макасюк И.В., Приходько А.С.//[104]. — Т. 1. С. 31.
107. Lawton S.A. et al.//J. Appl. Phys. 1979. V. 50. P. 1889.
108. Tanaka Y., Yoshino K., Freeman D.E.//J. Chem. Phys. 1975. V. 62. P. 4484.
109. Басов Р.Г. и др.//КЭ. 1985. Т. 12. С. 2213.
110. Яковленко С.И.//ФИЗ. плазмы. 1975. Т. 1. С. 901.

- [111] Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика неравновесной низкотемпературной плазмы. — М.: Наука, 1982.
112. Иванов В.А., Макасюк И.В., Приходько А.С.//Опт. и спектр. 1991. Т. 70. С. 895.
113. Смирнов Б.М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. — М.: Атомиздат, 1968.
114. Егоров В.С., Обьедков В.Д.//Опт. и спектр. 1969. Т. 27. С. 221.
115. Карачевцев В.Г.//Химия выс. энергий. 1970. Т. 4. С. 387.
116. Katanaw D.H., Welsh J.A.//Chem. Phys. Lett. 1984. V. 106. P. 74.
117. Bohringer H. et al.//J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 4207.
118. Тальрозе В.Д.//Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1960. Т. 24. С. 1001.
119. Фирсов О.Б.//ЖЭТФ. 1962. Т. 42. С. 1307.
120. Никитин Е.Е.//Теор. и exper. химия. 1965. Т. 1. С. 428.
- [121] Lin H.M. et al.//J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 5442.
122. Hottermann D.L., Lee E.K.C.//Ibidem. 1982. V. 77. P. 5327.
123. Никитин Е.Е.//Кинет. и катализ. 1983. Т. 6. С. 377.
124. Kemper P.R., Bowers M.T.//J. Chem. Phys. 1984. V. 81. P. 2634.
125. Dobler W. et al.//Ibidem. 1983. V. 79. P. 1543.
126. Смирнов Б.М. Комплексные ионы. — М.: Наука, 1983.
127. Lowell P. et al.//J. Chem. Phys. 1974. V. 60. P. 2840.
128. Vinogradov P.S. et al.//Ann. Geophys. 1972. V. 28. P. 859.
129. Ferguson E.E.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 731.
130. Cho Y.S.; Ernie D.W., Oskam H.J.//Phys. Rev. Ser. A. 1984. V. 30. P. 1760.
- [131] Иванов В.А., Скобло Ю.Э.//Опт. и спектр. 1988. Т. 65. С. 750.
132. Robb W.R., Collins L.A.//Phys. Rev. Ser. A. 1980. V. 22. P. 2474.
133. Cunningham A.J., Hobson R.M.//Phys. Rev. 1969. V. 185. P. 98.
134. Fox J.N., Hobson R.M.//Phys. Rev. Lett. 1966. V. 17. P. 161.
135. Mikus O.//J. Phys. Ser. D. 1978. V. 11. P. L39.
136. Jiang L. et al.//Ibidem. 1989. V. 22. P. 3047.
137. O'Malley T.F.//Phys. Rev. 1969. V. 185. P. 101.
138. O'Malley T.F., Cunningham A.J., Hobson R.M.//J. Phys. Ser. B. 1972. V. 5. P. 2126.
139. O'Malley T.E., Cunningham A.J., Hobson R.M.//Ibidem. 1981. V. 14. P. 773.
140. Ogram G.L., Chang J.S., Hobson R.M.//Phys. Rev. Ser. A. 1980. V. 21. P. 982.
- [141] Zipf E.C.//Bull. Am. Phys. Soc. 1979. V. 22. P. 129.
142. Nakashima A., Takagi N., Nakamura H.//J. Chem. Phys. 1987. V. 86. P. 726.
143. McConnel J.C.//J. Geophys. Res. 1987. V. 92. P. 8570.
144. Adams N.G., Smith D.//Chem. Phys. Lett. 1988. V. 144. P. 11.
145. Иванов В.А., Сухомлинов В.С.//Хим. физика. 1984. Т. 3. С. 1046.
146. Diets J.W., De Hoog F.L., Schram D.C.//J. Appl. Phys. 1980. V. 51. P. 5708.
147. Ivash E.V.//Phys. Rev. 1958. V. 112. P. 155.
148. Peek J.M.//Ibidem. 1967. V. 154. P. 52.
149. Dunn G.N., Zulf V.//Phys. Rev. 1967. V. 154. P. 40.
150. Mathur D., Hasted J.B., Khau S.D.//J. Phys. Ser. B. 1979. V. 12. P. 2043.
- [151] Марченко А.С.//ЖЭТФ. 1983. Т. 85. С. 500.
152. Иванов В.А., Приходько А.С.//ЖЭТФ. 1991. Т. 100. С. 825.
153. Александров Н.Л., Кончаков А.М., Сон Э.Б.//ЖТФ. 1980. Т. 50. С. 481.
154. Miller T.M. et al.//Phys. Rev. Ser. A. 1976. V. 13. P. 2171.
155. Wodt W.R., Catwright B.C., Cohen J.S.//Appl. Phys. Lett. 1977. V. 31. P. 677.
156. Vanderhoff J.A.//J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 3308.
157. Lee L.C., Smith G.P.//Phys. Rev. Ser. A. 1979. V. 19. P. 2329.
158. McCown A.W. et al.//Ibidem. 1983. V. 28. P. 1440.
159. McCown A.W., Ediger M.N., Eden J.G.//Ibidem. P. 3365.
160. Alien L., Jones D.G.; Shofield D.//J. Opt. Soc. Am. 1969. V. 59. P. 842.
- [161] Ku J.K., Inone G., Setser D.W.//J. Chem. Phys. 1984. V. 82. P. 5760.
162. Ku J.K., Setser D.W.//Ibidem. 1986. V. 84. P. 4304.
163. Abouaf R. et al.//Ibidem. 1978. V. 68. P. 2406.
164. Александров А.Ю. и др.//ДАН СССР. 1985. Т. 284. С. 851.
165. Батырбеков Г.А., Батырбеков Э.Г., Глеужанов А.Б.//Всесоюзное совещание "Инверсная населенность генерация на переходах в атомах и молекулах". — Томск: Изд-во ТГУ, 1986. — С 8
166. Fujimoto T., Goto C., Fukuda K.//J. Phys. Soc. Japan. 1984. V. 53. P. 574.
167. Monteil A. et al.//J. Quantit. Spectr. and Rad. Transfer. 1977. V. 18. P. 573.
168. Sennet W.R., Kindemann P.J.//Phys. Rev. 1966. V. 149. P. 38.
169. Борисов В.Б., Егоров В.С., Пастор А.А. //Элементарные процессы при столкновениях атомных и молекулярных частиц. — Чебоксары, 1987.
170. Девдариани А.З., Загребин А.Л.//Хим. физика. 1985. Т. 4. С. 739.
171. Jones J.D.C., Lister D.G., Twiddy N.D.//Chem. Phys. Lett. 1980. V. 70. P. 575.