УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПРОЦЕССЫ ИОНИЗАЦИИ И ТУШЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

Н.Б. Колоколов, А.Б. Благоев

(Санкт-Петербургский университет, Софийский университет)

(Статья поступила 23.09.92 г., после доработки 25.11.92 г.)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение (55).

- 1. Процессы образования быстрых электронов и методы их исследования (56).
- Функция распределения электронов по энергиям в плазме и метод плазменной электронной спектроскопии (57).
- Экспериментальные методы исследования (59). 3.1. Измерение функции распределения электронов по энергиям. 3.2. Определение температуры и концентрации электронов, концентрации возбужденных атомов.
- Исследование взаимодействия между возбужденными атомами инертных газов (61). 4.1. Определение констант скоростей реакций хемоионизации. 4.2. Электронные спектры процессов хемоионизации.
- Пеннинговская ионизация атомов и молекул метастабильными атомами гелия (66) .5.1. Ионизация атомов тяжелых инертных газов. 5.2. Ионизация молекулы окиси углерода. 5.3. Ионизация молекулы азота.
- Тушение электронами возбужденных атомов инертных газов и ртути (71). 6.1. Гелий. 6.2. Неон и аргон. 6.3. Криптон и ксенон. 6.4. Ртуть.
- Влияние процессов с образованием быстрых электронов на свойства плазмы (74).

Заключение (75).

Список литературы (76).

Введение. Возбужденные и прежде всего метастабильные состояния атомов и молекул играют важную роль в низкотемпературной плазме. Действительно, концентрации возбужденных частиц в плазме на порядок величины и более могут превосходить концентрации заряженных частиц и, как следствие, потенциальная энергия, запасенная в возбужденных состояниях, в этих случаях намного превосходит кинетическую энергию электронного газа. При этом следует иметь в виду большую химическую активность возбужденных состояний, их эффективное участие в процессах ионизации, диссоциации и возбуждения. Отметим также роль метастабильных состояний в ступенчатой ионизации газов.

Особый интерес как с точки зрения многочисленных практических приложений, так и с точки зрения теоретического описания представляют процессы столкновений медленных тяжелых частиц, в результате которых образуются электроны и ионы. Это так называемые процессы хемоионизации, в которых одна или обе сталкивающиеся частицы находятся в возбужденном состоянии. Чтобы подчеркнуть их роль, можно упомянуть пеннинговские лазеры, получение инверсии в которых обусловлено эффективной очисткой за счет хемоионизации нижнего лазерного уровня. Кроме того, хемоионизация может являться одним из этапов в получении инверсной населенности на переходах легкоионизуемой примеси. В частности в мощных инфракрасных лазерах высокого давления на смесях гелия с тяжелыми инертными газами их ионизация осуществляется либо за счет перезарядки ионов гелия, либо в результате хемоионизации.

Реакции хемоионизации используются также как важный этап в процессе лазерного разделения изотопов, при регистрации примесей.

Исследованию реакций хемоионизации посвящена обширная литература (см., например, [1—5]). Однако до последнего времени оставались сравнительно мало изученными реакции с участием двух возбужденных частиц, а работы по исследованию энергетического спектра образующихся при этом электронов просто отсутствовали, что связано с экспериментальными трудностями проведения таких измерений.

Если реакции хемоионизации протекают в плазме, то важным оказывается соотношение между энергией образующихся электронов и средней энергией плазменных электронов. При возникновении быстрых, горячих электронов создается неравновесность, существенно влияющая на процессы возбуждения, ионизации и рекомбинации, на характер диффузии заряженных частиц и температуру основной группы электронов.

В изменении концентрации возбужденных, особенно метастабильных частиц, большую роль играют процессы тушения электронным ударом. С хемоионизацией их объединяет участие в реакции возбужденных частиц и передача энергии возбуждения электрону. Понятно, что изучение процессов тушения позволяет получить информацию о возбуждении атомов и молекул электронным ударом.

В данном обзоре рассматриваются результаты исследования процессов хемоионизации и тушения возбужденных атомов, которые сопровождаются образованием быстрых электронов. Значительное внимание уделяется наименее изученной проблеме реакциям хемоионизации с участием двух возбужденных атомов. Обсуждаются различные методы исследования процессов с образованием быстрых электронов, в том числе новый метод плазменной электронной спектроскопии (ПЛЭС), основанный на регистрации электронных спектров соответствующих реакций в плазме.

1. Процессы образования быстрых электронов и методы их исследования. Из возможных реакций с участием возбужденных атомов, как отмечалось выше, особый интерес представляют процессы, в результате которых при столкновениях медленных тяжелых частиц образуются ионы и электроны (процессы хемоионизации (ХИ))

$$A^* + B^* \to A^+ + B + e + \{\varepsilon_n\},$$
 (1.1)

$$\mathbf{A}^* + \mathbf{B}^* \twoheadrightarrow \mathbf{A}\mathbf{B}^+ + \mathbf{e} + \{\varepsilon_{\mathbf{A}}\},\tag{1.2}$$

или потенциальная энергия возбужденного состояния передается электрону (тушение, удары второго рода, сверхупругие удары)

$$\mathbf{A}^* + \mathbf{e} \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{e} + \{\varepsilon_1\}; \tag{1.3}$$

здесь А^{*} и В^{*} — различные (или одинаковые) возбужденные атомы; А и В — атомы в нормальных состояниях; А⁺ — атомарный и АВ⁺ — молекулярный ионы; е — электрон, приобретающий энергию ε_{Π} , ε_{A} и ε_{1} в выходных каналах реакций (1.1)—(1.3). Процесс (1.1) есть ионизация Пеннинга (ПИ), (1.2) — ассоциативная ионизация (АИ).

Энергия электронов, возникающих в процессах XИ, зависит от соотношения между энергиями возбуждения и ионизации партнеров по столкновениям. Если суммарная энергия возбуждения атомов A* и B* $E_{1A} + E_{1B}$ во входном канале реакций значительно больше энергии ионизации атома E_{A^+} или молекулы E_{AB^+} , то в результате реакций (1.1) и (1.2) появляются быстрые электроны с энергией $\varepsilon_{\Pi,A} \approx E_{1A} + E_{1B} - E_{A^+} (E_{AB^+})$, для которых $\varepsilon_{\Pi,A} >> kT_e$ где T_e температура максвелловской части функции распределения электронов по скоростям в плазме. К этому случаю относится, например, XИ с участием возбужденных атомов водорода, инертных газов, галогенов, азота, кислорода и т.д. При несимметричных столкновениях реакции (1.1), (1.2) с образованием быстрых электронов могут протекать и с участием возбужденного и нормального атомов, когда энергия возбужденного атома существенно больше энергии ионизации партнера. Отличительной особенностью процессов XИ является то, что ионизация и приобретение кинетической энергии частицами, в первую очередь электронами, осуществляются за счет внутренней энергии возбуждения.

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный и теоретический материал по характеристикам процессов (1.1) — (1.3) (см., например, [1 — 5]).

Выявлены также основные каналы влияния указанных процессов на свойства низкотемпературной плазмы [6]. Как видно из формул (1.1)—(1.3), это влияние многогранно. Действительно, обсуждаемые реакции приводят непосредственно к гибели возбуж денных состояний, к возникновению электронов и различных типов ионов. Поэтому они могут приводить к изменению концентрации заряженных частиц и определять ионный состав плазмы, тип ионизации и рекомбинации.

При рассмотрении характеристик указанных процессов основное внимание будет уделено группе инертных газов, для которых эти реакции всегда протекают с образованием быстрых электронов.

Поскольку в процессах (1.1), (1.2) принимают участие возбужденные атомы, а в результате реакций образуются заряженные частицы различных масс и энергий (электроны, атомные и молекулярные ионы), информацию об основных характеристиках процесса ионизации можно получить: а) исследуя изменение концентрации возбужденных атомов; б) используя масс-спектрометрические методы; в) используя методы электронной спектроскопии.

До последнего времени реакции (1.1), (1.2) в инертных газах исследовались в основном в экспериментах двух типов: в плазме послесвечения и в догоняющих пучках.

Метод получения констант парного взаимодействия возбужденных атомов в плазме послесвечения заключается в расчете и измерении временной зависимости концентрации соответствующих атомов. Такие исследования не получили широкого распространения в силу конкуренции других, более эффективных каналов разрушения исследуемых состояний, особенно излучающих.

Масс-спектрометрически в плазме послесвечения исследовался относительный выход молекулярных и атомарных ионов при столкновении возбужденных атомов He^* — He^* , Ne^* — Ne^* , Ar^* — Ar^* , причем, как следует из обзора [1], для общего объекта исследования-реакции He* -He* -данные расходятся более чем на порядок. Трудности масс-спектрометрической диагностики реакций (1.1), (1.2) в плазме связаны со следующими обстоятельствами. Во-первых, камера столкновений (плазменный объем) и анализатор ионов пространственно разделены, что делает возможным изменение ионного состава заряженных частиц при их движении к анализатору. Во-вторых, атомарные и молекулярные ионы в плазме могут возникать не только в реакциях (1.1), (1.2), но и за счет других конкурирующих процессов, таких, например, как процессы Хорнбека — Молнера или процессы конверсии атомарных ионов в молекулярные при тройных столкновениях. В-третьих, имеются определенные трудности при калибровке чувствительности анализатора к различным типам ионов.

С использованием техники догоняющих пучков к настоящему времени исследована энергетическая зависимость сечений реакций (1.1), (1.2) в интервале 0,01 — 10 эВ для пар метастабильных атомов He^{*} — He^{*}, Ne^{*} —He^{*} и Ar^{*} —Kr^{*} [1]. В работе проводился анализ ионного состава продуктов реакций (1.1), (1.2). К недостаткам рассматриваемой работы следует отнести отсутствие селекции различных типов метастабильных атомов.

Приведенный выше обзор показывает, что в упомянутых немногочисленных работах при исследовании процессов хемоионизации не использовался один из продуктов реакций (1.1), (1.2), а именно быстрые электроны. В связи с этим целесообразно сравнить между собой перечисленные ранее методы а — в) исследования реакций (1.1), (1.2) с точки зрения получаемой при их применении информации о процессе столкновения.

Интерес представляют следующие характеристики столкновений: 1) зависимость сечений процессов (1.1), (1.2) от относительной энергии сталкивающихся частиц; 2) зависимость констант соответствующих процессов от температуры сталкивающихся частиц; 3) энергетический спектр ионов, возникающих в реакциях; 4) энергетический спектр электронов в тех же реакциях; 5) угловое распределение электронов; б) энергетическое состояние молекулярного иона; 7) потенциальные кривые частиц во входном и выходном каналах реакций; 8) ширина автоионизационного терма квазимолекулы A^*B^* .

Использование метода а) в зависимости от модификаций позволяет решить задачи 2) или 1). Массспектрометрическая диагностика дает возможность, в принципе, определить характеристики 1 — 3) и частично 7) — найти глубину ямы потенциальной кривой квазимолекулы. И только методы электронной спектроскопии позволяют найти все перечисленные выше характеристики столкновений. Таким образом, наибольшую информацию о процессах (1.1), (1.2) можно получить, исследуя энергетические спектры возникающих электронов.

Ранее отмечалось, что реакции (1.1), (1.2) можно исследовать в плазме послесвечения или с использованием пучковой техники. Плазма послесвечения имеет определенные преимущества, связанные со сравнительно большой концентрацией возбужденных атомов (10^{10} — 10^{12} см⁻³), в том числе в излучающих состояниях. Пучковые эксперименты дают возможность проводить исследования при фиксированной энергии сталкивающихся частиц, однако при этом возникают вполне очевидные трудности, связанные с созданием двух пучков возбужденных атомов достаточной интенсивности (тем более это относится к атомам в излучающих состояниях).

До сих пор нами не обсуждалась подробно реакция (1.3). Достаточно сказать, что исследование этой реакции в плазме послесвечения по ее непосредственному продукту — быстрым электронам — позволяет найти зависимость от температуры электронов константы процесса и от энергии — соответствующего сечения.

Проведенное выше рассмотрение позволяет сделать вывод о целесообразности исследования процессов типа (1.1) — (1.3) новым методом, сочетающим в себе преимущества изучения элементарных процессов в плазме с возможностями электронной спектроскопии — методом плазменной электронной спектроскопии.

Для осуществления поставленной задачи необходимо проанализировать связь между функцией распределения электронов по энергиям в плазме и элементарными процессами (1.1) — (1.3) и разработать на этой основе экспериментальные методы определения основных характеристик указанных процессов.

Рассмотрим последовательно перечисленные выше проблемы, а затем остановимся на полученных результатах по исследованию процессов типа (1.1) — (1.3) и влиянию этих процессов на свойства плазмы.

2. Функция распределения электронов по энергиям в плазме и метод плазменной электронной спектроскопии. Метод ПЛЭС основан на связи функции распределения электронов по энергиям (ФР) в бестоковой плазме и, в частности, в плазме послесвечения с характеристиками различных элементарных процессов.

Подробно вопрос о формировании ФР в плазме в различных условиях с учетом процессов типа (1.1) —

(1.3) рассмотрен в работах [4, 6]. Здесь же остановимся только на результатах упомянутых работ, имеющих непосредственное отношение к обоснованию метода ПЛЭС. С этой целью рассмотрим вид ФР в плазме послесвечения в условиях, коща длина свободного пробега электронов $\lambda << R$ (R — радиус трубки). Кинетическое уравнение для изотропной части ФР $f_0(\varepsilon, r)$ в цилиндрической геометрии при $\varepsilon >> kT_e$ может быть записано в виде

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(rvD_{r}\frac{\partial f_{0}}{\partial r}\right) + \frac{\partial}{\partial \varepsilon}\left[v\left(D_{\varepsilon}\frac{\partial f_{0}}{\partial \varepsilon} + V_{\varepsilon}f_{0}\right)\right] = \beta_{m}N_{m}^{2}R_{m}(W)v + \beta_{\varepsilon}N_{m}N_{\varepsilon}R_{\varepsilon}(W)v = 0.$$
(2.1)

В этом выражении r — радиальная координата, $\varepsilon = (mv^2/2) + e\varphi(r) = W + e\varphi(r)$ — полная энергия, $\varphi(r)$ — радиальный потенциал, $D_{\varepsilon} = W(\delta v_{\rm a} T_{\rm a} + v_{\rm e} T_{\rm e})$, $V_{\varepsilon} = W(\delta v_{\rm a} + v_{\rm e})$ — коэффициенты диффузии и динамического трения в пространстве энергий, $v_{\rm a}$ и $v_{\rm e}$ — частоты межэлектронных и упругих электрон-атомных столкновений, $\delta = 2m/M$ — коэффициент передачи энергии, $T_{\rm a}$ и $T_{\rm e}$ — температуры атомов и электронов, $D_r = v\lambda/3$ — коэффициент свободной диффузии электронов, $\beta_{\rm m}$, $R_{\rm m}$ и $\beta_{\rm e}$, $R_{\rm e}$ — константы скоростей и энергетические спектры реакций (1.1), (1.2) и (1.3) соответственно, $N_{\rm e}$, $N_{\rm m}$ — концентрации электронов и атомов в возбужденных состояниях. Функции $R_{\rm m}$, $R_{\rm e}$ нормированы условием

$$\int_{0} R_{\rm m,e}(W) W^{1/2} dW = 1.$$
(2.2)

Граничное условие на стенке трубки для $f_0(\varepsilon, r)$ при $\varepsilon > e \phi(R)$ имеет вид

$$\frac{\varepsilon - e\varphi(R)}{4\varepsilon} f_0(\varepsilon, R) = -\frac{1}{3} \lambda \frac{\partial f_0}{\partial r} \bigg|_{r=R}.$$
(2.3)

Отметим, что в уравнении (2.1) пренебрегается процессами электронного возбуждения. Вид ФР при учете соответствующего члена проанализирован в [7], там же получены условия, при которых его можно не принимать во внимание.

При записи (2.1) для простоты предполагается, что в реакциях (1.1) — (1.3) участвуют атомы в одном возбужденном состоянии с концентрацией N_m . При необходимости учета нескольких возбужденных состояний соответствующие члены в (2.1) следует записать аддитивно в виде суммы. В слабоионизованной разрядной и бестоковой плазме в роли таких возбужденных состояний выступают метастабильные уровни или блок нижних долгоживущих резонансных и метастабильных состояний, заселенность которых значительно больше заселенностей других возбужденных уровней и обычно сравнима или пре-»вышает концентрацию заряженных частиц. В фотоплазме это резонансный уровень, накачиваемый внешним источником излучения, и т.д.

Для получения связи между характеристиками процессов (1.1) — (1.3) и экспериментально измеряемыми параметрами проинтегрируем кинетическое уравнение (2.1) в пределах существования спектров рассматриваемых реакций. Из-за отсутствия энергетических потоков за пределы этой области второй член в уравнении (2.1) выпадает и последующее интегрирование по r с граничными условиями для числа быстрых электронов S_e

$$\frac{\partial S_e}{\partial r}\Big|_{r=0} = 0, \ S_e(R) = 0$$
(2.4)

дает

$$S_{e}^{j}(r) = \frac{\beta_{j}}{D_{r}(W_{j})} \int_{r}^{R} \frac{dr'}{r'} \int_{0}^{r'} N_{m}(r'') N_{j}(r'') r'' dr'', \quad (2.5)$$

где индексы j = m, е относятся соответственно к реакциям (1.1), (1.2) и (1.3), а W_j — энергия появления электронов в этих реакциях (ε_{Π} , ε_{A} или ε_{1}). Как видно из (2.5), для определения констант β_{j} необходимо из абсолютных измерений функции распределения электронов, например на оси трубки, найти концентрацию быстрых электронов $S_e^i(0)$; измерить в абсолютной мере радиальные зависимости концентраций возбужденных атомов $N_m(r)$ и электронов $N_e(r)$; рассчитать коэффициент свободной диффузии быстрых электронов $D_r(W_i)$.

В частности, при рассмотрении столкновений двух частиц, когда для $N_{\rm m}$ и N_{j} , радиальные распределения являются бесселевскими с корнем $\mu_l = 2,4$, из (2.5) следует

$S_{\rm e}^{j}(0) = 0,78\beta_{i}N_{\rm m}(0)N_{i}(0)\tau_{\rm df}.$

Таким образом, в описанном методе ПЛЭС константы элементарных процессов определяются по непосредственному продукту соответствующей реакции — быстрым электронам.

Отметим, что метод ПЛЭС может быть использован для решения двух групп задач. Решение первой из них — определение констант элементарных процессов — рассмотрено выше. В этом случае необходимо провести измерение интегрального электронного спектра — концентрации быстрых электронов S^{*i*} при этом не предъявляются высокие требования к разрешающей способности установки для измерения ФР. Вторая группа задач связана с получением детальной информации о процессах (1.1), (1.2) —об эффективности пеннинговской и ассоциативной ионизации, о потенциальных кривых частиц во входном и выходном каналах реакций, об энергетическом состоянии образующегося молекулярного иона. Для этого требуется исследовать структуру электронного спектра возникающих электронов $R_m(W)$ и интегральной информации оказывается недостаточно.

Для определения спектров реакций предпочтительнее использовать экспериментальные условия, при которых $k \ll 4T_e / W_i \ll 1$. В этом случае, как показано в [8], ФР имеет вид максимума вблизи W_{i} , повторяющего энергетический спектр соответствующей реакции. При этом уширением спектра, связанным с радиальным электрическим полем, как правило, можно пренебречь [8].

В условиях, когда $4T_e/W_i \le k \le 1$, становится существенным уширением исходного спектра, связанное с упругими электрон-атомными и электронэлектронными столкновениями. Величину уширения можно получить, представив источник $R_i(W)$ в виде дельта-функции

$$R_i(W) = \delta(W - W_i) / W_i^{1/2}$$

и записав первый член в (2.1) в виде — vf_0/τ_{df} Тогда решение (2.1)

$$f_{0}(\varepsilon, r) = \frac{\beta_{j} N_{\rm m}(r) N_{j}(r) \theta(W_{j} - \varepsilon)}{\varepsilon^{3/2} (\nu_{\rm e} + \delta \nu_{\rm a})} \times \exp\left(-\int_{\varepsilon}^{W_{j}} \frac{d\varepsilon}{\varepsilon (\nu_{\rm e} + \delta \nu_{\rm a}) \tau_{\rm df}}\right)$$
(2.6)

будет соответствовать аппаратной функции (АФ) уширения, связанной с межэлектронными и электрон-атомными столкновениями $A(\varepsilon, r) = f_0(\varepsilon, r)$, в том смысле, что результирующая ФР будет являться сверткой реального энергетического спектра $R_i(W)$ и АΦ, т.е.

$$f(\varepsilon, r) = \int_{0}^{\infty} R_{j}(\varepsilon - x)A(x, r)dx. \qquad (2.7)$$

В выражении (2.6)

 $\theta(z)=1, \ z\geq 0,$ = 0, z < 0.

Таким образом, в общем случае спектр R_i должен находиться из измеренной ФР решением интегрального уравнения. Однако, как отмечалось выше и видно из (2.6), в этом нет необходимости, если при проведении экспериментов выполнено условие k

$$k << 4T_{e} / W_{j} << 1.$$

3. Экспериментальные методы исследования. В предыдущем разделе было показано, что исследование констант скоростей и электронных спектров реакций (1.1)—(1.3) необходимо проводить в плазме послесвечения, параметры которой удовлетворяют условию *k*<<1. Для получения количественных характеристик реакций (1.1) — (1.3) необходимо с временным разрешением измерять быструю часть ФР, концентрацию и температуру электронов, радиальное распределение концентраций возбужденных атомов.

Рассмотрим последовательно применявшиеся методы исследования, обратив особое внимание на измерение ФР.

3.1. Измерение функции распределения электронов по энергиям. Анализатор энергий электронов для неискаженного измерения ΦP должен удовлетворять требованию $\lambda >> d$, где λ длина свободного пробега электрона, а *d* — характерный размер анализатора. Поскольку выполнение условия k <<1 и высокую концентрацию возбужденных атомов ($\approx 10^{10} - 10^{12}$ см⁻³) обеспечивает давление исследуемого газа в плазменном объеме порядка 0,1 — 5 торр, то для максимально возможного значения *d* получаем оценку $d \approx 0,1$ см. Это ограничение делает невозможным использование в наших условиях традиционных электронных анализаторов, применяемых, например, в пеннинговской электронной спектроскопии. В то же время очевидно, что в качестве такого анализатора может быть использован одиночный электрический зонд, работающий в режиме импульсного измерения функции распределения электронов по скоростям. Исходя из этого, для исследования реакций типа (1.1) — (1.3) в настоящей работе был применен зондовый метод измерения ФР в плазме с периодически изменяющимися параметрами, основанный на коммутации зондового тока [9].

Как известно [10], блок-схема установок пеннинговской электронной спектроскопии состоит из четырех главных частей: 1) источника возбужденных частиц; 2) камеры столкновений возбужденных частиц; 3) анализатора энергий электронов; 4) регистрирующей схемы. В методе ПЛЭС первая и вторая части схемы объединены (их роль выполняет плазменный объем), а в качестве анализатора используется, как уже говорилось, электрический зонд, что приводит к существенному упрощению экспериментальной установки.

Зондовая методика исследования ФР основана на



Рис. 1. Функция распределения электронов по энергиям в плазме послесвечения неона

связи функции распределения со второй производной электронного тока на зонд, даваемой соотношением Дрювестейна [11]

$$f(\varepsilon)\Big|_{\varepsilon=eV} = (m^2/2\pi e^3 S) \mathrm{d}^2 i_{\mathrm{e}}/\mathrm{d}V^2, \qquad (3.1)$$

ще S — площадь зонда, V — потенциал зонда относительно потенциала плазмы, i_e — электронный ток на зонд.

Используемые на практике методы определения ФР различаются в основном способом получения d^2i_e/dV^2 . В данной работе для двойного дифференцирования зондового тока использовался метод его модуляции [12], который основан на том, что в зондовую цепь вводится переменное напряжение малой амплитуды (дифференцирующий сигнал) и регистрируется некоторая гармоника зондового тока. В качестве дифференцирующих сигналов ΔV в наших исследованиях применялись сигналы типа

$$\Delta V_1 = 2V_1 \cos \omega_1 t, \qquad (3.2)$$

$$\Delta V_2 = \sqrt{2} V_1 (1 + \sin \Omega t) \sin \omega_2 t. \tag{3.3}$$

В работе [13] было показано, что амплитуды гармоник зондового тока $I_{2\omega_1}$ на частоте $2\omega_1$ в первом случае или I_{Ω} на частоте Ω во втором случае связаны со второй производной зондового тока по потенциалу зонда $i''(V) = d^2i/dV^2$ следующим соотношением:

$$I_{2\omega_{1},\Omega} = V_{1}^{2} \int_{0}^{\infty} i''(V') A_{1,2}(V, V') dV' \equiv V_{1}^{2}(i'' * A_{1,2}), \qquad (3.4)^{2}$$

где A_1 , A_2 — нормированные аппаратные функции схемы измерения ФР.

Более подробно используемая зондовая методика и схемы измерений представлены в [4]. Чувствительность установки по току в зондовой цепи на частоте регистрации $2\omega_1$, (для дифференцирующего сигнала ΔV_1 составляла 5—10⁻¹¹ А. Минимальная концентрация быстрых электронов, которая могла быть зарегистрирована при радиусе зонда $4,5\cdot10^{-3}$ см, его длине 2 см, $2V_1 = 0,15$ В составляла 10^5 см⁻³. Суммарная погрешность измерения ФР в абсолютной мере не превышает 25 %.

Типичный вид получаемой экспериментально в послесвечении быстрой части функции распределения представлен на рис. 1 [14]. Измерения проводились в неоне при давлении 0,9 торр, токе в импульсе 0,8 A и задержке после обрыва импульса 120 мкс. Из рисунка видно, что функция распределения в области энергий 8—20 эВ имеет сложный, немонотонный характер. Эти особенности объясняются возникновением быстрых электронов в результате реакций (1.1)—(1.3). Так, максимум при энергии 16,6 эВ возникает за счет ударов второго рода медленных электронов с возбужденными атомами неона в состояниях $2p^53$ s. Максимум при энергии 11 эВ своим возникновением обязан взаимодействиям возбужденных атомов неона в тех же состояниях.

3.2. Определение температуры и концентрации электронов, концентрации возбужденных атомов. Температура электронов определялась в настоящей работе из экспериментально полученной кривой второй производной зондового тока *i*"(V) по формуле

$$T_{\rm e} = 11600\Delta V / \Delta \ln i''(V),$$
 (3.5)

где Гц — температура электронов в К, $\Delta \ln i''(V)$ — изменение логарифма второй производной зондового тока на участке изменения потенциала зонда ΔV (в В). В плазме послесвечения вследствие низких энергий основной массы электронов при не слишком малых их концентрациях устанавливается максвелловское распределение из-за сильного межэлектронного взаимодействия, чем и обусловливается справедливость выражения (3.5). Гарантией правильного определения T_e служило наличие линейной зависимости $\ln i''$ на участке достаточной протяженности (порядка 3—4 kT_e). При этом систематическая ошибка определения T_e не превосходила 10 %.

При измерении концентрации электронов N_e в распадающейся плазме экспериментаторы сталкиваются с рядом трудностей, обусловленных спецификой послесвечения (низкая электронная температура, неточность определения потенциала плазмы V_p , искажения зондового тока вблизи V_p). Поэтому определение N_e измерением зондового тока при $V = V_p$ или интегрированием площади под кривой $f(\varepsilon)$ не дает надежных результатов. Предпочтение было отдано измерению N_e по проводимости плазмы, причем использовались два варианта метода: 1) метод второго импульса [15], когда в исследуемый момент ослесвечения на электроды разрядной трубки подавался дополнительный импульс, во время действия которого и измерялась проводимость; 2) измерение проводимости и, следовательно, концентрации плазмы в активном импульсе с последующим расчетом $N_e(t)$. Погрешность нахождения N_e таким методом составляла около 30 %.

В настоящее время существует несколько способов измерения концентрации возбужденных атомов в плазме [16]. Интенсивность линий, испускаемых плазмой после свечения, мала, и поэтому здесь наиболее употребителен метод поглощения в варианте двух трубок, который позволяет определять концентрацию атомов в нижних энергетических состояниях. Ошибки при измерении концентрации возбужденных атомов этим методом составляют величину порядка 20 %.

После краткого рассмотрения экспериментальных методов исследования целесообразно еще раз провести сопоставление возможностей традиционной пеннинговской электронной спектроскопии и ПЛЭС. Поскольку информация об исследуемых элементарных процессах в методе ПЛЭС и в пеннинговской электронной спектроскопии получается из анализа электронных спектров соответствующих реакций, эти методы близки по своим возможностям. Однако между ними есть и существенные различия, связанные с тем, что методом ПЛЭС исследования проводятся в плазме, а пеннинговская спектроскопия использует взаимодействие атомных пучков. В связи с этим плазменная электронная спектроскопия имеет очевидные преимущества при исследовании процессов ионизации с участием двух возбужденных атомов, тем более, если эти атомы находятся не в метастабильных, а излучающих состояниях. Именно поэтому буквально до последнего времени электронные спектры процессов хемоионизации с участием двух возбужденных атомов изучались только методом ПЛЭС. Возможность использования в ПЛЭС оптических методов измерения концентраций возбужденных атомов позволяет, в отличие от пеннинговской спектроскопии, проводить с большей точностью абсолютные измерения. Что касается энергетической разрешающей способности, то в настоящее время метод пеннинговской спектроскопии превосходит ПЛЭС по этому параметру в 5-10 раз. Отметим также, что применение пеннинговской спектроскопии позволяет получать зависимость сечений соответствующих реакций от энергии сталкивающихся частиц, а также угловое распределение образующихся электронов. Метод ПЛЭС дает возможность определять константу скорости процесса для различных атомных температур сталкивающихся частиц. Как известно, константа скорости процесса несет усредненную по скоростям взаимодействующих частиц и углам рассеяния электронов информацию о сечении изучаемого процесса.

К настоящему времени методом пеннинговской электронной спектроскопии получена обширная информация о процессах ионизации с участием возбужденных частиц. Соответствующие результаты, как и подробное описание самого метода, содержатся в обзорах и монографиях, например [3,10]. Поэтому в дальнейшем будут приводиться и обсуждаться результаты, полученные методом пеннинговской спектроскопии, а также масс-спектрометрическими и оптическими методами, непосредственно относящиеся к теме настоящего обзора.

4. Исследование взаимодействия между возбужденными атомами инертных газов.

4.1. Определение констант скоростей реакций хемоионизации. В данной работе проводились исследования процессов ионизации с участием атомов одного из инертных газов в одинаковых или различных возбужденных состояниях. Как видно из формулы (2.5), в зависимости от концентрации различных возбужденных атомов $N_{m}^{(i)}$, $N_{m}^{(k)}$ и величин соответствующих констант $\beta_{m}^{(i,k)}$, на функции распределения будут наблюдаться особенности, связанные с одной или одновременно с несколькими реакциями. Селекция парных реакций с участием возбужденных атомов в различных состояниях проводится в методе ПЛЭС или непосредственно по их электронному спектру (в том случае, если они разделены), или по изменению интенсивности электронного спектра при изменении относительной концентрации возбужденных состояний.

Измерения проводились в следующих условиях. Периодический импульсный разряд в гелии, неоне, аргоне, криптоне и ксеноне зажигался в цилиндрических стеклянных трубках диаметром 30—40 мм с холодными электродами. Длительность активной фазы составляла 10—90 мкс, частота повторения импульсов 0,5—5 кГц, величина тока 0,01—2 А. Давление газа изменялось в пределах 0,1—2 торр. В трубку вводились подвижные и неподвижные зонды с диаметрами 0,035—0,24 мм и длинами 10—30 мм.

4.1.1. Гелий. В послесвечении гелия возможно прохождение шести реакций с участием метастабильных атомов He (2¹S) и He (2³S) иметастабильной молекулы He₂(2³ Σ). Концентрация молекул He₂(2³ Σ), присутствующих в послесвечении в основном за счет реакций конверсии и рекомбинации, становится значительной при давлениях выше нескольких торр, и процессы с их участием в работе не исследовались. Типичный результат эксперимента по



Рис. 2. Функция распределения электронов по энергиям в гелии. *I* — результаты эксперимента, *2* — результаты обработки методом регуляризации

измерению ФР в гелии показан на рис. 2 [17] (давление 0,2 торр, ток в импульсе 0,2 А, задержка после обрыва импульса тока 50 мкс, амплитуда дифференцирующего сигнала от пика до пика 1 В). Максимум при энергии 14,4 эВ возникает за счет реакции He(2³S)—He(2³S)), при энергии 15,4 эВ — за счет реакции He(2³S)—He(2¹S) и при энергии 16,2 эВ — He(2¹S)—He(2¹S). Как видно из рисунка, разрешить второй и третий максимумы на кривой *1*, уширенной аппаратной функцией установки, не удается, что затрудняет определение константы скорости реакции с участием метастабильных атомов 21S-21S. Для нахождения истинной ФР из измеренной была проведена обработка полученной ФР методом регуляризации А.Н. Тихонова [18], поскольку уравнение (3.4) есть уравнение Фредгольма первого рода, ядром которого является аппаратная функция установки А. Результат обработки [17] также представлен на рис. 2 (кривая 2). Так как электронные спектры различных реакций перекрываются, то для их разделения (точки) были использованы результаты измерений ФР при различных соотношениях концентраций атомов в состояниях 23S и 21S. При этом удается наблюдать либо только максимум при энергии 14,4 эВ, либо два максимума (14,4 и 15,4 эВ), либо все три максимума. Полученные электронные спектры были использованы для определения констант скоростей реакций. Для уменьшения систематических ошибок измерения констант $\beta_{\rm m}(2^{3}{
m S}, 2^{1}{
m S})$ и $\beta_{\rm m}(2^{1}{
m S}, 2^{1}{
m S})$ был учтен тот факт, что константа скорости реакции $\beta_{\rm m}(2^3{\rm S}, 2^3{\rm S})$ хорошо известна. Ее значение, усредненное по результатам большого количества измерений [19,20], составляет (0,9 ± 0,1)·10⁻⁹ см³ с⁻¹. Для условий, в которых была получена кривая *1* рис. 2, концентрации атомов гелия в состояниях 2³S и 2¹S равнялись в центре трубки 4,1 · 10¹¹ и 8,0 · 10¹⁰ см⁻³ соответственно.

В табл. І приведены вычисленные из результатов эксперимента по формуле (2.5) константы скоростей реакций β_m , а также константы скоростей захвата k_m при столкновении тех же атомов. Расчет констант скоростей захвата проводился по формуле [21]

$$k_{\rm m} = \alpha \gamma 2^{-1/6} \pi^{1/2} \cdot 6 \Gamma(5/3) C_6^{1/3} (kT_{\rm a})^{1/6} \mu^{-1/2}, (4.1)$$

где $\alpha = 1$ для атомов разного сорта и $\alpha = 1/2$ для атомов одного сорта, γ — множитель, учитывающий сохранение спина (равен 4/9 для пары 2³S — 2³S и 1 для двух других пар), Γ — гамма-функция, C_6 константа ван-дер-ваальсовского взаимодействия, μ —приведенная масса сталкивающихся атомов, T_a температура атомов, равная в нашем случае 300 К. Константы C_6 брались из [22].

Таблица I. Константы и сечения процессов ионизации и захвата с участием двух возбужденных атомов инертных газов

Реакция	$\beta_{\rm m}, 10^{-9}$	$k_{\rm m}^{-9}$	$\bar{\sigma}_{\beta}, 10^{-15}$	$\bar{\sigma}_{k}^{}, 10^{-15}$
	см ³ с ⁻¹	см ³ с ⁻¹	см2	см ²
1. $He(2^{3}S) - He(2^{3}S)$	0,9±0,1 [19]	0,92	5,0±0,5	. 5,1
2. $He(2^{3}S) - He(2^{1}S)$	4,0±0,5	4,92	22,5±3,0	27,6
3. $He(2^{1}S) - He(2^{1}S)$	4,1±0,9	3,36	23,0±5,0	18,9
4. Ne(${}^{3}P_{2}$)—Ne(${}^{3}P_{2}$)	0,38±0,04	0,86	4,8±0,5	10,8
5. $Ne({}^{3}P_{2}) - Ne({}^{3}P_{1})$	1,3±0,4	1,59	16±5	20,0
6. $Ar({}^{3}P_{2}) - Ar({}^{3}P_{2})$	1,2±0,2	0,81	22±4	14,4
7. $Kr({}^{3}P_{2}) - Kr({}^{3}P_{2})$	1,1±0,2	0,52	29±5	13,5
8. $Xe({}^{3}P_{2}) - Xe({}^{3}P_{2})$	0,19±0,03	0,48	6,2±0,9	15,4

Отметим, что в табл. І приведены величины констант с указанием случайной ошибки измерения и без разделения каналов пеннинговской и ассоциативной ионизации. Они характеризуют скорость образования быстрых электронов в рассматриваемых реакциях и совпадают с константами скорости гибели возбужденных атомов в процессах с участием атомов разного сорта и должны быть умножены на два при рассмотрении скорости уничтожения возбужденных атомов в симметричных столкновениях. В той же таблице даны значения эффективных сечений, определенные как отношения соответствующей константы скорости процесса к средней относительной скорости атомов.

$$\overline{\sigma}_{\beta} = \beta_{\rm m} / \left(8kT_{\rm a}/\pi\mu\right)^{1/2}.$$
(4.2)

Как видно из таблицы, измеренные в гелии значения констант близки к рассчитанным константам скоростей захвата, что говорит о высокой эффективности автоионизации квазимолекулы, возникающей при столкновении возбужденных атомов.

Следует отметить, что при определенных условиях реакции с участием метастабильных атомов могут играть роль в формировании ФР не только в бестоковой плазме. Так, в работе [23] в условиях стационарного разряда особой конфигурации в гелии впервые наблюдались максимумы на функции распределения, обусловленные реакциями (1.1)—(1.3), и проводился расчет соответствующих констант.

4.1.2. Неон и аргон. Описанным выше методом определялись константы скоростей реакций между возбужденными атомами в послесвечении неона в состояниях 2p⁵3s ³P₂, ³P₁, ³P₀ и аргона 3p⁵4s ³P₂ [14,24]. Уровни ³Р₂ и ³Р₀ являются метастабильными, а ³Р₁ — излучающим. Насколько нам известно, ранее не имелось данных по непосредственному измерению обсуждаемых констант. В работе [25] была проведена оценка величины средневзвешенной по всем четырем уровням конфигурации 2p53s неона константы скорости из рассмотрения ионизационного баланса в разряде. Среднее эффективное сечение процесса, полученное из этой константы, составляет 10-14 см². В работе [26] таким же образом было получено сечение парного взаимодействия возбужденных атомов, равное 4 · 10-15 см².

В принципе возможно прохождение десяти парных реакций с участием атомов в состояниях ³Р₂, ³P₁, ³P₀ и ¹P₁. Из-за малого энергетического зазора между уровнями (несколько сотых электрон-вольт) разделить спектры этих реакций не удается. Поэтому необходимо проводить измерения при разных отношениях концентраций возбужденных атомов и затем решать систему уравнений. При этом оказывается, что определить из полученной системы уравнений все десять констант невозможно, так как часть реакций будет давать пренебрежимо малый вклад в общую концентрацию быстрых электронов (значительно меньший случайной ошибки измерений) и, следовательно, система уравнений будет неустойчивой. По этой причине была необходима предварительная оценка ожидаемых величин констант скоростей соответствующих реакций, которая и проводилась по формуле (4.1). Константы С₆ для атомов неона и аргона (а далее — для криптона и ксенона) вычислялись по формуле Слэтера-Кирквуда [21]; множитель γ считался равным единице, поскольку неизвестно, всегда ли выполняется правило сохранения спина при распаде квазимолекулы [2].

Наблюдаемый вид быстрой части функции распределения в плазме послесвечения неона был представлен выше на рис. 1. Максимум на функции распределения при энергии 11 эВ и использовался для нахождения концентрации быстрых электронов

 $S_{a}^{(i,k)}$ и констант $\beta_{m}^{(i,k)}$. Обычно концентрация атомов в состоянии ¹Р₁ для выбранных условий измерений была на два порядка меньше концентрации атомов в состоянии ³Р₂. По результатам измерений (более десяти режимов) составлялась система уравнений, которая решалась методом наименьших квадратов. При этом в расчет принимались три константы: $\beta^{(2,2)}, \beta^{(2,1)}$ и $\beta^{(2,0)}$. Здесь и далее состояниям инертных газов ³Р₂, ³Р₁, ³Р₀ соответствуют индексы 2,1 и 0. Полученные для первых двух констант результаты представлены в табл. I, для третьей оказалась возможной только оценка $\beta_m^{(2,0)} < 5 \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹. Если константы, не учтенные в расчете, принять равными константам захвата, то это изменит величину $\beta_{...}^{(2,2)}$ не более чем на 2 %, $\beta_m^{(2,1)}$ — не более чем на 10 %, что говорит о надежности проведенных вычислений. Так как в послесвечении аргона концентрация атомов на уровне 3p⁵4s ³P₂ составляет от 70 до 95 % концентрации всех возбужденных атомов рассматриваемой конфигурации, то была определена только константа $\beta_{w}^{(2,2)}$ (см. табл. I).

В работах [27,28], выполненных тем же методом, приводятся следующие значения констант: $\beta_m^{(2,2)} =$ = (0,37 ± 0,1) •10⁻⁹ см³ с⁻¹ для неона и $\beta_m^{(2,2)} =$ = (1,3 ± 0,4)•10⁻⁹ см³ с⁻¹ для аргона, что хорошо согласуется с данными табл. I.

4.1.3. Криптон и ксенон. Требование о преобладании свободной диффузии быстрых электронов над их релаксацией по энергиям приводит к тому, что корректными измерения β_m в криптоне и ксеноне в трубке диаметром 3,5 см оказываются при давлении *p* < 0,5 торр и разрядных токах *i* < 40 мА. В этих случаях суммарная заселенность уровней ³P₁, ³P₀ и ${}^{1}P_{1}$ не превышает 3 % от заселенности уровня ${}^{3}P_{2}$ [29-31]. Найденные значения констант приведены в табл. І. В работе [32] экспериментальное значение $\beta_{m}^{(2,2)}$ в криптоне составило (1,8 ± 0,4) · 10⁻⁹ см³ с⁻¹ (метод измерения тот же). Те же авторы [33] получили для ксенона $\beta_m^{(2,2)} = (7,6 \pm 1,0) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ c}^{-1}$. В [29-31] при измерении концентрации метастабильных атомов ксенона использовалось значение соответствующей вероятности перехода $A_{ki} = 2 \cdot 10^6$ с⁻¹ [34]. Однако, если для A_{ki} использовать более поздние данные $A_{ki} = 0,72 \cdot 10^6 \text{ c}^{-1} [35]$, то соответствующую константу необходимо уменьшить и считать равной $\beta_m^{(2,2)} = 1,9 \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹, как и указано в табл. I.

4.2. Электронные спектры процессов хемоионизации. Как уже отмечалось, наиболее детальную информацию о процессах (1.1), (1.2) можно получить, исследуя электронные спектры указанных реакций. С этой целью из ФР, зарегистрированных с возможно меньшей амплитудой диф-



Рис. 3. Экспериментальная функция распределения электронов по скоростям в криптоне $f(\varepsilon)$ (1) и восстановленный электронный спектр $R_{\rm m}(\varepsilon)$ (2). Давление 0,5 торр, ток в импульсе 10 мА, задержка 200 мкс

ференцирующего сигнала (в гелии она составляла 1 В от пика до пика, а в криптоне и ксеноне, благодаря применению схемы накопления — 0,3 — 0,4 В), решением обратной задачи находились электронные спектры $R_m(\varepsilon)$. Необходимые расчеты проводились в вычислительном центре МГУ Е.Б. Кралькиной, ядром интегрального уравнения являлись функции А, A_{1,2} или их свертка. Для абсолютной калибровки энергетической шкалы использовался максимум на ФР, возникающий за счет реакции (1.3). Такой способ калибровки обеспечил точность 0,1 эВ при измерениях в гелии, 0,02 эВ в криптоне и 0,04 эВ в ксеноне. Измеренные ФР и восстановленные электронные спектры процессов хемоионизации с участием двух метастабильных атомов в состоянии ³Р₂ в криптоне и ксеноне представлены на рис. 3 и 4. Насколько нам известно, экспериментальных исследований электронных спектров процессов хемоионизации с участием двух возбужденных атомов до появления обсуждаемых работ [4] не проводилось. В теоретической работе [36] был выполнен машинный расчет спектра для реакции ионизации Не (2³S)—Не(2³S), однако в [36] не рассматривался принципиальный для практического использования электронной спектроскопии вопрос о перекрытии спектров реакций пеннинговской (НИ) и ассоциативной (АИ) ионизации. Этот вопрос был подробно проанализирован в статье [37]. Дело в том, что при вычислении перекрытия спектров возникает трудность, связанная с учетом квазистационарных состояний, которые образуются при электронном переходе в эффективном потенциале выходного канала реакции. При этом, в зависимости от экспериментальных условий,



Рис. 4. Экспериментальная функция распределения электронов по скоростям в ксеноне (1) и восстановленный электронный спектр (2). Давление 0,2 торр, ток в импульсе 40 мА, задержка 350 мкс

имеют смысл две постановки задачи [38] — "классическая", в которой центробежный барьер считается полностью непроницаемым, и "квантовая", в которой центробежный барьер считается полностью проницаемым. Как показано в [37], максимальная ширина $\Delta \varepsilon$ (эВ) области перекрытия спектров АИ и ПИ равна

$$\Delta \varepsilon = 0.9 (R_{\rm ie} D_{\rm i}^{1/6} / R_{\rm fe} D_{\rm f}^{1/4})^4 E_0^{4/3}, \qquad (4.3)$$

где R_{ie} , R_{fe} — равновесные расстояния термов исходного и конечного состояний; D_i и D_f — их глубина (в эВ), E_0 — энергия сталкивающихся частиц (в эВ).

В табл. II, заимствованной из [37], приведены соответствующие данные для симметричных столкновений возбужденных атомов инертных газов, при этом в ряде случаев использовалось сходство метастабильных атомов инертных газов с атомами щелочных металлов. Малое значение $\Delta \varepsilon$ относительно полной ширины спектра (порядка 1 эВ) дает основание полагать, что доля выхода молекулярных ионов Q в общем выходе ионов при классическом и квантовом подходах близка. В этом случае оказывается возможным пренебречь влиянием квазистационарных состояний, возникновение которых связано с центробежным барьером, на эффективность образования молекулярных ионов.

Дополнительное перекрытие спектров АИ и ПИ может быть связано с распределением сталкивающихся частиц по скоростям. Проведенныйв [37] анализ электронного спектра реакции $\text{He}(2^{3}\text{S})$ — $\text{He}(2^{3}\text{S})$, усредненного по максвелловскому распределению атомов при $T_{a} = 300$ K, показал, что величина перекрытия с учетом дополнительного уширения

Таблица II. Параметры термов начальных (R_{ie}, D_i) и конечных (R_{fe}, D_f) состояний и ширина области перекрытия спектров ассоциативной и пеннинговской ионизации ∆г при E₀ = 0,026 эВ

Сталкивающиеся атомы	R _{ie} , a ₀	<i>D</i> _i , эВ	R _{fe} , a ₀	<i>D_f</i> , эВ	Δε, эВ
$He(2^{3}S) - He(2^{3}S)$	6,5 [36]	0,6 [36]	2 [36]	2,5 [36]	0,22
$Ne({}^{3}P_{2}) - Ne({}^{3}P_{2})$	5,9 [21]	0,75 [21]	3,2 [40]	1,17 [40]	0,06
$Ar({}^{3}P_{2}) - Ar({}^{3}P_{2})$	7,4 [39]	0,52 [39]	4,8 [21]	1,23 [21]	0,02
$Kr({}^{3}P_{2}) - Kr({}^{3}P_{2})$	7,8 [39]	0,49 [39]	5,4 [21]	1,15 [21]	0,02
$Xe({}^{3}P_{2}) - Xe({}^{3}P_{2})$	8,3 [39]	0,45 [39]	6,3 [21]	1 [21]	0,01

Таблица III. Ос	новные характеристики	реакций ионизации с	участием возбужденных	атомов инертных газов
-----------------	-----------------------	---------------------	-----------------------	-----------------------

Сталкивающиеся атомы	ε _∞ , 9Β	Q, %	Ширина спектра АИ, эВ	Энергия колебательного возбуждения молекулярного иона, эВ	Эксперимен- тальное значение D _i , эВ
$He(2^{3}S)$ — $He(2^{3}S)$	15,05	7 ± 4	≈ 0,5	> 2	$0,9 \pm 0,2$
$He(2^{3}S)$ — $He(2^{1}S)$	15,85	16 ± 6	≈ 0,5	> 2	$0,6 \pm 0,2$
$Kr({}^{3}P_{2}) - Kr({}^{3}P_{2})$	5,82	13 ± 6	$0,5 \pm 0,1$	> 0,6	$0,6 \pm 0,1$
$Xe({}^{3}P_{2}) - Xe({}^{3}P_{2})$	4,49	12 ± 4	$0,4 \pm 0,1$	> 0,6	$0,4 \pm 0,1$

(порядка kT_{a}) хорошо согласуется с оценкой по формуле (4.3).

С помощью вычисленного спектра было получено, что при квантовом расчете Q = 10 %, а при классическом Q = 14 %. Следовательно, если имеется экспериментальный электронный спектр, то надежную оценку Q можно получить, разделив спектр на две части при $\varepsilon_0 = \varepsilon_{\infty} + kT_a$, где $\varepsilon_{\infty} = 2E_{1A} - E_{A+}$. При этом энергиям $\varepsilon > \varepsilon_0$ соответствуют электроны, возникающие в результате АИ, а энергиям $\varepsilon \le \varepsilon_0$ при ПИ. Определенный таким образом выход молекулярных ионов представлен в табл. III.

Отметим, что такое, казалось бы, естественное разделение спектра находится в противоречии с результатами работы [36], в которой также вычислялась величина Q для реакции He(2³S) —He(2³S). По данным работы [36], в области тепловых энергий Q > 80 %, что должно свидетельствовать о сильном перекрытии спектров ПИ и АИ в классическом расчете и о невозможности использования экспериментального полного электронного спектра для определения Q. Проверка, однако, показала [37], что при вычислении Q в работе [36] допущена ошибка. Приведенный в табл. III выход молекулярных ионов для реакции He(2³S)—He(2³S) [37] согласуется с данными работы [1], выполненной масс-спектрометрическим методом в догоняющих пучках: О = = 4,6 ± 0,6 % — и с результатами расчета [37]. Для пар $He(2^{3}S) - He(2^{1}S), Kr(^{3}P_{2}) - (Kr^{3}P_{2}), Xe(^{3}P_{2}) -$ Хе(³Р₂) выход молекулярных ионов в реакциях хемоионизации был определен впервые [4]. Аналогичные эксперименты были проведены в неоне, однако

недостаточная чувствительность установки в данном случае позволила получить лишь оценку, а именно: для реакции $Ne({}^{3}P_{2}) - Ne({}^{3}P_{2})$ выход молекулярных ионов Q < 25 %.

Отметим недавно появившуюся работу [41], в которой методом электронной спектроскопии в пучковых экспериментах исследовались реакции ионизации при парных столкновениях метастабильных атомпв гелия в состояниях 2³S и 2¹S. Были получены электронные спектры соответствующих реакций с высоким энергетическим разрешением (36 и 70 мэВ). Результаты тщательно выполненных теоретических расчетов сечений ионизации, электронных спектров, относительного выхода молекулярных ионов сопоставлены с экспериментальными данными. Приведенные в табл. III для гелия значения О в пределах ошибок экспериментов согласуются с результатами работы [41]. В исследовании [42], выполненном в послесвечении импульсного высокочастотного разряда масс-спектрометрическим методом, также получен небольшой выход молекулярных ионов в неоне Q = 7 % и в аргоне Q = 5 %.

Совокупность полученных методом ПЛЭС данных, подтвержденных другими экспериментами, позволяет утверждать, что в процессе ионизации при столкновении двух возбужденных атомов инертных газов в основном образуются атомные ионы (выход молекулярных ионов Q < 25 %), что связано для данных реакций, по-видимому, с различием равновесных межъядерных расстояний термов исходного и конечного состояний.

Интересной особенностью полученных в крипто-

не и ксеноне спектров (см. рис. 3 и 4) является наличие вторичного максимума, соответствующего классической точке поворота на потенциальных кривых квазимолекулы.

То обстоятельство, что ширины электронных спектров АИ существенно меньше энергий диссоциации соответствующих молекулярных ионов D_f (см. табл. II и III) указывает, что при медленных столкновениях возбужденных атомов гелия, криптона и ксенона образующиеся молекулярные ионы находятся в высоковозбужденных колебательных состояниях. Этот вывод справедлив и для других пар атомов инертных газов [37], поскольку он связан, по существу, со значительным различием равновесных расстояний для термов исходного и конечного состояний (выше этим же обстоятельством объяснялось небольшое значение Q).

Если считать, что равновесным расстояниям на потенциальных кривых квазимолекул соответствуют участки слабого изменения соответствующих потенциальных кривых молекулярных ионов, то из электронных спектров могут быть получены энергии диссоциации квазимолекул D_i Эта величина определяется энергетической шириной электронного спектра пеннинговской ионизации на уровне 44 % высоты пика [10] и приводится в табл. III. Видно удовлетворительное согласие полученных значений $D_i c$ данными табл. II.

Как известно [43], конфигурации иона инертного газа s²p⁵ соответствуют два возможных состояния ²P_{1/2} и ²P_{3/2} причем терм ³P_{3/2} лежит ниже терма ²P_{1/2} на 0,67 эВ в Кг и на 1,19 эВ в Хе. Энергии возникающих в реакциях (1.1), (1.2) электронов в зависимости от состояния образующегося иона должны отличаться на ту же величину. Наличие такого большого зазора по сравнению с полушириной аппаратной функции, учитывающей столкновения и конечную амплитуду дифференцирующего сигнала, в принципе позволяет разделить такие группы электронов. Изучение спектров $R_m(\varepsilon)$ показало, что атомарных ионов в состоянии ²P_{1/2} и соответствующих им молекулярных ионов образуется не более 8 % от общего количества ионов в Кг и не более 6 % — в Хе.

5. Пеннинговская ионизация атомов и молекул метастабильными атомами гелия. Очевидно, что использованный выше для исследования взаимодействия между возбужденными атомами метод ПЛЭС непосредственно применим для изучения процессов пеннинговской ионизации с участием возбужденных и нормальных атомов и молекул. С теоретической и практической точек зрения представляет значительный интерес ионизация тяжелых инертных газов — аргона, криптона и ксенона, а также молекулярных газов — окиси углерода и азота — метастабильными атомами гелия.

5.1. Ионизация ATOMOB ТЯЖЕЛЫХ ИНЕртных газов. Исследованию реакций взаимодействия He(2³S₁, 2¹S₀) с Аг, Кг и Хе посвящено большое число работ, результаты которых обобщены в [19]. Проведенное в [19] усреднение имеющихся результатов показало, что со сравнительно небольшой ошибкой (10-15 %) найдены только константы ионизации триплетными метастабильными атомами гелия атомов ксенона и криптона. Усреднение данных по другим константам дает соответствующие значения с ошибками 50-80 %. Со столь же значительными ошибками определялись отношения констант ионизации β_{m1}/β_{m3} с участием метастабильных атомов He(2¹S) и He(2³S) для всех инертных газов — Ar, Kr и Xe. По этой причине представлялось целесообразным провести измерения отношения β_{m1}/β_{m3} новым методом ПЛЭС, свободным от недостатков пучковых методов (трудности с измерением концентраций возбужденных атомов) и методов, связанных с регистрацией изменения концентрации возбужденных атомов во времени или пространстве (присутствие конкурирующих процессов гибели метастабильных атомов). Обсуждаемые реакции могут идти по каналам (1.1), (1.2). Использование массспектрометрических методов и методов электронной спектроскопии в пучках позволило определить [19, 44] относительный выход молекулярных гетероядерных ионов при взаимодействии He (2^{1,3}S) + R (R - атом тяжелого инертного газа). Соответственно был найден относительный вклад ассоциативной ионизации в суммарное сечение процессов (1.1), (1.2), который не превосходит 10-15 %. Таким образом, при реакции He (2^{1,3}S) +R в основном происходит пеннинговская ионизация.

Анализ электронных спектров пеннинговской ионизации показал [45—48], что в результате реакций

$$\begin{array}{c} & \stackrel{\beta_{m3}^{(3/2)}}{\longrightarrow} \operatorname{He} + \operatorname{R}^{+}(^{2}\operatorname{P}_{3/2}) + e, \quad (5.1) \\ & \operatorname{He}(2^{3}\operatorname{S}_{1}) + \operatorname{R} \xrightarrow{\beta_{m3}} \end{array}$$

$$\stackrel{\beta_{m3}^{(1/2)}}{\longrightarrow} \text{He} + \text{R}^{+}(^{2}\text{P}_{1/2}) + e, \quad (5.2)$$

$$\begin{array}{c} \beta_{m1}^{(3/2)} \\ & \longrightarrow \\ \beta_{m1} \end{array} \text{He} + R^{+}(^{2}P_{3/2}) + e, \quad (5.3) \end{array}$$

 $He(2^{1}S_{0}) + R \xrightarrow{\rho_{m1}}$

$$\xrightarrow{\beta_{m1}^{(1/2)}} \text{He} + \text{R}^{+}(^{2}\text{P}_{1/2}) + \text{e}$$
 (5.4)

образуются ионы R⁺ в двух состояниях — ${}^{2}P_{3/2}$ и ${}^{2}P_{1/2}$, как и при взаимодействии двух возбужденных атомов инертных газов (см. п. 4.2). При этом терм ${}^{2}P_{1/2}$ расположен выше терма ${}^{2}P_{3/2}$ для аргона на 0,18 эВ. Соответствующие данные для криптона и ксенона были приведены ранее.

В выполненных ранее работах [10, 44, 47, 48] было также установлено, что ширина энергетического спектра реакций He(2^{1,3}S) + R и сдвиг его максимума относительно энергии ε_{∞} имеют малые значения ($\leq 0,1$ эВ). Угловое распределение образующихся электронов изучалось в ограниченном диапазоне углов рассеяния $\theta = 20 - 90$ ° [47, 48]. В частности, при $\theta = 90$ ° относительные эффективности образования ионов R⁺(²P_{3/2}) и R⁺(²P_{1/2}) имеют следующие величины (табл. IV).

Таблица IV. Относительные эффективности образования ионов тяжелых инертных газов в состояниях $R^+({}^2P_{3/2})$ и $R^+({}^2P_{1/2})$ при взаимодействии He (2^{3,1}S) + R

Отношение	И	Литература		
констант	Ar	Kr	Xe	
$\beta_{m3}^{(3/2)}/\beta_{m3}^{(1/2)}$	1,92	1,90	2,24	[47]
	1,94	1,80	2,03	[48]
$\beta_{m1}^{(3/2)}/\beta_{m1}^{(1/2)}$	2,04	1,60	1,45	[47]
	2,00	1,80	1,34	[48]

Таким образом, с учетом имеющейся информации метод ПЛЭС был использован для проведения более надежных измерений отношения констант пеннинговской ионизации β_{m1}/β_{m3} и для определения усредненных по углам рассеяния отношений констант ионизации с образованием ионов R⁺ в состояниях ²P_{3/2} и ²P_{1/2} (такие данные в литературе отсутствуют).

Эксперименты проводились [49] в плазме послесвечения импульсного разряда в трубке радиусом 1,9 см при давлении гелия 0,3—0,8 торр, примесь тяжелого инертного газа составляла 10⁻⁵ —10⁻⁸ торр, величина тока в импульсе 60—100 мА, длительность разрядного импульса 10—20 мкс, частота повторения 1 кГц, задержка при измерениях 60—100 мкс, электронная концентрация при этом изменялась в пределах 10¹⁰—10¹¹ см⁻³.

Для корректного учета вклада второй производной ионного тока в экспериментально определяемую ФР проводились измерения второй производной зондового тока в условиях, аналогичных исследуемым, но в чистом гелии, где максимумы, обусловленные реакциями (5.1) — (5.4), отсутствуют. Соответствующая кривая позволяла определить величину ионной составляющей при измерениях в смесях He + R.

5.1.1. Смесь гелий — ксенон. Типичный результат измерения ФР в условиях, когда концентрации



Рис. 5. Функция распределения электронов по скоростям в смеси гелий — ксенон. Давление 0,8 торр гелия и 10^{-5} торр ксенона, ток в импульсе 42 мА, время задержки 35 мкс, $N_e = 2 \cdot 10^{10}$ с $\stackrel{-3}{\rightarrow}$, $N_m (2^3S) - 2 \cdot 10^{11}$ см⁻³, $N_m (2^1S) - 5, 2 \cdot 10^{10}$ см⁻³, амплитуда сигнала вида (3.2) $V_1 - 0, 15$ В

триплетных и синглетных метастабильных атомов гелия близки, представлен на рис. 5. В этом случае в области энергий 6-9 эВ можно было зарегистрировать все четыре максимума, обусловленных реакциями (5.1)— (5.4). Видно, что наблюдаемые пики частично перекрываются. Для разделения кривых, относящихся к каждой реакции в отдельности, полученные записи обрабатывались следующим образом. В соответствии со сказанным выше, ввиду малой ширины $R_m(\varepsilon)$ (его ширина, так же как и величина уширения, связанного с радиальным полем, много меньше уширения, обусловленного столкновениями в объеме и конечной шириной АФ экспериментальной установки) зависимость R_m(ε) задавалась в виде дельта-функций, а далее учитывались уширения, связанные со столкновениями в объеме (2.6) и с конечной шириной АФ экспериментальной установки. Измеренная кривая ФР аппроксимировалась полученной таким образом функцией по методу наименьших квадратов. На рис. 5 показаны найденные таким образом каждый максимум (точки) и их сумма (пунктир), которая, как видно, близка к экспериментальным данным (сплошная кривая). В итоге было найдено отношение эффективностей образования двух состояний ионов Хе+ для реакций взаимодействия $\text{He}(2^{3,1}S_0) + \text{Xe:} \beta_{m3}^{(3/2)} / \beta_{m3}^{(1/2)} = 2,4 \pm 0,2,$ $\beta_{m1}^{(3/2)} / \beta_{m1}^{(1/2)} = \mathrm{U} \pm 0.3.$

Подчеркнем, что полученное методом ПЛЭС значение усреднено по углам рассеяния. В пределах погрешности оно совпадает с приведенными в табл. IV аналогичными величинами для $\theta = 90$ °. Усреднением результатов различных измерений было также определено $\beta_{m1}/\beta_{m3} = 2,7 \pm 0,5$. Отметим, что погрешность приведенного значения существенно меньше ошибки величины β_{m1}/β_{m3} полученной усреднением данных разных работ. Исходя из этого отношения,



Рис. 6. Функция распределения электронов по скоростям в смеси гелий — криптон. Давление 0,36 торр гелия и $9 \cdot 10^{-4}$ торр криптона, ток в импульсе 85 мА, время задержки 70 мкс, $N_e = 3 \cdot 10^{10}$ см⁻³, $N_m (2^3S) = 10^{11}$ см⁻³, $N_m (2^1S) = 1,3 \cdot 10^{10}$ см⁻³, амплитуда сигнала вида (3.2) $V_1 = 0,1$ В

по известной с хорошей точностью $\beta_{m3} = (15,3 \pm 2,5) \cdot 10^{-11}$ см³ с⁻¹ [3] для $T_a = 300$ К была найдена величина $\beta_{m1} = (4,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹.

5.1.2. Смесь гелий — криптон. Экспериментальная кривая ФР в плазме He + Kr представлена на рис. 6. Ввиду меньшего энергетического зазора между состояниями иона Kr⁺ ${}^{2}P_{3/2}$ и ${}^{2}P_{1/2}$ (составляющего 0,67 эВ), в отличие от смеси He + Xe, максимумы, обусловленные реакциями (5.1) и (5.4), перекрываются полностью.

Для сопоставления эффективностей всех процессов (5.1) — (5.4) проводилась следующая обработка экспериментальных кривых. Сначала, как и в случае смеси с ксеноном, проводилось разделение частично перекрывающихся максимумов (см. рис. 6, где показаны результаты такой процедуры; обозначения как на рис. 5). Далее строилась зависимость отношений числа быстрых электронов во втором и третьем, во втором и первом максимумах от отношения концентраций метастабильных атомов гелия в различных состояниях. Это дало возможность найти $\beta_{m3}^{(3/2)}/\beta_{m3}^{(1/2)} = 2.4 \pm 0.4; \quad \beta_{m1}^{(3/2)}/\beta_{m1}^{(1/2)} = 1.4 \pm 0.4.$

Для отношения констант β_{m1}/β_{m3} было получено $\beta_{m1}/\beta_{m3} = 2.9 \pm 0.5$ и по известной величине $\beta_{m3} = = (11.3 \pm 1.2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ c}^{-1}$ [3] для $T_a = 300$ К определено значение $\beta_{m1} = (3.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ c}^{-1}$.

5.1.3. Смесь гелий — аргон. Для иона аргона энергетическии зазор между двумя состояниями ${}^{2}P_{3/2}$ и ${}^{2}P_{1/2}$ мал ($\approx 0,18$ эВ), вследствие чего метод ПЛЭС не позволяет разделить пики на ФР, соответствующие образованию ионов Ar⁺ в этих двух состояниях. Поэтому для смеси гелий — аргон было найдено только отношение констант $\beta_{m1}/\beta_{m3} = 2,1 \pm 0,3$.

5.2. Ионизация молекулы окиси углерода. При столкновениях метастабильных атомов гелия с молекулами СО при тепловых энергиях единственным зарегистрированным ионизационным процессом является реакция Пеннинга

$$He(2^{3}S) + CO \rightarrow He + CO^{+} + e, \qquad (5.5)$$
$$He(2^{1}S) + CO \rightarrow He + CO^{+} + e. \qquad (5.6)$$

Константа тушения k_{m3} атомов He (2³S) при столкновениях с CO при $T_a = 300$ К равна $k_{m3} = (16 \pm 3) \cdot 10^{-11}$ см³ с⁻¹ (усреднение по девяти известным нам работам). Более точным представляется значение, полученное усреднением работ [50—54], выполненных наиболее надежными методами — текущего послесвечения и импульсного радиолиза. В этом случае $k_{m3} = (10,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-11}$ см³ с⁻¹. Константа тушения k_{m1} атомов He (2¹S) измерена в двух работах [50,55]. Между ними имеется расхождение в два раза, однако отношение констант тушения 2¹S и 2³S состояний одинаково (3,2 ± 0,3 и 3,3 ± 0,6). Отсюда для константы тушения атома He (2¹S) можно получить $k_{m1} = (32 \pm 4) \cdot 10^{-11}$ см³ с⁻¹.

Энергетическая зависимость сечений реакций (5.5) и (5.6) получена в работе [56]. В абсолютную меру эта зависимость переведена нормировкой на константы тушения из работы [50], которые для СО практически совпадают с приведенными выше средними значениями. Абсолютные (без нормировки на константы тушения) сечения измерены в работах [57—59] для фиксированных значений энергии (соответственно 30, 60 и 140 мэВ). Отличие данных этих работ от [56] составляет от 30 % до 3 раз для 2³S и от 40 % до 2 раз для 2¹S состояний. Такой разброс является следствием большой систематической ошибки метода пучков, возникающей в процессе калибровки аппаратуры.

Кроме реакций (5.5), (5.6) при тепловых столкновениях энеогетически возможны процессы

$$\begin{aligned} &\text{He}(2^{3}\text{S}) + \text{CO} \rightarrow \text{He} + \text{C} + \text{O}, \end{aligned} \tag{5.7} \\ &\text{He}(2^{1}\text{S}) + \text{CO} \rightarrow \text{He} + \text{C} + \text{O}. \end{aligned}$$

Избыточная энергия — 8,7 эВ в первом случае и 9,5 эВ во втором — может идти на возбуждение атомов. В работах [60,61] измерена константа скорости реакции (5.7), ведущей к образованию атомов С* с энергией возбуждения 7,5—7,9 эВ. Суммарная вероятность диссоциации СО с возбуждением этих уровней оказалась малой, согласно более точным данным [61] равной 2 %. Остальные 98 % приходятся, по мнению авторов [61], на пеннинговскую ионизацию.

Именно близкое к единице значение фактора ветвления η_{m3} для реакции (5.5) позволило нормировать сечение реакции (5.5), полученное в [56], на константу тушения атома He (2³S) (это же было сделано для процесса (5.6), хотя информация о факторе ветвления η_{m1} в данном случае отсутствует).

Следует отметить, что помимо уровней С*, иссле-

Т. 163. № 3] ПРОЦЕССЫ ИОНИЗАЦИИ И ТУШЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ

дованных в [60,61], в реакции (5.7) энергетически возможно заселение и более низких метастабильных состояний C, а также и O. Можно предположить и возможность возбуждения низких уровней C и O одновременно, например состояния ${}^{5}S_{2}{}^{0}$ атома C и ${}^{1}S_{0}$ атома O с суммарной энергией 8,4 эВ. Поэтому вопрос о величине константы скорости реакции (5.7), а следовательно, и (5.5) нельзя считать окончательно решенным. Тем более это относится к процессам с участием атомов He(2¹S), поскольку в реакции (5.8) энергетически возможно возбуждение большего, чем в (5.7), числа уровней C^{*} и O^{*}, в том числе близких к резонансу.

В работе [62] были впервые проведены прямые измерения констант скоростей процессов (5.5) и (5.6) с помощью метода ПЛЭС. Исследования проводились в газовой смеси He + 0,1 % СО при давлении 0,5 торр (суммарная концентрация примесей, по данным химического и спектрального анализа, не превышала 5 · 10⁻⁴ %). Для исключения катафореза и удаления продуктов плазмохимических реакций в разряде проводилась непрерывная прокачка исследуемой газовой смеси. Импульсный периодический разряд с длительностью активной фазы 70 мкс и периодом 500 мкс зажигался в трубке с внутренним диаметром 2,3 см. Измерение ФР проводилось через 20—150 мкс после окончания разрядного импульса (временное разрешение составляло 5 мкс).

Типичная ФР в областях энергий, где проявляются реакции хемоионизации, приведена на рис. 7. Характерные максимумы соответствуют реакциям

Максимумы при 14,4 и 15,4 эВ возникают за счет обсуждавшихся ранее реакций с участием двух триплетных и триплетного и синглетного метастабильных атомов гелия, константы которых хорошо известны. ФР в этой области использовалась для контроля точности измерений концентрации быстрых электронов и метастабильных атомов в конкретных экспериментальных условиях.

При разделении вкладов реакций (5.9) и (5.10) учитывалось, в соответствии с [63], что шириной их спектров можно пренебречь по сравнению с уширением за счет столкновительных процессов и аппаратной функции системы регистрации (0,2 В на половине высоты). Были получены следующие значения констант: $\beta_{m3}^{(X)} = (0,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹ для реакции (5.9) и $\beta_{m1}^{(X)} = (1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹ для реакции (5.10).

Большая энергетическая ширина (~ 2 эВ) [63] спектров реакций $He(2^{1,3}S) + CO \rightarrow CO^{+}(A^{2} \Pi) + He +$



Рис. 7. Высокоэнергетическая часть функции распределения в смеси гелий — окись углерода с малым процентным содержанием СО

+ е (2,5—4 эВ) и резкое возрастание второй производной ионного тока при потенциалах зонда, меньших 4 В, не позволили точно определить соответствующие константы. Для реакции с участием He (2³S) было получено значение $\beta_{m_3}^{(A)} = (0,15 \pm 0,06) \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹. Процесс He(2^{1,3}S) + CO \rightarrow CO⁺(B² Σ) + He + + е (1; 0,2 эВ) не был зарегистрирован, так как в области возникновения электронов в данной реакции велико число максвелловских электронов основной группы.

Используя данные работ [61,63—65] по относительному выходу ионов СО⁺ в состояниях $X^2\Sigma_g^+$, $A^2\prod_u$, $B^2\Sigma_u^+$ в реакциях (5.5), (5.6), можно определить полные константы пеннинговской ионизации для реакции (5.5): $\beta_{m3} = (9 \pm 2) \cdot 10^{-11}$ см³ с⁻¹ и для реакции (5.6) $\beta_{m1} = (2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹. Соответственно для η_{m3} и η_{m1} можно получить значения:

$$\eta_{m3} = 0.9^{+0.1}_{-0.2}$$
, $\eta_{m1} = 0.8 \pm 0.2$ и $\eta_{m1}/\eta_{m3} = 0.85 \pm 0.15$.

Из полученных данных следует, что основным каналом тушения метастабильных атомов гелия молекулами СО является пеннинговская ионизация. Для атомов He (2³S) это соответствует результатам работ [60, 61]. Кроме того, это согласуется с данными работами [66], в которой получено, что для всех рассмотренных молекул вероятность пеннинговской ионизации при столкновениях с He (2³S) превышает 0,6, а для двухатомных молекул — 0,7. Для столкновений с He (2³S) подобные результаты ранее отсутствовали.

Приведенные выше данные показывают, что метод ПЛЭС позволяет определять абсолютные значения констант скоростей процессов пеннинговской ионизации, используя лишь простейшие и вносящие минимальную погрешность калибровочные процедуры. В результате погрешность полученных данных



Рис. 8. Функция распределения электронов по скоростям в смеси гелий — азот в области спектра пеннинговской ионизации при малом содержании азота. Максимумы связаны со следующими реакциями соответственно: 1 — (5.16), 2 — (5.13), 3 — (5.11), 4 — (5.14), 5 — (5.12)

может быть доведена до 20—30 %, что близко к ошибкам современных методов измерения констант тушения метастабилыюх атомов. Найденные значения можно затем использовать для нормировки энергетических зависимостей сечений пеннинговской ионизации (или, в общем случае, хемоионизации). Это представляется более оправданным, чем нормировка на константы тушения, так как не требует предположения о равенстве единице факторов ветвления для ионизации.

Кроме того, из сравнения констант ионизации и тушения получаются значения η_m с ошибкой 25—40 %. Использованные в предыдущих работах методы определения η_m [66, 67] имеют ошибку не меньшую, а в ряде случаев и большую (до 100 % [66]), причем фактически дают лишь относительное значение, а для получения абсолютных величин требуют калибровки с использованием реперных процессов с точно известными константами или значениями η .

5.3. Ионизация молекулы азота. Так как молекулы СО и N₂ имеют сходную структуру, то и процессы их ионизации метастабильными атомами гелия имеют много общего.

Напомним, что исследование процессов пеннинговской ионизации методом ПЛЭС необходимо проводить в смеси с малым (~ 0,1 %) содержанием молекулярного газа, так как при увеличении концентрации молекул уменьшается время жизни метастабильных атомов и усложняется связь ФР с исходным электронным спектром (так как параметр релаксации может стать сравнимым с единицей). Отсутствие в нашем распоряжении калиброванных смесей $He = N_2$ не позволило осуществить эксперименты в режиме прокачки газа и контролировать с достаточной точностью концентрацию молекул N_2 из-за эффекта ужестчения. Поэтому метод ПЛЭС был применен только для нахождения отношения констант скоростей реакций, которое не зависит от давления азота в исследуемой смеси. В то же время относительный характер измерений повышает надежность результатов.

На рис. 8 [68] приведены типичные результаты измерений ФР в условиях: давление гелия 0,4 торр, давление азота 3 · 10⁻⁴ торр, величина тока в разрядном импульсе 8 мА, время задержки 75 мкс, частота повторения разряда 2,8 кГц. Концентрации метастабильных атомов гелия в состояниях 2¹S и 2³S составляли 3,1 · 10¹⁰ и 8,6 · 10¹⁰ см⁻³ соответственно.

В такой смеси, аналогично смеси He—CO, могут протекать реакции:

$\operatorname{He}(2^{3}\mathbb{S}) + \mathbb{N}_{2} \rightarrow \operatorname{He} + \mathbb{N}_{2}^{+}(X^{2}\Sigma) + e \ (4, 2 \ \Im B),$	(5.11)
$\operatorname{He}(2^1 \mathbb{S}) + \mathbb{N}_2 \twoheadrightarrow \operatorname{He} + \mathbb{N}_2^+ (X^2 \Sigma) + e \ (5 \ \Im \mathbb{B}) ,$	(5.12)
$\mathrm{He}(2^3\mathbb{S}) + \mathbb{N}_2 \twoheadrightarrow \mathrm{He} + \mathbb{N}_2^+(\mathbb{A}^2\Pi) + e \; (3,1\; \mathfrak{sB}),$	(5.13)
$\operatorname{He}(2^1 \mathbb{S}) + \mathbb{N}_2 \twoheadrightarrow \operatorname{He} + \mathbb{N}_2^+ (\mathbb{A}^2 \Pi) + e \; (3,9 \; \mathfrak{sB}),$	(5.14)
$\mathrm{He}(2^{3}\mathrm{S}) + \mathrm{N}_{2} \rightarrow \mathrm{He} + \mathrm{N}_{2}^{+}(\mathrm{B}^{2}\Sigma) + \mathrm{e}\;(0,9\;\mathrm{\mathfrak{sB}}),$	(5.15)
$\operatorname{He}(2^{1}S) + N_{2} \rightarrow \operatorname{He} + N_{2}^{+}(B^{2}\Sigma) + e (1,8 \ \mathfrak{sB}).$	(5.16)

Реакцию (5.15) трудно зарегистрировать методом ПЛЭС, так как в этой области энергий сказывается влияние максвелловской части ФР. Реакция (5.16) проявляется в виде особенности на фоне резко возрастающего ионного тока. Спектр реакции (5.14) сравнительно широкий из-за вклада переходов между разными колебательными уровнями. Энергетическое расположение и факторы ветвления в различные состояния иона N2⁺ зарегистрированных реакций в пределах ошибок согласуются с данными работ [65, 69, 70]. Ранее реакции (5.11) — (5.16) изучались в основном методом пеннинговской электронной спектроскопии [10] и измерениями спада концентраций He(2^{3,1}S) в текущем послесвечения [50]. О недостатках и достоинствах этих методов уже говорилось выше.

Значение константы тушения для триплетных метастабильных атомов хорошо известно и по результату усреднения большого числа работ составляет величину $k_{m3} = (7,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-11}$ см³ с⁻¹ [19]. Что касается соответствующей константы для Не (2¹S), то нам известна лишь одна работа, где величина k_{m1} определена со значительной погрешностью: $k_{m1} = (17 \pm 5) \cdot 10^{-11}$ см³ с⁻¹ [50]. Согласно [61] основным каналом тушения метастабильных атомов гелия молекулами N₂ является пеннинговская ионизация (это согласуется с полученными ранее данными по молекуле CO). Следовательно, проведенные методом ПЛЭС измерения при известных факторах ветвления реакций (5.11) — (5.16) [65,69, 70] позволяют получить с удовлетворительной точностью отношение констант $\beta_{m1}/\beta_{m3} = 2,1 \pm 0,4$ и уменьшить приведенную в [50] ошибку в величине k_{m1} При этом получается $k_{m1} = (15 \pm 3) \cdot 10^{-11}$ см³ с⁻¹.

Отметим, что методом ПЛЭС в подобных условиях в принципе возможно изучение реакций Пеннинга между метастабильными атомами и молекулами в возбужденном электронном состоянии, например

данные в литературе по которым полностью отсутствуют. В соответствии с [71] относительная доля электронно-возбужденных молекул в плазме смеси гелия с малым содержанием азота может достигать нескольких процентов от концентрации нормальных молекул. Спектр реакции, подобной (5.17), был зарегистрирован при записи ФР в области энергий 7 — 11 эВ, однако для получения количественных данных необходимо проводить исследования в режиме прокачки смеси и в комплексе с оптическими измерениями концентрации молекул $N_2(A^3\Sigma)$.

6. Тушение электронами возбужденных атомов инертных газов и ртути. Данная часть работы посвящена изучению реакции (1.3) в диапазоне электронных температур 300 < Т < 3000 К в плазме послесвечения инертных газов и ртути методом, описанным выше. Отметим его достоинства применительно к изучению реакций тушения. Во-первых, это прямой метод, поскольку константа скорости рассматриваемого процесса $\beta_e(T_e)$ определяется непосредственно по образующимся частицам — быстрым электронам. Во-вторых, используя подогрев электронного газа вторым импульсом [15], можно определить температурную зависимость $\beta_{e}(T_{e})$ и на этом основании судить о поведении сечения возбуждения и девозбуждения в припороговой области. По определению, константа скорости процесса (1.3) связана с сечением тушения $\sigma_2(\varepsilon)$ соотношением $\beta_e(T_e) =$ $= \langle \sigma_2(\varepsilon) v(\varepsilon) \rangle$, где $v(\varepsilon)$ — скорость электрона с энергией є, а усреднение проводится по максвелловскому распределению электронов с температурой Т. Сечение возбуждения σ_1 связано с σ_2 принципом детального равновесия [19]: $\sigma_2(\varepsilon)\varepsilon g_m = \sigma_1(\varepsilon_1 + \varepsilon)(\varepsilon_1 + \varepsilon)g_a$. Согласно теории [72] зависимость σ_1 от энергии электронов в области, близкой к порогу возбуждения, имеет корневой характер, а $\beta_{e}(T_{e}) = \text{const.}$ Однако существование энергетических уровней, соответствующих образованию отрицательного иона,

может изменить эту зависимость и привести к немонотонностям в поведении $\sigma_1(\varepsilon)$ [73]. Появление резонансов усложняет проведение теоретических расчетов $\sigma_1(\varepsilon)$ в припороговой области энергий, и для инертных газов нам известны лишь работы [74,75], выполненные в гелии и неоне.

В экспериментах по рассеянию пучка электронов на атомах в основном или метастабильном состоянии (см., например, [76, 77]) накоплен значительный материал, однако в большинстве работ разброс энергий в электронном пучке составлял 0,5 — 0,7 эВ, что не позволяет по их результатам судить о поведении $\sigma_1(\varepsilon)$ в интересующей нас припороговой области энергий. Интенсивное развитие в последние годы пучковых методов [78-82] дало возможность существенно уменьшить разброс энергии электронов в возбуждающем пучке. Так, в работе [78] она составила 35—50 мэВ, а в [79, 80] — 4,88—9,71 мэВ. Однако использовавшиеся в этих экспериментах [78-81] установки не позволили авторам провести абсолютные измерения сечений возбуждения. В [82] были получены абсолютные значения дифференциальных сечений возбуждения уровней конфигурации 4p5 5s криптона с разбросом энергии электронов в пучке 33—35 мэВ, но лишь для трех углов рассеяния.

Из сказанного выше понятна актуальность экспериментального измерения $\beta_{\rm e}(T_{\rm e})$ для низких электронных температур.

6.1. ГЕЛИЙ. Для определения абсолютного значения и температурной зависимости константы скорости $\beta_e(T_e)$ реакции

$$He(2^{3}S) + e \rightarrow He(^{1}S_{0}) + e \qquad (6.1)$$

был использован максимум на функции распределения при энергиией $\varepsilon_1 = 19,8$ эВ [83]. Из имеющихся данных по константе β_{e} [23, 84, 85, 87—90] видно, что наблюдаются существенные расхождения как в абсолютном значении этой константы, так и в характере ее зависимости от электронной температуры. Остановимся более подробно на температурной зависимости константы β_e . Из экспериментальных работ наиболее часто цитируется [88], в которой методом регистрации вторичных электронов исследовалась функция возбуждения гелия электронным ударом $\sigma_1(\varepsilon)$. Начальный участок полученной кривой, соответствующий возбуждению метастабильного состояния 2³S₁ использовался рядом авторов для нахождения $\sigma_2(\varepsilon)$ и $\beta_e(T_e)$. Результаты этих расчетов существенно зависят от способа аппроксимации экспериментальной кривой работы [88]. Часть авторов [23, 85] для энергий $\varepsilon - \varepsilon_1$ с меньших нескольких десятых электрон-вольт, приняли $\sigma_1(\varepsilon) \sim \varepsilon - \varepsilon_1$ и получили $\sigma_2 = \text{const}$ и $\beta_{e} \sim T_{e}^{1/2}$. Другие авторы, на-



Рис. 9. Зависимость S от T в гелии

пример [89], считали $\sigma_1(\varepsilon) \sim (\varepsilon - \varepsilon_1)^{1/2}$ и получили $\sigma_2 \sim \varepsilon^{-1/2}$, $\beta_e = \text{const.}$ По нашему мнению, экспериментальные данные работы [88] не дают возможности однозначно установить температурную зависимость константы β_e для $T_e \leq 2000$ К, наиболее часто реализуемой в послесвечении, так как разброс энергий электронов в возбуждающем пучке составлял 0,1 эВ. Установить характер этой зависимости трудно, по-видимому, и исследованием разрушения 2³S-уровня в послесвечении, как это сделано, например, в работе [90]. В этом случае для получения надежных результатов необходимо с высокой степенью точности измерять одновременно несколько параметров плазмы (N_e , N_m , T_e).

Точность определения температурной зависимости константы β_e можно значительно увеличить, используя следующий метод. Как видно из формулы (2.5), при фиксированном значении N_m и N_e величина β_e пропорциональна S_e . Следовательно, если в определенной фазе послесвечения изменять в некоторых пределах T_e , оставляя постоянными N_m и N_e , и измерять в этой фазе S_e , можно получить зависимость $\beta_e(T_e)$. Для такого изменения в выбранный момент послесвечения на электроды разрядной трубки подавался второй, задержанный импульс напряжения [15], который создавал слабое электрическое поле, повышавшее T_e , но не изменявшее N_m и N_e .

На рис. 9 представлены результаты измерений S_e при следующих условиях: давление Не 0,8 торр, ток основного импульса 1,2 А, задержка второго импульса 350 мкс. Ток и напряженность электрического поля во втором импульсе изменялись от 5 до 35 мА и от 6 до 34 мВ/см. Постоянство концентрации метастабильных атомов при изменении тока во втором импульсе контролировалось по площади максимума на ФР при энергии 14,4 эВ, пропорциональной N_m^2 . Концентрация метастабильных атомов оставалась постоянной с точностью до 5 %. Как видно из рисунка, в исследованном интервале электронных температур (550—1100 K) S_e , а следовательно, β_e с точностью до 10 % величины постоянные. На независимость константы β_e от температуры при $T_e < 1000$ K

указывают также теоретические расчеты [75, 89] и результаты экспериментальной работы [84]. Абсолютное значение константы β_e определялось по формуле (2.5) и оказалось равным $\beta_e = (3,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$ см³ с⁻¹. Полученный результат ближе всего к данным работ [84] — (4,2 ± 0,6) $\cdot 10^{-9}$ см³ с⁻¹, [75] — (2,9±0,1) $\cdot 10^{-9}$ см³ с⁻¹ и [89] — (4,5 ± 1,0) $\cdot 10^{-9}$ см с⁻¹ и совпадает с приведенным в [19] усредненным значением — (2,8 ± 1,0) $\cdot 10^{-9}$ см³ с⁻¹. **6.2.** НЕОН и АРГОН. Для исследования реакций

Ne(2p⁵ 3s ³P₂) + e
$$\rightarrow$$
 Ne(2p⁶ 1S₀) + e, (6.2)

Ar(**3p**³ **4s** ³**P**₂) + е → **Ar**(**3p**⁰ ¹**S**₀) + е (6.3) были использованы максимумы на ФР при энергиях 16,6 эВ и 11,5 эВ соответственно [14,24]. Поскольку

в послесвечении Ne и Aг возможны четыре реакции с участием возбужденных атомов в нижних ${}^{3}P_{0, 1, 2}$, ${}^{1}P_{1}$ состояниях электронов, введем для констант скоростей этих реакций обозначения $\beta_{e}^{(k)}$, где индекс k == 0,1, 2, 3 относится к атомам в состояниях ${}^{3}P_{0}$, ${}^{3}P_{1}$, ${}^{3}P_{2}$, ${}^{1}P_{1}$. Насколько нам известно, до работ [14, 24, 27, 28] отсутствовали данные по непосредственному определению этих констант для энергий электронов $\varepsilon < 1$ эВ.

Так как энергетический зазор между подуровнями исследуемой конфигурации составляет 0,05 ÷ 0,13 эВ, а амплитуда дифференцирующего сигнала ≈ 1В, то определяемая из ФР величина $S_e^{(\Sigma)} = \Sigma S_e^{(k)}$ является суммарной для всех четырех возможных реакций. Следовательно, найденная с использованием $S_e^{(k)}$ константа $\beta_e^{(\Sigma)}$ будет некоторой эффективной константой.

Результаты обработки измерений в Ne представлены на рис. 10.

Как предсказывает теория [74, 91], константы скоростей ударов второго рода с участием атомов в состояниях ${}^{3}P_{2}$, ${}^{3}P_{1}$, ${}^{3}P_{0}$ и ${}^{1}P_{1}$ близки по величине. Кроме того, в наших экспериментах соблюдались соотношения $N_{\rm m}^{(1)}/N_{\rm m}^{(2)} \le 0,25$, $N_{\rm m}^{(0)}/N_{\rm m}^{(2)} \le 0,05$, $N_{\rm m}^{(0)}/N_{\rm m}^{(2)} \le 0,01$. Поэтому было принято, что най-



Рис. 10. Зависимость константы скорости $\beta_{c}^{(\Sigma)}$ от электронной температуры в неоне. I -давление 0,9 торр, $N_{m}^{(2)} = 3,2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $N_{c} = 1,6 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $S_{c}^{(\Sigma)} = 7 \cdot 10^{5} \text{ см}^{-3}$; 2 – давление 1,4 торр, $N_{m}^{(2)} = -3,5 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $N_{c} = 1,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$, $S_{c}^{(\Sigma)} = 10^{6} \text{ см}^{-3}$

денная эффективная константа $\beta_{e}^{(\Sigma)}$ есть константа скорости реакций (6.2), (6.3) $\beta_{e}^{(2)}$ Полученные результаты показывают, что в неоне величина $\beta_{e}^{(2)}$ не зависит от температуры в пределах ± 15 % в интервале $T_{e} = 470$ —1600 К и равна: $\beta_{e}^{(2)} = (2,0 \pm 0,3)$ · · 10⁻¹⁰ см³ с⁻¹. В аргоне в пределах ± 20 % константа постоянна в интервале $T_{e} = 800$ —1500 К и равна: $\beta_{e}^{(2)} = (4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹. В работах [27, 28] для средней энергии электронов 0,06 эВ получено: $\beta_{e}^{(2)} = (2,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹ в неоне и $\beta_{e}^{(2)} =$ = $(2.8 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹ в аргоне.

Как уже говорилось ранее, наилучшая монокинетичность электронного пучка при исследовании возбуждения инертных газов достигнута в [79]. Но и результаты этой работы не позволяют рассчитать зависимость $\beta_{e}^{(2)}(T_{e})$ в неоне и аргоне в широком интервале электронных температур и сравнить полученные данные с приведенными выше. Дело в том, что в [79] дается в относительных единицах ход суммарного сечения возбуждения двух метастабильных уровней ³Р₂ и ³Р₀, а поскольку энергетический зазор между ними составляет 0,09 эВ в неоне и 0,17 эВ в аргоне, это ограничивает возможные расчеты $\beta_{e}^{(2)}(T_{e})$ температурами $T_{e} < 600$ К в неоне и $T_{e} < 800$ К в аргоне. Нижняя граница температур при этом составляет 300-400 К и определяется монокинетичностыо пучка. Поэтому ограничимся обсуждением хода сечения возбуждения уровня ³Р₂ в припороговой области. Из наших результатов следует, что это сечение близко к зависимости $\sigma_1^{(2)} \sim (\varepsilon - \varepsilon_1)^{1/2}$, при этом необходимо иметь в виду, что полученная из измерений $\beta_{e}^{(2)}$ информация о сечении носит интегральный характер и нечувствительна к тонкой структуре этой зависимости.

На рис. 11 приведены сечения $\sigma_1^{(2)}(\varepsilon) \sim (\varepsilon - \varepsilon_1)^{1/2}$ рассчитанные с использованием изме-



Рис. 11. Зависимость сечения ударов первого рода от энергии для уровня ³P₂ в припороговой области. *1*, 2 — результаты работ [14, 24] для неона и аргона соответственно, 3, 4 — результаты пучковых экспериментов [79] для неона и аргона соответственно; точки — результаты расчета для неона, взятые из [74]



Рис. 12. Температурная зависимость констант ударов второго рода между электронами и атомами $Xe({}^{3}P_{2})$ (кривая *I*), $Kr({}^{3}P_{2})$ (кривая *2*)

ренных констант $\beta_{\rm e}^{(2)}$, а также $\sigma_{\rm 1}^{(2)}(\varepsilon)$ из работы [79], прокалиброванные по абсолютной величине. Калибровка проводилась по полученным нами константам при $T_{\rm e} = 600$ К в неоне и $T_{\rm e} = 800$ К в аргоне.

6.3. Криптон и ксенон. При проведении измерений в тяжелых инертных газах учитывались два обстоятельства. Во-первых, в криптоне и ксеноне возрастает роль возбуждения быстрыми электронами нормальных атомов в состояния ³P₂ и ³P₁. Это приводит к уменьшению числа быстрых электронов $S_{e}^{(2)}$ в интересующем нас максимуме на ФР (9,9 эВ в криптоне и 8,3 эВ в ксеноне) при электронных температурах $T_{\rm e} > 600$ К и усложняет связь между $S_{\rm e}^{(2)}$ и $\beta_{e}^{(2)}$. Во-вторых, энергетический зазор между метастабильными состояниями ³P₂ и ³P₀ возрастает по сравнению с более легкими инертными газами и составляет 0,65 эВ в криптоне и 1,14 эВ в ксеноне, что позволяет по данным пучковых экспериментов [79] построить зависимость $\beta_{\rm e}^{\rm (2)}(T_{\rm e})$ в диапазоне 500 < Tg << 2000 К в относительных единицах. По этим причинам было сделано следующее. В плазме послесвечения описанным ранее методом ПЛЭС были определены для температуры $T_e = 600$ К константы ударов второго рода медленных электронов с метастабильными атомами криптона и ксенона в состояниях ³Р₂ (концентрации атомов в других возбужденных состояниях были пренебрежимо малы). Они оказались равны: $\beta_{\circ}^{(2)} = (3,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹ для криптона и $\beta_e^{(2)} = (6.9 \pm 0.7) \cdot 10^{-10}$ см³ с⁻¹ для ксенона.

Далее, зависимость $\beta_{e}^{(2)}(T_{e})$, построенная в относительных единицах по данным работы [79], была прокалибрована при $T_{e} = 600$ К с использованием приведенных выше результатов. Полученные кривые представлены на рис. 12. Знание константы $\beta_{e}^{(2)}$ позволило построить в абсолютной мере зависимость $\sigma_{i}^{(2)}(\varepsilon)$ из работы [79]. Для ксенона соответствующая кривая приведена на рис. 13.

Результаты определения констант тушения мета-



Рис. 13. Сечение возбуждения уровня ³Р₂ в ксеноне





стабильных атомов медленными электронами в инертных газах представлены в табл. V.

Таблица V. Результаты определения констант тушения метастабильных атомов медленными электронами в инертных газах

Метастабиль- ный атом	β _e , 10 ⁻¹⁰ cm ³ c ⁻¹	Зависимость β_{e} от T_{e}	Диапазон изменения <i>Т_е</i> , К
He $(2^{3}S)$	$31 \pm 62,0 \pm 0,34,0 \pm 0,83,4 \pm 0,56,9 \pm 0,7$	Const	550 1100
Ne $({}^{3}P_{2})$		Const	470 1600
Ar $({}^{3}P_{2})$		Const	800 1500
Kr $({}^{3}P_{2})$		См. рис. 12	600
Xe $({}^{3}P_{2})$		* *	600

6.4. Ртуть. Исследование тушения в послесвечении ртути показало, что величина константы девозбуждения метастабильного состояния ${}^{3}P_{2}$ электронным ударом существенно больше соответствующих констант в инертных газах. При $T_{e} \approx 2000$ К она оказалась равна: $\beta_{e}^{(2)} = (2,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-8}$ см³ с⁻¹. Это связано с резким возрастанием сечения возбуждения уровня ${}^{3}P_{2}$ непосредственно у порога; что видно из рис. 14. Для калибровки этой кривой, полученной в [92], была использована приведенная выше константа скорости реакции. Величина сечения в максимуме при $\varepsilon = 5,6$ эВ составляет 2,2 · 10⁻¹⁶ см², что несколько ниже соответствующего сечения, измеренного в работе [93] (3,2 · 10⁻¹⁶ см²), и расчетного значения 3 · 10⁻¹⁶ см² [94].

7. Влияние процессов с образованием быстрых электронов на свойства плазмы. Приведенный выше материал показывает, что процессы (1.1) — (1.3) могут играть важную роль в разрушении возбужденных атомов и в образовании электронов, атомарных и молекулярных ионов. Поскольку плазма представляет собой систему, параметры которой взаимосвязаны, то рассматриваемые реакции оказывают влияние и на другие процессы, например на рекомбинацию, ступенчатое возбуждение, формирование электронной температуры и т.д. Естественно, что роль процессов (1.1) — (1.3) различна в разных экспериментальных условиях, и в каждом случае необходимо конкретное рассмотрение этих явлений и их влияния на параметры плазмы. Подробный анализ возможного влияния обсуждаемых реакций на свойства плазмы содержится в обзоре [6]. Здесь же кратко остановимся только на некоторых, с нашей точки зрения, наиболее интересных вопросах.

В работах [95, 96] было показано, что роль реакций (1.1) — (1.3) особенно возрастает в условиях существования так называемого сплошного электронного спектра в области энергий от энергии возникновения быстрых электронов до нескольких десятых долей электрон-вольт. Появление сплошного электронного спектра в области $\varepsilon >> kT_{e}$ связано с изменением граничных условий для быстрых электронов. Обычно эти электроны уходят на стенку в режиме свободной диффузии, а их коэффициент упругого отражения от стенки близок к нулю [95]. Именно этот случай рассматривался в разделе 2 при расчете функции распределения. Но режим свободной диффузии нарушается, если параметр диффузии Р, равный отношению числа рождающихся на единицу длины трубки в единицу времени быстрых электронов Гек числу ионов Гі, уходящих на стенку в режиме амбиполярной диффузии, оказывается большим единицы. Для выполнения условия квазинейтральности при *P* > 1 необходимо задержать в объеме часть быстрых электронов. Это достигается увеличением пристеночной разности потенциалов от нескольких kT_e/e до потенциалов, соответствующих энергии возникновения электронов в реакциях (1.1) - (1.3). В результате часть быстрых электронов, энергия которых недостаточна для преодоления такой пристеночной разности потенциалов, запирает ся в объеме, и их уход из этой области энергий определяется эффективностью упругих электрон-атомных и электрон-электронных столкновений. За счет этого и образуется сплошной электронный спектр.

Следует отметить, что до появления работы [95] в литературе рассматривалось влияние вида ФР на величину пристеночной разности потенциалов Ф. Так, в [97] было показано, что диффузия на стенки разрядной трубки может вызвать обеднение ΦP в области энергий порядка нескольких kT_e что приведет к уменьшению Φ . Однако изменение Φ , вызванное интенсивным протеканием процессов (1.1)— (1.3), имеет существенные отличия от рассмотренного в [97] как с качественной стороны (в смысле причины явления), так и с количественной (в случае появления сплошного спектра Φ увеличивается и может достигать в зависимости от рода газа и условий значений 4—20 эВ, в то время как изменение Φ , вызванное диффузионным обеднением ΦP , составляет в плазме послесвечения несколько десятых долей электрон-вольт и приводит к уменьшению абсолютного значения Φ).

Возникновение и развитие этого интересного явления наблюдалось в плазме послесвечения инертных газов [98]. Для примера на рис. 15 представлены результаты измерения быстрой части ФР электронов в ксеноне в условиях: давление 0,2 торр, ток 5 мА. С увеличением времени задержки происходит переход от режима свободной диффузии (Р < 1) к режиму существования аномально большого скачка потенциала (P >1). При этом отчетливо наблюдается образование сплошного электронного спектра в области энергий $\varepsilon < 4.5$ эВ, что соответствует проведенному выше анализу. На рис. 16 представлены результаты измерений и расчета потенциала Ф для тех же условий. Видно, что учет возникновения быстрых электронов приводит к согласию результатов расчета и эксперимента. Возникновение сплошного спектра приводит, в свою очередь, к эффективному нагреву медленных, максвелловских электронов быстрыми, что необходимо учитывать при расчете T_e. В этих же условиях в плазме послесвечения возрастает роль ступенчатого возбуждения и ионизации, медленные электроны перестают уходить на стенки трубки и отсутствует их диффузионное остывание [6, 96].



Рис. 15. Функция распределения электронов по скоростям в плазме послесвечения ксенона в различные моменты времени послесвечения



Рис. 16. Пристеночный скачок потенциала Φ в плазме послесвечения ксенона. 1 — эксперимент, 2 — расчет без учета возникновения быстрых электронов и появления аномального скачка потенциала, 3 — с их учетом

Условия для возникновения сплошного электронного спектра можно создавать и искусственно, подавая регулируемый запирающий потенциал на стенки трубки и тем самым управляя оптическими и электрическими параметрами плазмы [86].

Отметим также, что эффекты, связанные с появлением в пристеночном слое скачка потенциала $\Phi >> kT_e/e$, могут наблюдаться не только в бестоковой плазме, но и в других условиях, когда в плазме возникают группы быстрых электронов (разряды с сужениями, стратифицированные разряды).

Заключение. Как видно из представленного выше материала, к настоящему времени благодаря использованию различных экспериментальных методов получена обширная информация о процессах ионизации и тушения с участием возбужденных атомов.

Весьма актуальными с точки зрения практических приложений и интересными для теоретического анализа остаются процессы хемоионизации с участием двух возбужденных частиц, особенно в излучающих состояниях. В этом направлении следует ожидать в ближайшее время увеличения числа работ, в том числе с использованием лазерного возбуждения и девозбуждения отдельных уровней.

Для получения наиболее полной и детальной информации о рассматриваемых процессах необходимо стремиться к комплексному применению различных методов — масс-спектрометрического, пеннинговской электронной спектроскопии и ПЛЭС, что даст возможность использовать преимущества каждого из них и взаимно компенсировать недостатки. Объем получаемой информации необходимо также расширять за счет повышения чувствительности и разрешающей способности экспериментальных установок. Что касается метода ПЛЭС, то уже в ближайшее время будет возможна регистрация электронных спектров в плазме при энергетической разрешающей способности 30 —50 мэВ и чувствительности 10⁴ см⁻³. Возможности метода ПЛЭС могут быть расширены его применением в плазме текущего послесвечения и для изучения процессов хемоионизации в криогенной плазме.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- NeynaberR.H. // Proc. XI Int. Conference on Phys. of Electr. and At. Col.: Pap. and Progr. Rep. Kyoto, 1979. P. 287.
- 2. Леонас В.Б., Калинин А.П. // УФН. 1977. Т. 121. С. 561.
- 3. Смирнов Б.М. // УФН, 1981. Т. 133. С. 569.
- Колоколов Н.Б. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 56.
- КлючаревА.Н., ЯнсонсМ.Л. Элементарные процессы в плазме щелочных металлов. М.: Энергоатомиздат, 1988.
- Колоколов Н.Б., Кудрявцев Б.Б. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1989. С. 127.
- Беденков Н.В., Колоколов Н.Б., Кудрявцев Б.Б. и др. // ЖТФ. 1989. Т. 58. С. 469.
- Колоколов Н.Б., Кудрявцев Б.Б., Романенко В.Б // ЖТФ. 1986. Т.56.С. 1737.
- 9. БлагоевА.Б., Колоколов Н.Б., МиленинВ.М. II ЖТФ. 1972. Т. 42. С. 1701.
- Куприянов С.Е., Кабанов С.П. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1976. С. 189.
- [11] Каган Ю.М., Перель В.И. // УФН. 1973. Т. 81. С. 409.
- 12. Малышев Г.М., ФедоровВ.Д. //Докл. АН СССР. 1953. Т. 52. С. 269.
- Благоев А.Б., Каган Ю.М., Колоколов Н.Б. и др. // ЖТФ. 1975. Т. 45. С. 579.
- 14. Демидов В.И,, Колоколов Н.Б. //ЖТФ. 1978. Т. 48. С. 1832.
- Герасимов Г.З., Лягущенко Р.И., Старцев Г.П. // Опт. и спектр. 1971. Т. 30. С. 606.
- Фриш С.Э. // Спектроскопия газоразрядной плазмы. Л.: Наука, 1970. С. 7.
- 17. Волкова Л.М., Демидов В.И., Колоколов Н.Б. и. др. // ЖТФ. 1983. Т. 53. С. 913.
- 18. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1974.
- 19. Смирнов Б.М. Возбужденные атомы. М.: Энергоиздат, 1982.
- 20. Колоколов Н.Б., Праматаров П.М. // ЖТФ. 1978. Т. 48. С. 294.
- [21] Смирнов Б.М. Ионы и возбужденные атомы в плазме. М.: Атомиздат, 1980.
- 22. Радииг А.А., Смирнов Б.М. Справочник по атомной и молекулярной физике. М.: Атомиздат, 1980.
- 23. Солдатов А.Н. // Опт. и спектр. 1971. Т. 31. С. 181.
- Баранов И.Ю., Демидов В.И., Колоколов Н.Б. // Изв. вузов: Физика. 1982. №8. С. 117.
- 25. Ионих Ю.З., Пенкин Н.П., Самсон А.В. // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. физ., хим. **1974.** № 10. С. 50.
- 26. Rutscher A., Pfau S. // Beitr. Plasmaphys. 1967. Nr. 7. S. 187.
- 27. Blagoev A.B., Popov T.K. // Phys. Lett. A. 1978. V. 66. P. 210.
- 28. Blagoev A.B., Popov T.K. // Phys. Lett. A. 1979. V. 70. P. 416.
- 29. Колоколов Н.Б., Торонов О.Г. // Опт. и спектр. 1983. Т. 55. С. 434.
- Колоколов Н.Б., Торонов О.Г. // Тез. докл. XIX Всесоюз. конф. по спектроскопии. Ч. 1. Томск, 1983. С. 285.
- [31] Колоколов Н.Б., Торонов О.Г. //Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике низкотемпературной плазмы. Ч. 1. Л., 1983. С. 23.
- Blagoev A.B., Mishonov T.M., Popov T.K. // Proc. XV Int. conf. Phen. Ion. Gas.: Contr. pap. Minsk, 1981. P. 381.
- BlagoevA.B., Popov T.K. // Proc. X Jubil. Nat. Conf. Atomic Spectr. Intern. Particip. Veliko Tumovo. Bulgaria. 1982. P. 108.
- Aymar M., Coulomber M. // At. Data Nucl. Data Tables. 1978. V. 21. P.537.
- Wiese W.L., Martin G.A. // Wavelengths and Trans. Prob. for At. and At. Ions. Part II. NSRDS-NBS. V. 68. Washington: US Gov't Print. Of. 1980. P. 359;
- Garrison B.J., Miller W.H., Schaefer H.F. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 3193.
- Девдариани А.З., Демидов В.И., Колоколов Н.Б. и др. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 1646.

- 38. Miller W.H. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 3563.
- 39. Dickinson H.O., RudgeM.R.H. //J.Phys.B. 1970.V.3.P. 1448.
- 40. Cohen J.S., Schneider B. // Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 3230.
- [41] Muller M.W., Merz A., Ruf M.W. et al // Zs. Phys. D. 1991. V. 21. P. 89 (англ.).
- Борисов В.Б., Егоров В.С., Ашурбеков Н.А. // Тез. докл. VI Всесоюз. конф. по физике низкотемпературной плазмы. Л., 1983. С. 20. (Препринт / ЛИЯФ).
- 43. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. М.; Л.: Физматтиз, 1983.
- 44. Hotop H., Niehaus A. // Zs. Phys. 1969. Bd. 228. S. 68.
- 45. Coleman M.L., Hammond R., Dubrin J.W. // Chem. Phys. Lett. 1973. V.I 9. P. 271.
- Chermak F. // J. Electron Spectr. and Related Phenomena. 1976. V. 9. P. 419.
- Le Nadan A., Le Coz G., Tuffin F. et al // J. de Phys. 1982. T. 43. P.1607.
- 48. Brion C.E., McDowell C.A., Stewart W.B. // J. Electr. Spectr. and Related Phenomena. 1972. V. 1. P. 113.
- Никитин А.Г.: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 1992.
- Schmeltekopf A.L., Fehsenfeld F.C. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 3173.
- [51] Bolden R.C., Hemsworth R.S., Shaw M.J. et al // J. Phys. B. 1970.V.3.P. 61.
- 52. Lee F. W., Collins C.B. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. P. 5189.
- Ueno T., Yokoyama A., Takao S. et al // Chem. Phys. Lett. 1980. V. 45. P. 261.
- Koizumi H., Ukai M., Tanaka L. et al // J. Chem. Phys. 1986. V. 85. P. 1931.
- 55. Ионих Ю.З., Пенкин Н.П., Яковицкий С.П. // Опт. и спектр. 1989. Т.66. С. 1285.
- Parr T.P., Parr D.M., Martin R.M. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P.316.
- 57. Sholette W.R., Muschlitz E.E. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. P. 3368.
- West W.P., Cook T.B., Dunning F.B. et al // J. Chem. Phys. 1975. V.63. P.1237.
- 59. Jerram P.A., Smith A.C.H. //J. Phys. B. 1985. V. 18. P. 1747.
- 60. Hurt W.B., Grable W.C. // J. Chem. Phys. 1972. V. 57. P. 734.
- [61] Chang R.S.F., Setser D.W., Taylor G.W. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 25. P. 201.
- Ионих Ю.З., Колоколов Н.Б., Кудрявцев А. А. и др. // Опт. и спектр. 1991. Т. 71. С. 941.
- 63. Harada Y., Ohno K., Mutoh H. // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 3251.
- Hotop H., Niehaus A. // Int. J. Mass. Spectr. Ion. Phys. 1970. No. 5. P. 415.
- 65. Yee D.S.C., Stewart W.B., Me Dowell C.A. et al. // J. Electr. Spectr. Relat. Phen. 1975. V. 7. P. 93.
- Jones M.T., Dreiling T.D., Setser D. W. et al // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 4501.
- Golde M.F., Ho Y.-S., Ogura H. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. P.3535.
- Хромов Н.А.: Дис. ... канд. физ.-мат. наук / СПбУ. Санкт-Петербург, 1991.
- Hotop H., Kolb E., Loremen J. // J. Electr. Spectr. 1979. V. 16. P.213.
- Ohno K., Mutoh H., Harada Y. // J. Am. Chem. Soc. 1983. V. 105. P. 4555.
- [71] Иванов Е.Е., Ионих Ю.З., Пенкин Н.П. и др. // ХВЭ. 1984. Т. 18. С. 159.
- 72. Ландау Л. Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963.
- 73. Schuiz G.J. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. P. 378.
- 74. Вайнштейн Л.А., Минаева Л.А. // Журн. прикл. спектр. 1968. Т. 9. С. 60.
- 75. Nesbet R.K. // Phys. Rev. A. 1975. V. 12. P. 444.
- Schaper M., Scheibner H. // Beitr. Plasmaphys. 1969. Bd. 9. S. 45.
- Короткое А.И., Митрюхин Л.К., Прилежаева Н.А. и др. II Тез. докл. Vni Всесоюз. конф. по физике электронных и атомных столкновений. Л.. 1981. С. 199. (Препринт / ЛИЯФ).

Т. 163. № 3] ПРОЦЕССЫ ИОНИЗАЦИИ И ТУШЕНИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ АТОМОВ

- 78. PichanikF.M.L, Simpsonf.A. //Phys-Rev. 1968. V. 168.P.64.
- 79. Brunt J.N.H., King G.C., Read F.H. // J. Phys. B. 1976. V. 9. P. 2195.
- Brunt J.N.H., Kins G.C., Read F.H. // J. Phys. B. 1977. V. 10. P.3781.
- [81] Завилопуло А.А., Снегурский А.В., Шпеник О.Б. и др. // ЖЭТФ. 1981. Т. 81. С. 842.
- 82. Phylips J.M. // J. Phys. B. 1982. V. 15. P. 4259.
- Колоколов Н.Б., Лягущенко Р.И., Праматаров П.М. // ЖТФ. 1977. Т. 47. С. 2108.
- Deloche R., Monchicaurt P., Cheret M.et al. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 1140.
- Wells W.E., Monchicourt P., Deloche R. et al // J. Phys. 1973. V. 34. P.381.
- Колоколов Н.Б., Кудрявцев А.А., Романенко В.А, // ЖТФ. 1988. Т. 58. С. 2098.
- Bates D.R., Bell K.L., Kingston A.E. // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 91. P. 288.
- 88. Schuiz G.J., Fox R.E. // Phys. Rev. 1957. V. 106. P. 1179.

- Фуголь И.Я., Григоращенко О.Н., Мышкис Д.А. // ЖЭТФ. 1971. Т. 60. С. 423.
- 90. Герасимов Г.Н., Старцев Г.П., Фриш М.С. // Опт. и спектр. 1972. Т. 32. С. 1032.
- [91] Вайнштейн Л.А., Собельман И.И., Юков Е.А., Сечения возбуждения атомов и ионов электронами. М.: Наука, 1973.
- 92. Newman D.S., Zubek M., King G.C. //J. Phys. B. **1985.** V. 18. P.185.
- 93. Borst W.L // Phys. Rev. 1969. V. 181. P. 257.
- Moiseiwitsch B.L, Smith S.J. // Rev. Mod. Phys. 1968. V. 40. P. 238.
- 95. Демидов В.И., Колоколов Н.Б. // ЖТФ. 1980. Т. 50. С. 564.
- Demidov V.I., Kolokolov N.B. // Phys. Lett. A. 1982. V. 89. P. 397.
- 97. Жилинский А,П., Ливенирва И.Ф., Цендин Л.Д. // ЖТФ. 1977. Т. 47. С. 304.
- 98. Демидов В.И., Колоколов Н.Б., Торонов О.Г. // Физика плазмы. **1986. Т.** 12. С. 702.