#### ПРОЦЕССЫ ХЕМОИОНИЗАЦИИ

А.Н. Ключарев

(Санкт-Петербургский государственный университет)

(Статья поступила 2.11.92 г., после доработки 25.02.93 г.)

#### СОДЕРЖАНИЕ

- 1. Введение (39).
- Классификация процессов хемоионизации при тепловых столкновениях тяжелых частиц (40). 2.1. Процессы столкновительной ионизации и хемоионизации. 2.2. Основные положения современных теорий хемоионизации.
- Характеристики ансамбля возбужденных частиц в экспериментах по хемоионизации и их влияние на кинетику ионизационных процессов (47).
   Соударения в объеме одиночного пучка.
   Соударения в пересекающихся атомных пучках.
- Хемоионизация при столкновение резонансно-возбужденных атомов и "парадокс натрия" (53). 4.1. Специфика исследований элементарных процессов. 4.2. Экспериментальные методы исследования хемоионизации.
- Процессы хемоионизации с участием ридберговских атомов (62).
   5.1. Столкновения возбужденного и нормального атомов.
   5.2. Парные столкновения высоковозбужденных атомов.
   5.3. Образование пары из положительного и отрицательного ионов.
- Вторичные процессы в экспериментах по хемоионизации (67).
- Хемоионизация в современных приложениях физики и химии низкотемпературной плазмы (69).
- 8. Заключение (70).
- Список литературы (71).

1. Введение. Работы по хемоионизационным процессам начали периодически появляться в физической литературе, начиная с 70-х годов (см. [1—4]). Это было обусловлено началом широкого экспериментального и теоретического исследования хемоионизации в ряде научных центров и той значимостью, которая придавалась практическим аспектам таких работ фундаментального характера, начатых на рубеже 30-х годов [5], в период времени, во многом определивший развитие современной физики в целом. Несмотря на большой объем публикаций, интерес к этим исследованиям не ослабевает. Изучая физику хемоионизационных процессов, исследователи имеют дело с основополагающими положениями теории атомных столкновений и физики низкотемпературной плазмы, что дает возможность обнаружения новых явлений и закономерностей. Одним из таких результатов явилось наблюдение явления образования фоторезонансной плазмы при облучении газовой среды светом с длинами волн, соответствующими резонансным переходам в атомах. Процесс образования такой плазмы нельзя описать закономерностями, ранее известными в физике газового разряда. В свою очередь это привело к развитию нового научного направления изучения плазмы высокой степени ионизации в отсутствие внешних электрического и магнитного полей, обладающей экстремальными свойствами по сравнению с равновесной газоразрядной плазмой. В значительной степени благодаря работам по хемоионизации получили новый импульс работы по оптогальванической спектроскопии, развитие новых методов управления параметрами плазмы за счет внешнего облучения светом, исследования многочастичных взаимодействий и их влияния на термодинамические свойства плазмы, разработка и создание новых систем нелинейного преобразования и стабилизации частоты излучения, ионного легирования и травления и т.д.

В большем или меньшем объеме хемоионизация рассматривалась во многих серьезных изданиях монографического характера (см., например, [2]). Однако, в силу ограничений на объем подобных публикаций, ряд спорных мест исследований по хемоионизации не нашел в них своего отражения. Обзорные работы более узкой направленности, что, как правило, определялось профессиональными интересами их авторов, не дают общего представления о проблеме в целом. Кроме того, накопившийся к настоящему времени материал по константам хемоионизации, полученный разными авторами, требует для своего использования проведения предварительного анализа методологического характера. Прежде всего это связано с тем обстоятельством, что во многих экспериментах не обращалось должного внимания на возможные отступления вида функции распределения по скоростям частиц-партнеров по соударениям от равновесной. В частности это не позволяло использовать результаты по хемоионизации, полученные в пучковых экспериментах применительно к условиям плазмы.

Предлагаемый обзор, по мнению автора, в заметной степени заполняет информационный пробел по названным выше вопросам, сохраняющийся в физической литературе.

# 2. Классификация процессов хемоионизации при тепловых столкновениях тяжелых частиц.

**2.1.** В зависимости от состояния частиц-партнеров во входном и выходном каналах реакции вся совокупность ионизационных процессов при столкновениях атомов и молекул может быть разделена на процесс сы столкнов и молекул может быть разделена на процесс сы столкнов и и зации. Такое достаточно условное разделение обусловлено прежде всего соотношением потенциальной (энергии возбуждения) и кинетической (энергии относительного движения) энергий партнеров.

В широком диапазоне тепловых и субтепловых скоростей столкновений ионизация предполагает образование промежуточного квазимолекулярного комплекса со специфическими "химическими" связями. Стабилизация такого комплекса либо его распад с образованием заряженных фрагментов определяется совокупностью таких параметров, как природа сталкивающихся частиц, степень их возбуждения, особенности потенциалов межатомных взаимодействий. Для столкновительной ионизации характерна основополагающая роль кинетической энергии, для хемоионизации определяющим оказывается характер возбуждения партнеров. Для физики и химии низкотемпературной плазмы первоочередной интерес представляют процессы хемоионизации, при которых переход в ионизационный континуум происходит в основном за счет внутренней энергии возбуждения, и ионизация приводит к изменению

химической структуры частиц — перераспределению внешних электронов партнеров:

$$X + Y \rightarrow XY^+ + e. \tag{2.1}$$

Реакции хемоионизации традиционно рассматриваются в физике плазмы как один из эффективных каналов образования молекулярных ионов. Каналы образования заряженных частиц открываются уже при возбуждении атомов в самые низкие из всех возможных (резонансные) энергетические состояния

$$X^* + X^* \to X_2^+ + e (AU),$$
 (2.2)

$$X^* + X^* \to X^+ + X + e (\Pi И).$$
 (2.3)

При парных столкновениях возбужденных частиц (2.2), (2.3) возможны два канала ионизации ассоциативная ионизация (АИ) и ионизация пеннинговского типа (ПИ). Эти реакции представляют особый интерес с точки зрения практических приложений, поскольку могут приводить к образованию заряженных частиц при минимальных затратах энергии внешнего источника. Процесс (2.2) в литературе иногда называют ассоциативной пеннинговской ионизацией (ПАИ), а процесс АИ с участием возбужденного и нормального атомов — ионизацией Хорнбека—Молнара.

Столкновения с участием возбужденных атомов, приводящие к ионизации, сопровождаются взаимодействиями начального дискретного состояния не только с ионизационным континуумом, но и с кулоновским сгущением термов ридберговских атомов. Таким образом, помимо ионизации возможны переходы с заселением верхних высоковозбужденных состояний (BBA). Вероятность выживания системы  $X_2^*$  на ковалентном терме до начала автоионизации  $P = 1 - p_m$ , где  $p_m$  — вероятность перехода в иные дискретные состояния X\*\*, отличные от начального. Последние в свою очередь также принимают участие в процессах ассоциативной и прямой ионизации

$$X^{**} + X \rightarrow X_2^+ + e,$$
 (2.4)

$$X^{**} + X \rightarrow X^{+} + X + e,$$
 (2.5)

а также в процессе образования пары из положительного и отрицательного ионов

$$X^{**} + X \to X^+ + X^-.$$
 (2.6)

Развитие лазерных методов исследований позволили начать широкие исследования ионизации при парных столкновениях ридберговских атомов

$$X^{**} + X^{**} \rightarrow X_2^+ + e,$$
 (2.7)

$$\rightarrow X^+ + X + e, \qquad (2.8)$$

$$\rightarrow X^+ + X^-. \tag{2.9}$$

В 30-е годы было обращено внимание на большие значения сечения реакций обмена при тепловых столкновениях атомов металлов (М) с гомоядерными (Х<sub>2</sub>) и гетероядерными (ХҮ) двухатомными молекулами галогенов. Для объяснения порядка величины получаемых сечений (10<sup>-14</sup>—10<sup>-15</sup> см<sup>2</sup>) тогда же была предложена модель процесса, получившая позднее название гарпунной. По этой модели реакция идет через промежуточные ионные состояния, образующиеся в процессе перехода электрона от щелочного атома к электронно-отрицательной молекуле, и сохраняется представление о квазипересечении ковалентных термов реагентов и ионных термов продуктов реакций. Но в отличие от рассмотренных выше случаев речь теперь идет о многомерных поверхностях потенциальной энергии, что усложняет проведение соответствующих квантовомеханических расчетов.

Процессы хемоионизации при столкновениях атомов с молекулами, как правило, являются многоканальными:

$$M + XY \rightarrow M^{+} + XY^{-},$$
  

$$\rightarrow M^{+} + X + Y^{-},$$
  

$$\rightarrow M^{+} + X^{-} + Y.$$
(2.10)

В квантовой молекулярной химии используются понятия адиабатического и вертикального сродства молекулы к электрону. Адиабатическое сродство, аналогичное энергии связи валентного электрона для атома, отвечает переходу между основными колебательными уровнями молекулы и соответствующего отрицательного иона. Вертикальное сродство к электрону подразумевает переходы с участием колебательно-возбужденных состояний. По гарпунной модели образование заряженных продуктов реакции возможно за счет диссоциации или стабилизации промежуточного ионного комплекса. В упрощенном варианте полное сечение ионизации дается соотношением

$$\sigma = 2\pi R_c^2 p'(1-p'), \qquad (2.11)$$

где *p'* — усредненная вероятность переноса электрона от атома к молекуле для среднего значения прицельного параметра, рассчитываемая по теории Ландау—Зинера. В случае невозбужденных частиц-партнеров реакции (2.10) требуют энергии порядка электрон-вольта.

Развитие лазерной техники позволило получить экспериментальные данные об эффективностях процессов типа (2.10) с участием возбужденных атомов,

идущих как с выделением, так и с поглощением энергии.

В работе [6] была обнаружена зависимость эффективного сечения образования ионной пары от степени колебательного возбуждения галогенсодержащих молекул при тепловых столкновениях с щелочными атомами. В этом случае влияние колебательного возбуждения на эффективность процесса переноса электрона может быть обусловлено целым рядом причин: уменьшением величины энергетического порога реакции; изменением величины энергии вертикального сродства к электрону и т. д. Эти результаты имеют несомненный практический интерес для проблемы детектирования колебательновозбужденных молекул. У галогенсодержащих молекул, характеризуемых высокими значениями  $(10^{-7} \text{ см}^{-3}/\text{с}, \text{ SF})$  константы прилипания медленных электронов, выход отрицательных ионов при тепловых столкновениях с ВВА определяется эффективностью процесса прилипания высоковозбужденного электрона (ВВЭ). Это следует из теории и подтверждается результатами измерений констант скорости ионизации BBA с n = 20 - 100 при столкновениях с молекулами галогенидов. В импульсном приближении сечение столкновения ВВА с молекулами мишени определяется сечением рассеяния ВВЭ с энергиями порядка 10<sup>-3</sup> эВ на галогенсодержащей молекуле. Столь большие значения сечений ионизации порядка  $10^{-12} - 10^{-13}$  см<sup>2</sup> наблюдаются в тепловых столкновениях BBA с молекулами — H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, О<sub>2</sub> и другими, когда вращательное девозбуждение молекулы обеспечивает энергию, необходимую для отрыва ВВЭ.

В настоящее время в литературе существует достаточное количество работ обзорного характера (см., например, [1—4, 7]), где можно найти необходимый справочный материал по эффективности процессов типа (2.1) — (2.10).

2.2. Основные положения современных теорий хемоионизации. Общепринятый метод теоретического рассмотрения процессов хемоионизации основывается на адиабатическом приближении; см., например, обзорную работу [8], основные положения которой здесь использованы.

Если энергия возбуждения атома X\* больше потенциала ионизации частицы Y, то имеет место пеннинговская ассоциативная ионизация. В этом случае при всех конечных межъядерных расстояниях квазимолекула X\*Y находится в автоионизационном состоянии, распадающемся с испусканием электрона и образованием молекулярного иона XY<sup>+</sup>, если существование такового возможно. Соответствующая картина потенциальных кривых изображена на рис. 1, *a*. Ос-



Рис. 1. Потенциальные кривые квазимолекулы X\*Y. E — полная энергия системы,  $\Gamma(R)$  — ширина квазистационарного состояния X\*Y, X\*\*Y — диабатические молекулярные ридберговские состояния, примыкающие к границе сплошного спектра  $U_i(R)$ ,  $\Delta R$  — область перехода,  $U_{\beta}(R)$  — диабатический ковалентный терм системы X\*Y. a — Энергия возбуждения атома X\* больше потенциала ионизации атома Y.  $\delta$  — Энергия возбуждения атома X\* меньше потенциала ионизации частицы Y, диабатические потенциальные кривые X\*Y и X<sup>+</sup>Y сближаются без пересечения. s — То же, что и в случае  $\delta$ , но реализуется пересечение потенциальных кривых квазимолекулы и молекулярного иона

новы теории ПАИ разработаны в [9, 10]. Если энергия возбуждения меньше потенциала ионизации, то существуют две возможности осуществления реакции (2.1). В первом варианте диабатические потенциальные кривые  $U_{\beta}(R)$ ,  $U_{i}(R)$  соответственно квазимолекулы **X**<sup>\*</sup>**Y**и молекулярного иона **X**Y<sup>+</sup> сближаются, но никогда не пересекаются. В этом случае при

достаточном сближении термов в широкой области межъядерных расстояний происходит переход, обусловленный неадиабатической связью электронного и ядерного движений. Соответствующая схематическая картина термов приведена на рис. 1,6. Теоретические исследования процесса АИ, которой отвечает картина термов, изображенная на рис. 1,6, выполнены в [11—13]. Во втором варианте (рис. 1,6) диабатический терм  $U_{\beta}(R)$  пересекается с совокупностью кулоновских состояний Х\*\*Ү и границей континуума  $U_{i}(R)$  в окрестности межъядерного расстояния  $R = R_{c}$  и становится автоионизационным при  $R \leq R_{c}$ . Теория АИ, основанная на такой схеме термов, однако без учета взаимодействия с кулоновским сгущением, была предложена в [14, 15]. Реакция АИ в принципиальном отношении является процессом с бесконечным числом каналов, который протекает с участием ридберговских состояний и состояний сплошного спектра. В 70-е годы большинство теоретических исследований процесса АИ было выполнено без учета множества пересечений, которые имеют место задолго до пересечения исходного ковалентного терма квазимолекулы с границей ионного молекулярного континуума. Попытка же учесть неизбежные при достаточно высоких значениях главного квантового числа начального состояния многократные пересечения термов в рамках традиционных подходов, основанных на индивидуальном рассмотрении каждого пересечения для высоких возбужденных состояний, не приводит к сколько-нибудь обозримым результатам. В связи с этим представляют интерес разработки таких методов, которые позволили бы учесть многократный характер пересечения термов. Попытка такого подхода, названного его авторами "диффузионный подход к процессу столкновительной ионизации возбужденных атомов", была предпринята в [16].

Под этим названием понимается диффузия по энергетическим состояниям квазимолекулы в одном акте столкновений: основным параметром столкновений является энергия связи возбужденного электрона. В результате "диффузии" исходный одиночный терм квазимолекулы при  $R \rightarrow \infty$  трансформируется при  $R \sim R_c$  в жгут типа конического сечения с эффективной шириной порядка 0,1 эВ (щелочные атомы) в области пересечения ковалентного и ионного термов (рис. 2).

Теория диссоциативной рекомбинации (ДР) медленного электрона на молекулярном ионе с учетом влияния ридберговских уровней должна правильно воспроизводить на комплексной плоскости импульса электрона движения полюсов адиабатической Sматрицы в зависимости от межъядерного расстояния. Аналитическая структура S-матрицы в окрестности границы сплошного спектра из-за наличия дальнодействующего кулоновского поля отличается от общеизвестной, которая приведена, например, в монографии [17]. Теория ДР (см. [18-20]) показывает, что ридберговские состояния сильно влияют на зависимость сечения ДР от энергии электрона. Отсюда ясно, что, для того чтобы правильно вычислить вероятность АИ-реакции, обратной ДР, необходимо учитывать кулоновское сгущение уровней. К настоящему времени в практически удобной форме развита квантовая по движению ядер теория [21] околопороговой эндотермической АИ при столкновении слабовозбужденного атома Х\* с атомом Ү. В этой теории учтено неадиабатическое взаимодействие ридберговских состояний с ионизационным континуумом. Все рассмотрение основывается на интегральном методе квантового дефекта (МКД) с использованием схемы потенциальных кривых, изображенной на рис. 1,в.

Движение слабосвязанного электрона в высоковозбужденном ридберговском состоянии молекулы можно представить наглядно как движение частицы в кулоновском поле, нарушаемое рассеянием электрона на ионном остове. Поэтому при рассмотрении процессов, затрагивающих ридберговский электрон, естественно использовать понятия и методы квантовой теории рассеяния медленных электронов на молекулярных ионах. Это обстоятельство и наводит на мысль использовать при расчетах метод многоканального квантового дефекта. Первоначальная формулировка этого метода применительно к двухатомным молекулам была дана в работах Фано [22, 23]. Однако в таком подходе, основанном на отборе по определенным граничным условиям множества решений уравнения Шрёдингера, возникает трудность, связанная с необходимостью сшивания неадиабатических электронно-вращательных волновых функций с адиабатическими волновыми функциями электрона (в состоянии с направлением квантования орбитального момента на межъядерную ось), находящегося в окрестности ионного остова. Поэтому более удобной для описания АИ является формулировка МКД, основанная на интегральном представлении уравнения Шрёдингера [21, 24—26]. Интегральный вариант МКД позволяет выразить сечение АИ по разным каналам через характеристики рассеяния ВВЭ на молекулярном ионе и адиабатическую К-матрицу, которая описывает смешивание электронных состояний с различными орбитальными моментами *l*.

Полуклассическая теория эндотермической АИ вблизи порога была разработана в [27, 28], кванто-



Рис. 2. Качественная картина пересечения ковалентных и ионного термов в "диффузионной" модели АИ [16]

вый вариант теории представлен в [21]. С целью упрощения вычислений в [21] был принят ряд допущений, согласно которым орбитальный момент / ридберговского электрона сохраняется и не связан с угловым моментом относительного движения атомов Х\* и У; основной вклад в процесс (2.1) вносят только состояния ридберговских серий, имеющих ионизационный предел соответствующий ближайшему закрытому каналу. При этом все параметры, используемые при расчете парциальных сечений АИ, являются адиабатическими характеристиками, которые могут быть либо вычислены методами квантовой химии, либо восстановлены по экспериментальным данным. Однако число таких параметров не может быть слишком велико, иначе при их определении для конкретной пары атомов приходится привлекать большой объем априорной информации, что уменьшает предсказательные возможности теории.

По [21] вблизи порога полное сечение  $\sigma_{AM}$  ведет себя каклинейная функция энергии. Этот пороговый закон отличается от закона  $E^{3/2}$ , полученного в полуклассическом приближении для эндотермической АИ [28].

Для иллюстрации возможности использования теоретического расчета [21] при анализе экспериментальных результатов приведем полученное в работе выражение для константы скорости АИ  $k_{AH}(T)$ при температуре газа много меньше энергии колебательного кванта молекулярного иона X<sup>+</sup>Y (предполагается, что энергетический разброс ансамбля частиц значительно меньше расстояния между ридберговскими уровнями закрытого канала):

$$k_{\rm AM}(T) = AS(T)T^{1/2} \exp(-E_{\beta}/T),$$
 (2.12)

$$\begin{split} A &= 8\pi^2 R_0^2 \left(\frac{2}{\pi M}\right)^{1/2}, \\ S(T) &= \sum_\beta g_\beta V_\beta^2 (\alpha_{\beta 0}^2 + \\ &+ \alpha_{\beta 1}^2 \frac{\gamma_i}{T\gamma} \sum_{\nu > \overline{\nu}}^\infty \frac{\exp(-\varepsilon_\nu / T)}{\nu^3}, \end{split}$$

 $g_{\beta}$  — статистический вес диссоциативного канала реакции,  $\varepsilon_{v}$  — положение ридберговского резонанса, отсчитанное от порога реакции, M — приведенная масса атомов X\* иY,  $\alpha_{\beta v}$  — фактор Франка—Кондона для перехода с диссоциативного  $U_{\beta}$  на ионный терм  $U_{i}$  (v = 0,1),  $2V_{\beta}^{2} = \Gamma_{\beta}$  — автоионизационная адиабатическая ширина диссоциативного терма,  $\gamma_{i}$  — скорость автоионизации,  $\gamma = \gamma_{i} + V_{\beta}^{2}$ ,  $R_{0}$  — межъядерное расстояние, соответствующее пересечению начального и конечного (ионного) термов квазимолекулы,  $E_{\beta}$  — порог реакции AU в системе центра масс для  $\beta$ -гоканала,  $\overline{v} = (2\omega_{e})^{-1/2} (\omega_{e}$  —частота колебательного кванта молекулярного иона).

При низких температурах  $T \leq (\overline{\nu})^{-3}$  ридберговские резонансы могут заметно влиять на температурную зависимость величины S(T), но при  $T \ll E_{\beta}$  это происходит в области, где  $k_{AH}(T)$  экспоненциально мала. Исключение составляет случай  $E_{\beta} \leq T \ll \omega_e$ , когда  $k_{AH}(T)$  порядка  $T^{-1/2} \exp[-(E_{\beta} + \varepsilon_{\overline{\nu}})/T]$ . Если  $\omega_e \gg T \gg (\overline{\nu})^{-3}$ , функция S(T) становится постоянной, и наличие ридберговских резонансов сказывается только на ее величине. При  $T \geq \omega_e$  константа скорости представляется в виде

$$k_{\rm AH}(T) = A \left( 1 + \frac{2T}{E_{\beta}} \right) T^{1/2} \exp \frac{T}{E_{\beta}}, \qquad (2.13)$$

где

$$A = \left(\frac{8}{\pi M}\right)^{1/2} \omega_{\rm e}^{-1} \sigma_{\rm AM}(\omega_{\rm e}) E_{\beta}.$$

Изложенная выше теория была проверена на примере реакции  $N(^{2}D) + O(^{3}P) \rightarrow NO^{+}(X'\Sigma^{+}) + e$ . Расчет показал, что формулы (2.12), (2.13) дают константу скорости АИ с точностью до 15 % в интервале температур от 4500 до 7500 К. Получающаяся при этом температурная зависимость согласуется с экспериментальными данными.

При рассмотрении ассоциативной ионизации в случае столкновения слабовозбужденного и нормального атомов использование адиабатического приближения является физически оправданным. Когда же в процессе АИ участвует высоковозбужденный ридберговский атом, применимость адиабатического приближения нарушается и включаются механизмы реакции АИ, имеющие принципиально другую природу, чем те, что рассмотрены выше. При столкновении ридберговского атома  $X^{**}(n)$  с частицей Y возможен пролет этой частицы около атомного остатка  $X^+$  с прицельным параметром  $\rho$ , малым по сравнению с радиусом  $r_n \sim n^2$  боровской орбиты внешнего электрона атома  $X^{**}(n)$ . Ассоциативная ионизация при этом происходит в результате обмена энергией между внешним электроном и внутренними электронами квазимолекулярного или молекулярного иона.

Механизм обмена энергией может оказаться особенно эффективным в случае гомоядерной системы  $(X^{+}, X) + e$ , когда с большим сечением идет процесс резонансной перезарядки в квазимолекулярном ионе X<sup>+</sup>Y [29, 30]. В работах [14, 31] для резонансного и квазирезонансного случаев в духе теории возмущений рассмотрены процессы АИ при столкновении X\*\*(n) с собственным нейтральным атомом X или атомом У другой природы. Анализ результатов этих работ показывает, что в области средних значений *п* (для щелочных атомов  $n \approx 10-15$ ) вероятность перехода может достигать значений порядка единицы, и применение теории возмущения становится проблематичным. В области малых n < 10 теория [14,31] достаточно точно описывает результаты эксперимента, хотя в этой области *п* представляется разумным и использование подходов, основанных на адиабатическом приближении. Из сказанного ясно, что теория АИ при столкновении ридберговских атомов нуждается в дальнейшем развитии.

Интересный шаг в этом направлении сделан в [32]. В этой работе рассматривается реакция АИ, которая происходит при столкновении атома У с атомным остовом Х<sup>+</sup> за счет взаимодействия с дипольным моментом квазимолекулярного (молекулярного) иона X<sup>+</sup>Y. Дипольный момент иона X<sup>+</sup>Y возникает из-за смещения в ходе столкновения его внутренних электронов относительно ядер X<sup>+</sup> и Y. В рассматриваемом механизме электронное состояние иона  $X^{+}Y$  не изменяется, и потому процесс АИ идет за счет обмена энергией между ридберговским электроном и относительным движением атомов. В [32] было показано, что предлагаемый механизм перехода наиболее эффективен для систем X + Y, у которых потенциальная кривая U<sub>i</sub> имеет глубокую яму  $E_0$  и велика частота нижнего колебательного кванта *ω*<sub>е</sub> иона Х<sup>+</sup>Υ. Эти условия хорошо выполняются, например, при столкновении сильновозбужденного атома водорода с атомами инертных газов.

В рамках теории возмущений авторы [32] показали, что с наибольшей вероятностью происходят переходы ридберговского электрона с частотами  $\omega_{n\varepsilon} = |\varepsilon_n| + \varepsilon$ ,  $|\varepsilon_n| = (2n^2)^{-1}$ ,  $\varepsilon$  — энергия свободного электрона, меньшими или порядка  $\omega_{\varepsilon}$ . При

 $\omega_{ne} > \omega_e$  в *E* << *E*<sub>0</sub> происходит экспоненциальное падение вероятности АИ. Поэтому для физики низкотемпературной плазмы представляет интерес рассматривать реакцию АИ с образованием молекулярных ионов X<sup>+</sup>Y только вблизи границы диссоциации. Здесь *E*,  $\varepsilon$  отсчитываются от границы диссоциации иона X<sup>+</sup>Y. Эффективность предложенного в [32] механизма АИ проверялась на примере столкновения BBA водорода с атомом гелия. Расчет указал на преобладание данного механизма в области *n* < 25—30 (при *T* ≈ 300 K) над ионизацией, рассчитанной по модели упругого рассеяния слабосвязанного электрона на налетающем атоме [33].

Относительно менее исследованным вплоть до последнего времени остаются вопросы теории ионизации в столкновениях двух ридберговских атомов. Так, все еще не потеряли своего значения результаты работы [34] по расчету таких сечений методом Монте-Карло. Параметризированное в атомных единицах сечение ионизационного процесса из [34]

$$\sigma(n,v) = 0.703v^{-0.65}n^{3.35} \tag{2.14}$$

для значений  $v/v \leq 1$  (здесь  $v_e$  — скорость движения ридберговского электрона на орбите, сечение имеет максимум в области значений квантового числа *n*, для которых скорость высоковозбужденного электрона становится равной атомной) было использовано в [35] при расчете констант хемоионизации (2.7), (2.8) в литии. Рассчитанная для температурного интервала  $1-10^3$  К зависимость  $k_{AM}(n)$  в области тепловых энергий обладает характерной структурой (рис. 3), обусловленной квазирезонансами между удвоенной энергией возбуждения исходного состояния и термами возбужденного ионного комплекса  $X^*(n)X^+$ . Обращает на себя внимание обратный характер зависимости k(T) в разных выходных каналах — ассоциативной и пеннинговской ионизации. Из данной модели также следует, что коэффициенты ветвления реакции хемоионизации (2.7), (2.8)  $\gamma = k_{AM} / k_{\Pi M}$  в диапазоне температур 10<sup>3</sup> +10 K изменяется от 5 до 40 %.

В столкновениях тепловых и субтепловых энергий ковалентная конфигурация X\*\*X\*\*, устойчивая относительно ионизации на больших межъядерных расстояниях, при уменьшении *R* может распадаться с образованием иона и атома в возбужденном состоянии. Кроме того, в результате парных столкновений ридберговские атомы могут перейти в отличные от исходных возбужденные состояния, поскольку первичные квазистационарные молекулярные термы связаны неадиабатическим взаимодействием с ковалентными термами, отвечающими другим близлежащим устойчивым атомным конфигурациям.



Рис. 3. Зависимости константы скорости хемоионизации при парных столкновениях ридберговских атомов, штриховая линия — расчет по [34] для процесса (2.8), сплошная кривая — расчет [35] процесса (2.1), точки — экспериментальные значения [35]; *T* = 85 K

При начальной *nPnP*-конфигурации для щелочных атомов это могут быть конфигурации nSnS, nS(n - 2)D и т.д. У щелочных атомов известны возбужденные состояния отрицательного иона с энергией возбуждения, сравнимой с энергией дважды возбужденного ридберговского атома. При сближении ионов  $X^+$  и  $(X^*)^-$  ионные автоионизационные термы также могут взаимодействовать с соседними ковалентными конфигурациями. Благодаря перечисленным выше открытым каналам взаимодействия при медленных столкновениях двух ридберговских атомов могут заселяться нижележащие атомные конфигурации, образовываться положительные и отрицательные ионы в различных автоионизационных состояниях, например, с образованием в выходном канале реакции пары  $X^+ + X^*$  (рис. 4).



Рис. 4. Схематическая картина квазипересечения термов, отвечающая случаю столкновения двух высоковозбужденных атомов рубидия

В ряде случаев оказывается полезной оценка константы скорости ионизации без детального анализа динамики возможных переходов между конфигурациями при помощи выражений, полученных в классическом приближении [36] (см. также [2, 37, 38]) для процесса ПИ, обусловленного диполь-дипольным взаимодействием.

В последующих работах [39, 40] модель [36—38] была дополнена учетом влияния особенностей структуры квазимолекулярных термов и обменного взаимодействия на автоионизационную ширину терма  $\Gamma(R)$  — вероятность ионизации в единицу времени при заданном межатомном расстоянии R. Модель была апробирована при расчете сечений пеннинговской ионизации в тепловых столкновениях с участием возбужденных и нормальных атомов инертных газов, а также атомов Cd, Zn, Hg (см. [41]).

По [2] вероятность реакции (2.8) в единицу времени при фиксированном межъядерном расстоянии может быть записана в виде

$$W(R) = 2\pi |V_{if}(R)|^2 g_f, \qquad (2.15)$$

где индексы і и f относятся соответственно к состояниям квазимолекул X\*(*nL*), X\*(*nL*) и X(*n'L'*), X<sup>+</sup>;  $V_{\rm if}$  — матричный элемент между начальным і и конечным f состояниями оператора диполь-дипольного взаимодействия атомов;  $g_{\rm f}$  — плотность конечных состояний.

Для вычисления средней вероятности перехода во все разрешенные конечные состояния необходимо провести усреднение в (2.15) по начальным состояниям и суммирование по множеству конечных состояний. Тогда сечение  $\sigma_{\text{пи}}$  пеннинговской ионизации выражается через сечение фотоионизации  $\sigma_{\phi}$  возбужденного X\*(*nL*) атома в начальном состоянии. Воспользовавшись приближениями Крамерса для  $\sigma_{\phi}$  и приближением прямолинейности пролета атомов со скоростью относительного движения v, получаем выражениедля  $\sigma_{\text{пи}}$  (a.e.):

$$\sigma_{\Pi III}(v) = \frac{11.9}{v^{2/5} (n_{\text{eff}}^*)^2} \left( \sum_{\mathbf{f}} \frac{f_{\mathbf{f}i}}{\omega_{if}} \right)^{2/5}, \qquad (2.16)$$

где  $n_{eff}^*$  — эффективное главное квантовое число начального возбужденного X\*(*nL*) состояния атома;  $f_{fi}$  — сила осциллятора для перехода атома из нижележащих состояний, входящих в множество конечных (f) состояний, в начальное (i) возбужденное состояние атома;  $\omega_{if}$  — частота соответствующих переходов; суммирование производится по всем возможным конечным n'L'-состояниям.

Заметим, что формула (2.16) применима только в случае прицельных параметров столкновений, больших суммы боровских радиусов двух высоковоз-

бужденных атомов (  $\rho \ge 4n_{\text{eff}}^{*2}$ ). Лишь в этом случае можно воспользоваться мультипольным разложением для электростатического взаимодействия. В то же время значения  $\rho \leq 4n_{\text{eff}}^{*2}$  могут вносить заметный вклад в ионизацию. Поэтому для надежной оценки  $\sigma$ по [2, 36-38] необходимо уметь вычислять полную вероятность автоионизационного распада квазимолекулы X\*\*X\*\* при межъядерных расстояниях  $R < 4 n_{eff}^{*2}$ что является самостоятельной задачей. Кроме того, в условиях подобных экспериментов следует ожидать селективное заселение ряда нижележащих состояний, сопровождающееся особенностями в спектрах флуоресценции и электронном спектре. Пример проведения подобного расчета в [42] для исходного 11 <sup>2</sup>Р-состояния атома рубидия показал, что наибольший вклад в ионизацию вносят каналы с образованием иона  $Rb^+$  и атомов рубидия в 9 <sup>2</sup>S- и 7 <sup>2</sup>D-состояниях, пороги которых энергетически расположены ближе всего к  $11^2$ P,  $11^2$ P-конфигурации. Особенно значительным при этом оказывается вклад канала с образованием 9  $^{2}$ S-состояния, поскольку разностная энергия 11<sup>2</sup>P, 11<sup>2</sup>P- и Rb<sup>+</sup>, Rb 9 <sup>2</sup>S-конфигураций составляет величину порядка 50 см<sup>-1</sup>. Однако возможность приложения теоретической модели [36—38] для двух столь близко расположенных атомных конфигураций требует, по-видимому, специального рассмотрения. Каналы реакции с образованием атомов в любом из остальных энергетически возможных возбужденных <sup>2</sup>S- и <sup>2</sup>D-состояний оказываются на порядок, а с образованием атома в основном состоянии на два порядка менее эффективны.

Важным источником информации о структуре квазимолекулярных термов и надежным способом их идентификации являются спектры электронов, формируемых в реакциях (2.1)—(2.9). Основные принципы вычисления таких спектров в классическом приближении были для отталкивательной области потенциалов взаимодействия рассмотрены в [2]. В [41] показано, что при энергиях, меньших максимальных, при которых возможен эффект орбитирования, существуют два типа особенностей электронного спектра: статистические, определяемые зависимостью энергии испущенного электрона от межъядерных расстояний, и динамические, обусловленные движением атомов в исходном потенциале притяжения.

В субтепловом диапазоне энергии могут проявляться новые квантовомеханические эффекты атомно-молекулярных взаимодействий, обусловленные увеличением длины волны де Бройля системы сталкивающихся частиц, когда она становится больше характерных расстояний межчастичного взаимодействия. При этом теряют силу квазиклассические представления квантовой механики, а возникающие новые явления могут получить объяснение лишь с позицией волновой механики, например интерференции падающей и рассеянной парциальных волн. В обычном тепловом диапазоне энергий такого рода интерференционные эффекты уменьшаются за счет усреднения вклада большого числа парциальных волн — в субтепловом диапазоне эффективное число парциальных волн в разложении волны де Бройля падает. Позволяя наблюдать резонансную структуру сечений реакций, исследования в субтепловом диапазоне дают возможность получения новой количественной информации о потенциалах межчастичного взаимодействия и структуре квазимолекулярных термов.

В диапазоне малых скоростей также существенно возрастает время взаимодействия сталкивающихся частиц. Как следствие, важную роль начинают играть слабые дальнодействующие взаимодействия типа магнитного диполь-дипольного, в результате чего частицы могут быть "захвачены" на квазиустойчивые орбитали с образованием промежуточных состояний. Такого рода условия типичны для возникновения эффектов существенно неизотропного рассеяния "глории" со сложной осцилляционной структурой. Такая структура также может быть исследована лишь для конечного числа парциальных волн. Наконец, в столкновениях субтепловых энергий вероятности стимулированных и спонтанных излучательных переходов за время столкновений может быть близка к единице и излучение является действующим фактором, определяющим динамику столкновений даже в слабых световых полях. Это открывает возможность постановки новых экспериментов в области столкновений, индуцированных излучением.

3. Характеристики ансамбля возбужденных частиц в экспериментах по хемоионизации и их влияние на кинетику ионизационных процессов. Оптическое возбуждение, позволяющее избирательно заселять отдельные возбужденные состояния атомов и молекул, представляет собой самостоятельный метод экспериментальной физики, широко используемый при исследованиях по хемоионизации. Сама идея применения оптического возбуждения вещества в газовой фазе для стимулирования химических реакций была реализована еще в 20-е годы [45]. Дальнейшее развитие метода связано в основном с появлением и развитием техники перестраиваемых лазеров. Здесь не будут рассматриваться поляризационные эффекты, возникающие при взаимодействии света с веществом и приводящие к выстраиванию и ориентации атомов. Такой подход представляется

оправданным при рассмотрении оптически плотных сред, на которых названные эффекты малосущественны [46], в частности, в условиях низкотемпературной плазмы. При названном допущении поле излучения описывается интенсивностью  $I_{\nu}$  либо потоком энергии излучения  $h\nu I_{\nu}$ . Поглощение света можно характеризовать с помощью спектрального коэффициента поглощения  $\varkappa_{\nu}$ . Независимо от профиля линии поглощения интегральный коэффициент поглощения записывается универсальным образом:

$$\int_{0}^{\overline{\sigma}} d\nu x_{\nu} = \overline{\sigma} A N_{0}, \ \overline{\sigma} = \frac{\lambda^{2} g^{*}}{8\pi g_{0}}.$$
(3.1)

Формула (3.1) позволяет связать интегральный коэффициент поглощения света через длину волны  $\lambda$  оптического перехода, статистические веса  $g^*$  и  $g_0$ уровней и концентрацию  $N_0$  нормальных атомов с таким фундаментальным понятием в теории излучения, как вероятность оптического перехода *A*. В частном случае падение света широкого спектрального состава ( $I_{\nu} = \text{const}$ ) в пределах характерной ширины  $\Delta \nu$  контура линии поглощения, в элементе телесного угла  $d^2\omega$  вероятность возбуждения атома  $W_{\text{возб}}$ дается соотношением  $W_{\text{возб}} = I_{\nu}A\bar{\sigma}d^2\omega$ . Величина  $I_{\nu}\Delta\nu d^2\omega = F$ определяет полный поток фотонов в пределах ширины спектральной линии  $\Delta\nu$ . Тогда

$$W_{B036} = \sigma_{\nu} F,$$

$$\sigma_{\nu} = \overline{\sigma} \frac{A}{\Delta \nu} = 0,027 \frac{f}{\Delta \nu}.$$
(3.2)

Численный коэффициент в (3.2) получен через мировые константы *c*, *m*, *e*; *f*— сила осциллятора перехода. Для элементов со средним атомным весом при температуре атомов  $10^2 - 10^3$  К  $\sigma_{\nu}$ , имеющая физический смысл сечения поглощения света (сечения оптического возбуждения атома) оказывается величиной  $10^{-12}$  см<sup>2</sup> ( $\nu \approx 10^8$  МГц).

Фундаментальными характеристиками возбужденной газовой среды являются пространственное и энергетическое распределение плотности  $N^*(x, v)$ возбужденных атомов. Процесс формирования распределения плотности  $N^*$  существенно зависит от соотношения каналов радиационного и безызлучательного разрушения (тушения) возбужденных состояний. Введем понятие эффективной вероятности  $A_{\text{eff}} = M_{\text{eff}}A$  радиационного распада излучающих состояний атомов с переходом в основное состояние. Под величиной  $M_{\text{eff}}$  понимается фактор, учитывающий пленение резонансного излучения. Рассмотрим два случая:

 а) Однократное поглощение падающего извне фотона (режим однократного рассеяния). Все характеристики газовой среды определяются индивидуальным, локализованным в конкретной пространственной точке *х* актом поглощения первичного фотона. Отсутствует пространственное перемещение излучающих атомов за счет переноса (пленения) излучения.

б) Режим многократного рассеяния. Он реализуется в оптически плотных средах,  $x_{0l} >> 1$ , где  $x_0$ коэффициент поглощения центральной частоты линии ( $\nu = \nu_0$ ), а l — характерный размер поглощающей среды. При $A_{eff}$ >> W, где W— вероятность тушения возбуждения по всем другим (помимо резонансного перехода) возможным каналом излучения и процессов столкновительной дезактивации. В этих условиях распределение  $N^*(x, v)$  формируется в результате многократного процесса рассеяния квантов света во всем объеме поглощающей среды. В обоих случаях плотность первичного возбуждения  $\alpha^*(x, v)$  так называемая функция первичных источников возбуждения зависит как от спектрального состава падающего излучения, так и от направления Ω его распространения в точке х. В режиме однократного рассеяния (случай короткоживущих возбужденных атомов) функции  $N^*(v)$  и  $\alpha^*(v)$  в точке x связаны между собой кинетическим уравнением типа Больцмана, которое явным образом не зависит от координаты x, так как за время жизни  $(A + W)^{-1}$  атом не успевает заметным образом изменить свое местоположение. При возбуждении атомов источником света с широким спектральным составом, например, лазером на красителях выполняется условие постоянства интенсивности  $I_{\nu} = I_0 = \text{const}$  направленного светового пучка в пределах некоторого характерного диапазона частот  $|\nu - \nu_0|$ .

Важной характеристикой оптического возбуждения является интегральная по объему поглощения мощность первичных источников возбуждения  $\alpha^* = \int d^3 x \alpha^*(x)$ . Распределение первичных источников возбуждения по скоростям может при  $\alpha_0^D l >> 1$ (индекс D соответствует случаю допплеровского контура линии) существенно отличаться от равновесного максвелловского.

С точки зрения эффективности преобразования энергии источника возбуждения в энергию возбуждения среды и корректности оптической диагностики среды по методу поглощения света практический интерес представляет вопрос о влиянии структуры спектральной линии на поглощение излучения. Проявление реальной структуры линии (например, мультиплетная структура спектра) приводит к тому, что поглощение на фоне спектральной линии и поглощение на фоне спектральной линии и посоответствующих значений для нерасщепленной одиночной линии. Так, для спектрально неперекрывающихся компонент мультиплета, в случае допплеровского контура, расщепления нижнего уровня на *n* подуровней во столько же раз увеличивается поглощение излучения на фоне сплошного спектра независимо от соотношения между статистическими весами  $g_i (\ln(\alpha_0 l) >> 1)$ . В случае же лоренцевского контура, наоборот, увеличение эффективности поглощения, обусловленного структурой линии, зависит от соотношения между  $g_i$  и достигает своего максимального значения  $n^{1/2}$  при  $g_1 = g_2 = ... = g_n$ . Обратная ситуация наблюдается при поглощении на фоне спектральной линии.

Выше предполагался тепловой характер движения нормальных (и возбужденных) атомов с изотропной функцией распределения по скоростям. Моделью такой среды является низкотемпературная газоразрядная плазма. Однако в настоящее время внимание исследователей все больше привлекает использование направленных атомных пучков (АП), Достигаемая в одиночном эффузионном пучке однонаправленность движения составляющих его частиц делает АП удобным и универсальным источником для решения большого круга задач фундаментальной и прикладной физики.

Теоретическое рассмотрение вопросов, связанных с процессами поглощения и испускания света в условиях направленных АП значительно сложнее, чем в случае газонаполненной ячейки. В первую очередь это обусловлено спецификой распределения частиц пучка по скоростям.

Для идеального (отсутствие составляющих скорости v по осям x и y:  $v_x = v_y = 0, v_z \neq 0$ ) АП эффузионного типа при возбуждении монохроматическим лучом света частоты  $\boldsymbol{\nu}$ , составляющим угол  $\boldsymbol{\theta}$  с осью z, вдоль которой двигаются частицы, существует однозначная связь между частотой падающего света и проекцией скорости движущегося атома на направление светового луча. Это приводит к селективному возбуждению ансамбля атомов, имеющих фиксированную скорость  $v_z = v$ , где  $v = c(v - v_0)/(v_0 \cos \theta)$ . При учете естественной ширины линии  $v_{j}$  оказывается распределенной около *v* в узком интервале скоростей  $\Delta v \sim c(v_0 \cos \theta)^{-1}$ . При  $\theta = \pi/2$  распределение по vоптически возбужденных атомов совпадает с распределением нормальных и селекции по скоростям вследствие эффекта Допплера не происходит. При этом поглощение света происходит за счет естественного контура линии в узком спектральном интервале около центра линии шириной порядка естественной ширины. В реальном пучке, используемом в практике эксперимента, его расходимость приводит к отличию составляющих  $v_x$  и  $v_y$  от нуля. Поэтому полезно сформулировать некоторые ограничения, накладываемые на параметры модели АП и позволяющие в реальной ситуации проводить расчет параметров АП, облучаемого направленным пучком света.

Отверстие выходного канала источника можно считать точечным. Это допущение позволяет получить простой аналитический вид функции распределения частиц пучка по скоростям. Другая формулировка этого же ограничения — телесный угол, под которым видно выходное отверстие из зоны возбуждения, мал по сравнению с телесным углом  $\pi\beta^2$ , где  $\beta$  — угол раствора конического пучка, в котором вылетают из источника частицы вещества. Отсюда следует требование достаточного удаления зоны возбуждения от источника. Это условие наряду с предположением малости размеров зоны возбуждения по сравнению с ее расстоянием до выходного канала источника позволяет считать геометрические параметры пучка в зоне возбуждения не зависящими от координаты z по оси пучка и геометрию пучка в зоне возбуждения аппроксимировать цилиндром. Следующее допущение связано с предположением малости угла  $\beta$  разлета пучка, так что при расчетах можно учитывать лишь степень  $\beta^n$ , где  $n \leq 2$ .

Полученные в этих предположениях соотношения, позволяющие рассчитывать пространственное распределение плотности первичных источников возбуждения в пучке приведены в [46].

При классической схеме оптического возбуждения поглощающая среда облучается светом в выделенном направлении. Применение такой схемы встречается с определенными трудностями, когда ставится задача получения однородно возбужденной среды в больших объемах, поскольку при этом для выполнения условия однородности необходимо работать при сравнительно небольших плотностях нормальных атомов, а следовательно, и при малых концентрациях возбужденных. Использование же лазерных источников света для целей оптического возбуждения, в принципе, позволяет сочетать высокую степень возбуждения в режиме насыщения оптического перехода лишь в объеме лазерного луча. Существует удобный метод возбуждения поглощающей среды, обеспечивающий ее равномерное пространственное возбуждение,  $N^*(x) = \text{const}$ , при изотропном облучении исследуемого объема светом широкого спектрального состава в режиме переноса излучения [46].

В этих условиях концентрация возбужденных частиц, входящая в выражение для определения константы скорости хемоионизации, надежно определяется с помощью традиционной оптической диагностики методом поглощения, а распределение возбужденных частиц по скоростям относительного движения оказывается максвелловским. Подобный способ возбуждения был использован в первых циклах исследований процессов АИ резонансно-возбужденных щелочных атомов [46]. При возбуждении поглощающей среды пучком света в выделенном направлении также существуют условия, когда задача по определению пространственного распределения  $N^*(x)$  имеет простое аналитическое решение, это случай аксиально-симметричного возбуждения пучком света по оси объема цилиндрической конфигурации [47]. В серии работ [48, 49] при исследованиях АИ использовался цилиндрический пучок лазерного излучения, возбуждающий плоский слой паров. В этом случае проблема определения  $N^*(x)$  сводится к нахождению существенно трехмерного решения интегрального уравнения Бибермана—Холстейна.

В экспериментах по определению констант скорости хемоионизации при столкновениях резонансновозбужденных атомов в последнее время находит применение метод определения концентрации поглощающих (нормальных) атомов, предложенный в [50]. Метод основан на измерении затягивания эффективного времени жизни  $\tau_{\rm eff}$  относительно радиационного  $\tau$ изза явления пленения излучения. При этом переход от измеряемого в эксперименте отношения  $\tau_{eff}/\tau$  к концентрации поглощающих атомов требует знания априорной информации о зависимости  $\tau_{eff}/\tau$ от оптической плотности **ж***l* (*l* — характерный размер кюветы с парами). В [50] для функции  $\tau_{eff}/\tau$  использовалось выражение, полученное в упрощенной теории переноса излучения Милна. Следует сказать, что использование теории Милна требует процедуры подгонки теории к эксперименту путем введения эффективного размера *l*<sub>eff</sub> зоны реакции. Заметим, что в отличие от условий газовой ячейки, где область применимости теории Милна 1  $\leq \tau_{eff}/\tau \leq 20$ , в условиях однонаправленного атомного пучка АП эта область сужается до  $1 \leq \tau_{eff}/\tau \leq 5,5$ . О расчете эффектов пленения излучения в атомных пучках разного типа см. в [51-53]. Анализ экспериментальных условий работы [54], где использовалась система двух пересекающихся пучков с учетом развитой в [53] методики расчета  $\tau_{\rm aff}$  для пересекающихся пучков показывает, что авторы [54], использовавшие немодифицированную теорию диффузии излучения Милна, могли занизить концентрацию поглощающих атомов в 2,1 раза [55].

В работе [56] было обращено внимание на перспективность использования оптически возбужденного атомного (молекулярного) пучка в исследованиях процессов столкновений с участием возбужденных атомов в объеме самого пучка. В первую очередь подобная методика может быть рекомендована для изучения парных столкновений атомов в короткоживущих возбужденных состояниях. Реакции образования заряженных частиц типа АИ при возбуждении резонансных уровней атомов представляют особый интерес для прикладных направлений физики. Они приводят к эффективной ионизации среды при воздействии на нее кванта света с энергией, меньшей потенциала ионизации изолированного атома. Этот принцип, в частности, используется в "резонансной ионизационной спектроскопии", имеющей многочисленные современные приложения [3].

Решение названной проблемы следует начать с рассмотрения влияния функции распределения атомов по скоростям на кинетику элементарного процесса, которое проведем на основе цикла работ, представленных в обзоре [55].

При описании элементарных процессов столкновении с участием нейтральных компонент плазмы обычно предполагается изотропный характер функции распределения частиц по скоростям. Аналогом этой ситуации является газовая ячейка, широко использовавшаяся ранее в экспериментах по исследованию элементарных процессов. В этой ситуации распределение сталкивающихся одноименных частиц по скоростям относительного движения хорошо известно. В настоящее время все большее распространение получают исследовательские установки с атомными и газодинамическими пучками. Ожидается, что сфера их применения в дальнейшем еще более расширяется за счет использования подобных систем в технологических циклах лазерной химии и физики. Атомный пучок (АП) является также инструментом для решения большого круга задач атомной спектроскопии.

Рассмотрим случай идеально коллимированного атомного пучка. В современных установках величина составляющей скорости частиц пучка, ортогональной к его оси (определяющая расходимость пучка), не превышает нескольких процентов и мало влияет на эффективность процесса столкновений. Запишем функции распределения нормальных атомов по скоростям в атомных пучках эффузионного и газодинамического типов единым образом:

$$f(v) = \frac{v}{\Gamma_1} \exp\left[-\frac{(v-u)^2}{v_0^2}\right],$$
  

$$v \ge 0, v_0 = \left(\frac{kT_{\Im\Pi}}{\mu}\right)^{1/2},$$
(3.3)

где  $v_0$  — характерная тепловая скорость, определяемая тепловым движением частиц пучка, u — массовая скорость газа,  $\Gamma_1$  — нормировочный множитель, который можно найти из условия

$$\int_{0}^{\infty} f(v) \mathrm{d}v = 1.$$

В случае газодинамического потока (ГП) величины *и* и  $T_{3n}$  определяются физическими процессами формирования потока частиц в источнике. Для пучка эффузионного типа (ЭП) массовая скорость отсутствует (u = 0), а температура  $T_{3n}$  соответствует температуре газа в эффузионном источнике.

Рассмотрим процесс формирования функции распределения возбужденных атомов  $f^*(v)$  в условиях АП. Будем считать, что возбуждение частиц пучка происходит либо электронным ударом, либо оптически. При электронном возбуждении скорость атома в пучке много меньше скорости налетающего электрона и не меняется при электронном ударе, а оптическое возбуждение происходит на центральной частоте атомного перехода и оптическая толщина пучка мала. Тогда функция  $f^*(v)$  в зоне возбуждения на расстоянии *l* от ее начала имеет вид

$$f^{*}(v) \sim v^{2} \exp\left[-\frac{(v-u)^{2}}{v_{0}^{2}}\right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{l}{v\tau}\right)\right], \qquad (3.4)$$

где *т* — время жизни возбужденного атома.

С практической точки зрения наибольший интерес представляют случаи:

1) Размер зоны возбуждения, определяемый диаметром электронного или светового пучков, заметно превышает характерную длину  $\bar{v}\tau$ , на которой происходит дезактивация возбужденной частицы ( $\bar{v}$  – средняя скорость атомов в пучке). Тогда 1 –  $\exp(-l/v\tau) \approx 1$ и  $f^*(v)$  совпадает с f(v) – ситуация, характерная для случая возбуждения медленных короткоживущих атомов.

2)  $l \ll \bar{v}\tau$ . Тогда 1 –  $(-l/v\tau) \approx l/v\tau$ , и распределение возбужденных атомов существенно отличается от распределения (3.3). Подобная ситуация имеет место при больших массовых скоростях в ГП либо при возбуждении долгоживущих (метастабильных) атомов в ЭП.

Выражение (3.4) для обоих случаев можно записать единой формулой

$$f^{\lambda} = \frac{v^{3-\lambda}}{\Gamma_{\lambda}} \exp\left[-\frac{(v-u)^2}{v_0^2}\right], \ v \ge 0, \tag{3.5}$$

где значения параметра  $\lambda = 1$  соответствуют случаю 1),  $\lambda = 2 -$ случаю 2),  $\Gamma_{\lambda}$  – нормировочный множитель, находимый из соотношения

$$\int_{0}^{\infty} f^{\lambda}(v) \mathrm{d}v = 1.$$

При возбуждении электронным ударом в условиях газоразрядной плазмы функции распределения возбужденных и нормальных атомов по скоростям совпадают друг с другом. Для вычисления констант скорости столкновительного процесса необходимо знать функцию распределения *F* атомов по относительной скорости столкновений  $v_{cr} = |v_1 - v_2|$ , где  $v_1 u v_2$  — скорости взаимодействующих частиц.

**3.1.** Соударения в объеме одиночного пучка. В этом случае функция распределения  $F^*(v_{cr})$  может быть получена из соотношения

$$F^{*}(v_{\rm cr}) = \int_{0}^{\infty} f^{\lambda_{1}}(v_{1}) dv_{1} \times \\ \times \int_{0}^{\infty} f^{\lambda_{2}}(v_{2}) dv_{2} \delta(v_{\rm cr} - |\mathbf{v}_{1} - \mathbf{v}_{2}|), \qquad (3.6)$$

где  $f^{\lambda_1}(v_1), f^{\lambda_2}(v_2)$  — функция распределения по скоростям атомов-партнеров по столкновению;  $\delta$  — дельта-функция Дирака. В зависимости от типа сталкивающихся атомов и величины массовой скорости пучка реализуются три различных выражения для  $F^{\star}(v_{cr})$ :

1.  $F^{*1;1}: \lambda_1 = \lambda_2 = 1$ , что соответствует столкновениям короткоживущих возбужденных атомов между собой либо с нормальными атомами.

**2**.  $F^{*1;2}$ :  $\lambda_1 = 1$ ,  $\lambda_2 = 2$  или  $\lambda_2 = 2$ ,  $\lambda_1 = 1$ . Примером столкновений, описывающихся подобной функцией, может служить взаимодействие метастабильных и нормальных атомов в объеме эффузионного пучка.

3.  $F^{*2;2}$ :  $\lambda_1 = \lambda_2 = 2$ , описывает функцию распределения по относительным скоростям двух метастабильных атомов в пучке эффузионного типа либо двух возбужденных короткоживущих атомов в объеме ГП.

В [57] были получены выражения для  $F^{*1;1}(v_{cr})$  и  $F^{*1;2}(v_{cr})$ . Они существенным образом зависят от соотношения между массовой скоростью u частиц пучка и характерной тепловой скоростью  $v_0$ . Ограничимся двумя предельными случаями, представляющими в то же время наибольший интерес для физических приложений: 1)  $u >> v_0$ , 2) u = 0. Условие значительного превышения массовой скорости над характерной тепловой обычно хорошо выполняется в случае газодинамического потока. Тогда вид функций распределения значительно упрощается и не зависит от сорта сталкивающихся атомов:

$$F_{\Gamma\Pi}^{*}(v_{\rm cr}) = \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{1}{v_0} \exp\left(-\frac{v_{\rm cr}^3}{2v_0^2}\right).$$
(3.7)

Второй предельный случай (u = 0) отвечает столкновениям в объеме атомного пучка. В отличие от случая газодинамического пучка функции  $F^{*ij}$  в ЭП различаются для различных партнеров по столкновениям. Наиболее простой вид имеет функция  $F^{*1;2}(v_{cr})$ :

$$F^{*1;2}(v_{\rm cr}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{v_0} \exp\left(-\frac{v_{\rm cr}^2}{2v_0^2}\right). \tag{3.8}$$

функции  $F^{*^{1;1}}$  и  $F^{*^{1;2}}$ для ЭП записываются более сложным образом.

**3.2.** Соударения в пересекающихся а томных пучках. Рассмотрим идентичные взаимно ортогональные пучки эффузионного типа, имеющие одинаковую температуру источника АП. Относительная скорость частиц со скоростями  $v_1$  и  $v_2$ , принадлежащих к двум ортогональным пучкам,  $v_{cT} = (v_1^2 + v_2^2)^{1/2}$ . В зависимости от сорта сталкивающихся частиц, как и в случае одиночного пучка, имеем три различных функции распределения:

$$F^{*i;j}(v_{\rm CT}) = \frac{2}{\Gamma\left(\frac{7-a}{2}\right)} \frac{v_{\rm CT}^{6-a}}{v_0^{7-a}} \exp\left(-\frac{v_{\rm CT}^2}{v_0^2}\right), \qquad (3.9)$$

где a = i + j - 1,  $\Gamma(x)$  — гамма-функция Эйлера. Значение a = 1 соответствует столкновениям короткоживущих атомов друг с другом и с нормальными атомами, a = 2 — столкновениям метастабильных атомов с короткоживущими или нормальными, a = 3— столкновениям двух метастабильных атомов.

Физический смысл "вымораживания" частиц в АП можно понять из следующих простых соображений. Пучок эффузионного типа представляет собой поток частиц со скоростями, направленными в одну сторону. В такой системе возможны лишь догоняющие соударения, при которых относительная скорость, равная разности между абсолютными значениями скоростей партнеров, оказывается всегда меньше скорости одной из сталкивающихся частиц. В условиях низкотемпературной плазмы скорости соударяющихся атомов могут быть направлены в любую сторону, так что кроме догоняющих возможны столкновения частиц, движущихся навстречу друг другу. В этом случае относительная скорость столкновений превышает скорость отдельной частицы. Аналогичная картина реализуется и в газодинамическом потоке. Скорости частиц в нем, так же как и в АП, направлены в одну сторону, однако компонента скорости v' = v - u распределена случайным образом, поскольку массовая скорость и является аддитивной добавкой к скорости частиц. Компонента v' может принимать как положительные, так и отрицательные значения; таким образом, в системе координат, движущейся со скоростью и, возможны не только догоняющие, но и встречные соударения. Чем больше массовая скорость и, тем меньше ограничений накладывается на величину относительной скорости при встречных соударениях.



Рис. 5. Функция распределения атомов по скоростям относительного движения для тепловых пучков частиц, пересекающихся под углом θ [58]. Значение угла θ в градусах обозначены числами над кривыми

Развитие эксперимента в области исследования процессов хемоионизации привело к возникновению своеобразного парадокса, заключающегося в том, что традиционные методы обработки и сопоставления экспериментальных данных перестали соответствовать качественно иному техническому уровню самого эксперимента. В частности, возникла необходимость коррекции опубликованных значений констант скорости АИ, обусловленной допускаемыми неточностями в определении концентрации оптически возбужденных атомов в условиях пленения резонансного излучения [55]. Нестрогий учет эффектов пленения приводит к заметным погрешностям в определении концентрации возбужденных атомов и, как следствие, к погрешностям измеряемых значений констант скоростей реакций. Вторая причина возможной некорректности в интерпретации данных может быть связана с проявлением эффекта поляризации излучения, отсутствующего при использовании обычных (не лазерных) источников света. Так, в 1982 г. было обнаружено, что выход молекулярных ионов натрия по реакции (2.2) максимален при векторе поляризации возбуждающего излучения параллельном направлению атомного пучка. Исследования поляризационных зависимостей констант хемоионизации позволяют уточнить природу автоионизационных квазимолекулярных термов X<sub>2</sub>\*. Однако следует обратить внимание на то обстоятельство, что при таком анализе обычно не учитывается вероятность деполяризационных столкновений. В то же время, известно, что такие сечения характеризуются сечениями  $\sigma = 10^{-14} \, \text{см}^2$  и могут проявляться уже при плотности частиц  $N_{0} \approx 10^{10}$  см<sup>-3</sup>, т.е. в условиях реального пучкового эксперимента.

Одиночный атомный пучок может рассматриваться как частный случай системы двух пересекающихся под произвольным углом пучков. В [58] было получено выражение для функции распределения атомов по скоростям  $F_{\theta}$  относительного движения  $v_{\rm ct}$ двух различных тепловых пучков частиц, пересекающихся под произвольными углами  $(0 \le \theta \le 180^\circ)$ . Отметим также работу [59], где приведено выражение функции распределения для двух пересекающихся под углом  $\theta = \pi/2$  пучков частиц разной массы. График функции  $F_{\theta}(v_{cr})$  приведен на рис. 5. Видно, что по мере роста угла  $\theta$  происходит деформация функции распределения в область больших скоростей. В большинстве пучковых экспериментов угол коллимации пучка составляет величину порядка 10°, поэтому резкое изменение  $F_{\theta}(v_{cr})$  при  $\theta \le 10^{\circ}$  для малых скоростей  $v_{\rm ct}$  (см. рис. 5) может существенно повлиять на выход продуктов реакций в реальном эксперименте.

Из анализа отличий функций распределения  $F(v_{cr})$  для атомных пучков и газовой ячейки (плазмы) следует, что в области больших скоростей поведение этих функций  $F_{\theta}(v_{cr})$  и  $F_{\Pi\Pi}(v_{cr})$  определяется экспоненциальным множителем, аргумент которого для  $F_{\Pi \Pi}(v_{cT})$  в два раза меньше аргумента  $F_{\theta}(v_{cT})$  при  $0 \le \theta \le \pi/2$  и в  $2/(1 + |\cos \theta|)$  раз меньше при  $\pi/2 \le \theta \le \pi$ . Это значит, что при температуре источника  $T_{A\Pi}$  пучка, равной температуре ячейки  $T_{\Pi\Pi}$ , доля быстрых столкновений в ячейке заметно выше, чем в пучках, пересекающихся под углом  $\theta < \pi/2$ . В случае эндотермических реакций, идущих за счет быстрых соударений:  $v_{cr} >> v_0$ , поведение функции распределения  $F_{\theta}(v_{cr})$  определяется экспоненциальными асимптотиками, константа скорости характеризуется экспоненциальным множителем:

$$k = k'(v_0 \cos \theta) \exp\left(-\frac{bv_{\pi}^2}{v_0^2}\right), \ v_{\pi} > v_0,$$
  
$$b = 1 \operatorname{при} 0 \le \theta \le \frac{\pi}{2},$$
  
$$b = (1 + |\cos \theta|)^{-1} \operatorname{прu} \frac{\pi}{2} \le \theta \le \pi,$$
  
(3.10)

где k' степенным образом зависит от  $v_0$ и соз  $\theta$ ,  $v_{\pi}$  — пороговое значение скорости.

53

Из (3.3) следует, что к может существенно изменяться в зависимости от угла  $\theta$ : для диапазона  $\pi/2 < \theta < \pi$  из-за изменения аргумента экспоненты, например при  $v_{n} = 2v_{0}$ , величина *k* возрастает приблизительно на порядок при увеличении  $\theta$  от  $\pi/2$  до  $\pi$ . В области  $0 \le \theta \le \pi/2$  показатель экспоненты (3.10) постоянен. Отметим также, что отношение аргументов экспоненты  $\exp(-v_{\rm cr}^2/v_0^2)$  в выражениях для  $F_{\rm AII,IIAII}(v_{\rm CT})$  и  $F_{\rm III}(v_{\rm CT})$  для частиц одного и того же сорта и  $T_{AII} = T_{III} = T$ равно 2. Это можно интерпретировать как уменьшение "эффективной" температуры Т в пучках обоих типов по сравнению с температурой источника для пороговых реакции. В целом эффективность порогового столкновительного процесса монотонно увеличивается при изменении угла пересечения пучков  $\theta$  от 0 до 180°. Отметим, что изучение зависимости константы скорости  $k(\theta)$ от угла  $\theta$  в пучковом эксперименте с фиксированной температурой Тэффузионных источников является аналогом исследования температурной зависимости константы.

На рис. 5 видно, что в случае одиночного пучка  $(\boldsymbol{\theta}=0)$  среднее значение  $\boldsymbol{v}_{\mathrm{cr}}$  по сравнению со случаем газовой ячейки уменьшается более чем в 2 раза. На рисунке случаю плазмы соответствуют значения  $\pi/2 \le \theta \le \pi$ . Точный расчет дает величину в 2,7 раза. Таким образом, средняя скорость столкновений в АП в 2,7 раза меньше, чем в источнике пучка, что соответствует уменьшению средней энергии столкновений в 7,3 раза. При температуре источника 400 К, характерной для щелочных атомов, средняя энергия столкновений оказывается равной  $\overline{E}_{cr} = 5 \cdot 10^{-3}$  эВ. Подобные столкновения получили в литературе название "субтепловых" и являются промежуточным случаем между тепловыми столкновениями с  $E_{\rm cr} = 0,1-1$  эВ и холодными столкновениями с  $E_{\rm cr} < 10^{-3}$  эВ в экспериментах по лазерному охлаждению и удержанию частиц.

## 4. Хемоионизация при столкновениях резонансно-возбужденных атомов и "парадокс натрия".

**4.1.** Специфика исследований элементарных процессов применительнок задачам физики низкотемпературной плазмы в значительной степени диктуется запросами прикладных направлений физики. Это в свою очередь предполагает быстрое теоретическое осмысливание и направленное использование получаемых экспериментальных результатов. Реакции хемоионизации традиционно рассматриваются в физике низкотемпературной плазмы как один из эффективных каналов образования молекулярных ионов. Известны также предложения об их использовании в таких нетрадиционных приложениях физики и химии плазмы, как оптогальваническая спектроскопия, разделение изотопов, создание предыонизации в разрядах повышенного давления и т.д.

Характеризуемые заметными значениями констант скоростей реакций k, процессы хемоионизации сейчас все более последовательно включаются в систему кинетических уравнений низкотемпературной плазмы. В первую очередь это относится к исследованиям с участием атомов инертных газов и щелочных атомов в самых нижних (резонансных) из всех возможных возбужденных состояний ввиду их широкого применения в науке и технике. При этом могут реализоваться две возможности (см., например, [46]):

1. Суммарная (удвоенная) энергия возбуждения больше потенциала ионизации индивидуального атома ( $\sum U^* > U_i$ ).

2. Суммарная энергия возбуждения меньше потенциала ионизации ( $\sum U^{*} U_{i}$ )

К случаю 1 относятся ионизация атомов водорода и инертных газов, галогенов, азота и кислорода, к случаю 2 — ионизация атомов щелочных металлов, редкоземельных элементов, урана и большинства атомов металлов.

4.2. Экспериментальные методы исследования хемоионизации. В 1930 г. [5] была зарегистрирована ионизация при возбуждении паров цезия в цезиевом диоде, работающем в режиме ограничения тока объемным зарядом; предполагаемый механизм ионизации — ассоциативная ионизация. Хотя подобный метод с трудом можно модифицировать для количественных измерений, он вплоть до последнего времени используется в тех случаях, когда необходимо зарегистрировать акт поглощения света с последующей ионизацией, например в системах "heat-pipe" [60], оценить сравнительный вклад различных возбужденных состояний в ионизацию [61], управлять параметрами лазерного излучения [81]. Первая серия количественных измерений констант АИ (2.2) для элементов первой группы была проведена в 70-е годы [3]. В этих работах был предложен и использован метод оптического возбуждения среды в режиме переноса излучения, позволяющий сравнительно просто получать однородно возбужденные среды объемом порядка 100 см<sup>3</sup> [46]. Возможность использования перестраиваемых лазеров придала новый импульс подобным исследованиям с применением атомных пучков разного типа [54, 62], а также газовой ячейки [49, 63]. Однако подобные исследования с резонансно-возбужденными атомами щелочных металлов в основном известны лишь

для атома натрия. Концентрация возбужденных атомов при этом определяется методами флуоресценции и фотоионизации, концентрация нормальных атомов — методами фотоионизации и из анализа эффективного времени жизни возбужденных состояний [50, 54, 62]. При исследованиях с высоковозбужденными атомами для определения N\*\* широко применяются методы ионизации во внешнем электрическом поле. В последнее время появились работы, в которых реакция (2.2) для натрия исследуется с применением методов внутридопплеровской спектроскопии для селекции возбужденных атомов по скоростям. Это, в принципе, позволяет не только исследовать зависимости константы скорости и сечения процесса от энергии частиц [65-67], но и определять распределение образующихся молекулярных ионов по колебательным уровням, используя дополнительный канал фотодиссоциации иона [68]. При этом удается спуститься в область энергий *Е*≈ 0,005 эВ при разрешении по энергиям  $\Delta E \leq 0,005$  эВ, что соответствует эффективной температуре *T* ≈ 20 К [67]. По такой методике селекции возбужденных атомов по скоростям величина k зависит от угла в между направлениями лазерного и атомного пучков и минимальна при  $\theta = 90^{\circ}$ . Заметим, что использование однонаправленного теплового пучка для исследования процессов хемоионизации в объеме самого пучка уже само по себе позволяет существенно уменьшить относительную энергию столкновений по сравнению с тепловой энергией источника пучка (см. рис. 5). Рекордный результат по измерению константы скорости АИ (натрий) при  $T ≈ 10^{-3}$  К был получен в 1988 г. [43] при лазерном охлаждении и удержании атомов в пучке. Кроме того, использование поляризованного лазерного излучения для оптического возбуждения атомов позволяет получать данные для отдельных магнитных подуровней возбужденных состояний и определять симметрию квазимолекулярных термов Х<sup>\*</sup>, эффективных относительно процесса хемоионизации.

Селекция образующихся ионов по массам проводится с использованием квадрупольных [64] и времяпролетных масс-спектрометров [62]. Квадрупольные масс-спектрометры обладают высоким разрешением по массе, а времяпролетные — более высокой пороговой чувствительностью и возможностью временного анализа продуктов реакции с хорошим временным разрешением. Электроны, также образующиеся при хемоионизации возбужденных частиц, исследуются методами электронной спектроскопии (ЭС) с разрешением  $\Delta E \approx 2 \cdot 10^{-2}$  эВ, что позволяет наблюдать вращательно-колебательную структуру образующихся молекулярных ионов [69]. ЭС-методы дают, таким образом, возможность добавочной селекции состояний образующихся молекулярных ионов дополнительно к методам масс-спектрометрии. Все эти методы используются как при исследованиях с квазиметастабильными (долгоживущими), так и с короткоживущими возбужденными атомами.

Влияние поляризации излучения на эффективность выходного канала ассоциативной ионизации впервые исследовано в [70]. Авторы [70] на примере АИ резонансно-возбужденных атомов натрия показали, что выход молекулярных ионов максимален при параллельной направлению атомного пучка ориентации вектора поляризации возбуждающего излучения — использовался линейно поляризованный свет. Выход ионов снижается до 60 % максимального при значениях угла  $\theta \approx 90^\circ$ ; здесь  $\theta$  — угол между вектором поляризации излучения и направлением атомного пучка. Совместным итогом последующих измерений [71, 72], в целом, было подтверждение результатов [70].

Спиновая ориентация атомов также *влияет на* эффективность ионизации пеннинга. В качестве примера приведем известный случай ионизации при несимметричных столкновениях метастабильного атома гелия с невозбужденными атомами рубидия:

. 2

Суммарный электронный спин исходных состояний атомов  $S_1 = 1/2$ ; 1; 3/2, суммарный спин конечных состояний  $S_2 = 1/2$ . Таким образом, по правилу Вигнера лишь 1/3 всех столкновений может привести к ионизации. Выход заряженных продуктов реакции должен существенным образом возрасти при антипараллельной ориентации спинов сталкивающихся частиц, что и наблюдалось в эксперименте [73]. Следует иметь в виду, что говорить о сохранении суммарного спина системы можно только в условиях выполнения L - S-связи между орбитальным и спиновым моментами, когда спиновой момент является "хорошим" квантовым числом.

Согласно [74] сечение процесса ионизации пеннинга в области тепловых скоростей может быть представлено в виде

$$\sigma_{\Pi \mathcal{U}} = f_{C\Pi \mathcal{U} \mathcal{H}} P_{\Pi \mathcal{U}} \sigma_{3a \times B}, \tag{4.2}$$

где $f_{\text{спин}}$  — статистический множитель, определяющий вероятность того, что процесс разрешен по полному электронному спину системы сталкивающихся атомов,  $P_{\Pi\Pi}$  — вероятность ионизации в элементарном акте столкновения ( $P_{\Pi\Pi} \approx 1$ ),  $\sigma_{3axB}$  — сечение

55

поляризационного захвата частицы в потенциале притяжения на малых межъядерных расстояниях. Поскольку  $f_{cman}$ , так же как и статистический вес возбужденного состояния, выражается через спиновые характеристики частиц, можно ожидать в реакциях хемоионизации проявления зависимости  $\sigma_{\Pi M}$ от статистического веса конечного возбужденного состояния. Экспериментально это было показано [75] на примере реакции

$$He(2^{1}S_{0}) + Cs \rightarrow He(1^{1}S_{0}) + Cs^{+*} + e.$$
 (4.3)

По [75] уровни возбужденного иона цезия с малым статистическим весом возбуждаются менее эффективно, чем состояния с большим статистическим весом. Это наблюдение было затем подтверждено в работах той же группы и для близкорасположенных дублетных состояний возбужденных ионов при столкновениях атомов второй группы с метастабильными атомами инертных газов. Реакции хемоионизации также исследовались в плазме инертных газов методами плазменной электронной спектроскопии [76] и, конечно, с использованием масс-спектрометрии [77]. В последних случаях для получения контролируемого результата требуется тщательный выбор условий эксперимента, геометрии плазменного объема, давления, степени ионизации среды, оптимальной конструкции системы отбора заряженных частиц из плазмы и т.д. Используя селективное лазерное возбуждение в плазме послесвечения, удается достаточно надежно разделить каналы хемоионизации для различных исходных состояний возбужденного атома. Подводя итоги сказанному выше, мы приходим к выводу о том, что уровень международных стандартов при экспериментальных исследованиях хемоионизации весьма высок.

Анализ имеющихся к настоящему времени экспериментов по столкновительной ионизации атомов и молекул при тепловых энергиях позволяет сформулировать ряд основных требований к методике измерений и экспериментальной технике. Данные пучковых экспериментов дают более однозначно интерпретируемые результаты, здесь легче учесть другие процессы, приводящие к образованию заряженных частиц. В этих условиях проще реализуется массспектрометрический анализ, анализ электронов по энергии, а сверхвысокий вакуум позволяет исключить влияние легкоионизующихся примесей, имеющих большие константы скорости реакции [7, 78], на результаты измерений. В установке с пучком путем криогенного экранирования можно существенно уменьшить влияние теплового излучения на селективность возбуждения. Вместе с тем для регистрации слабых сигналов в условиях пучка требуются системы регистрации в режиме счета отдельных частиц с временным разрешением и длительным накоплением для получения дополнительной информации о кинетике процессов.

Использование лазерных источников возбуждения с допплеровской селекцией сталкивающихся партнеров по скоростям в условиях пучка позволяет перейти от измерения эффективных констант скорости реакции к определению сечений. К сожалению, перестраиваемые лазеры с непрерывной генерацией, как источники селективного возбуждения, в такого рода экспериментах не нашли широкого применения (кроме случая натрия) в силу их ограниченных возможностей по спектральному диапазону перестройки и энергетическим характеристикам излучения. Наиболее эффективным остается применение импульсных лазерных систем, обеспечивающих наряду с высокими энергетическими характеристиками широкий диапазон перестройки частоты излучения от УФ до ИК области спектра. Кроме того, импульсный режим возбуждения при достаточно высоком временном разрешении регистрирующей системы открывает дополнительные возможности для исследования кинетики протекающих процессов. Применение импульсных лазеров требует использования автоматизированных систем контроля параметров излучения и накопления сигнала. Система возбуждения должна обеспечивать широкий диапазон мощности генерации, позволяющий работать в условиях насыщенного перехода для исследования процессов столкновения возбужденных частиц.

Важной проблемой ионизационных экспериментов является определение абсолютных значений концентрации исходных реагентов в возбужденных и нормальных состояниях, которые желательно определять несколькими независимыми способами. В условиях пучка, в дополнение к измерениям интенсивности флуоресценции или коэффициента поглощения анализирующего излучения, для нахождения концентрации ридберговских атомов удобно использовать ионизацию электрическим полем, эффективность которой для высоких возбужденных состояний достигает 100 %.

**4.2.1.** Инертные газы. В теоретической работе [80], оказавшей в 70-е годы большое влияние на физику низкотемпературной плазмы, были рассчитаны сечения ионизации по каналам (2.2), (2.3) с участием метастабильных атомов гелия. Полученное авторами в диапазоне энергий столкновений 0,01-0,13 эВ суммарное по обоим каналам сечение для He(2<sup>3</sup>S) в пределах погрешности измерений (±30%) совпало с измеренными в пучковых [81, 82] и плазменном [83] экспериментах. Однако значение



Рис. 6. Зависимость коэффициента ветвления **у** реакции (2.2), (2.3) от энергии частиц по данным пучковых измерений [81]

коэффициента ветвления реакций (2.2), (2.3), отношения  $\sigma_{AH}/(\sigma_{AH} + \sigma_{IIH})$ , полученного в пучковых экспериментах при энергии столкновений E = 0.033  $\Rightarrow B, \gamma = 0.046 \pm 0.006 \text{ }$  существенно разошлось с расчетным [80]. В дальнейшем данные [80] для у были подвергнуты критике в [84]. Полученное новое значение у, в зависимости от использованных допущений для проницаемости центробежного барьера  $\Delta U = 0,7$  эВ на потенциальной кривой X<sup>\*</sup><sub>2</sub> лежало в диапазоне 0,10-0,14. Близкие значения были получены и в экспериментах по исследованию распадающейся плазмы методом плазменной электронной спектроскопии [76,84]. Поэкспериментальнымданным [81, 82] при *E*<0,1 эВ  $\sigma_{AM+IIM} \sim E^{-0,38}$ , что оказывается близко к зависимости  $\sigma(E)$  по модели поляризационного захвата  $\sigma \sim E^{-1/3}$ для потенциала притяжения ван-дер-ваальсова типа.

Расчет константы скорости поляризационного захвата с учетом правила Вигнера и принципа неразличимости при парных столкновениях частиц одного сорта приводит к увеличению значений константы скорости для пар  $He(2^{3}S)$ ,  $He(2^{1}S)$  и  $He(2^{1}S)$ ,  $He(2^{1}S)$  по сравнению со случаем  $He(2^{3}S)$ ,  $He(2^{3}S)$ , что находит свое подтверждение в эксперименте [76]. Отсюда, в частности, следует, что измеряемое или рассчитываемое значение константы скорости реакций (2.2), (2.3) должно существенным образом зависеть от относительной населенности метастабильных состояний во входном канале реакции. В условиях распадающейся плазмы, благодаря эффективному процессу девозбуждения синглетных метастабильных атомов He(2 <sup>1</sup>S) электронным ударом на временах порядка 10<sup>-4</sup> с, основным компонентом метастабильных состояний оказываются триплетные состояния He(2 <sup>3</sup>S). В активной фазе разряда и раннем послесвечении основной вклад в

хемоионизацию вносят синглетные метастабильные состояния. Образующиеся по (2.2) ионы Не<sup>+</sup> находятся в верхних колебательных состояниях. В пучковых экспериментах время прихода иона на коллектор порядка 5.10-6 с, поэтому колебательно-возбужденные молекулярные ионы с временами жизни меньше 5.10<sup>-6</sup> с не регистрируются. В плазменных условиях существуют каналы разрушения верхних колебательно-возбужденных состояний иона  $He_2^+$ , приводящие к его диссоциации. На этом основании можно ожидать некоторого уменьшения величины у, полученной при масс-спектрометрической диагностике плазмы при увеличении давления гелия. Возможно, что с этим связана одна из причин расхождения данных для у, полученных в плазменных экспериментах. По данным измерений в распадающейся плазме с использованием методов электронной спектроскопии [76] и масс-спектроскопии [85] константы ионизации при парных столкновениях метастабильных атомов гелия, неона, аргона, криптона, ксенона  $(1,0-1,5) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}$ , T = 300 K. Лишь для реакции (2.2) с участием двух метастабильных атомов  $Ne({}^{3}P_{2})$  измеренные константы оказались в три раза меньше. По тем же данным значения улежали в диапазоне 0,05-0,10, т.е. близки к аналогичным величинам для гелия [81, 82] и значению удля несимметричного процесса Ar\* + Kr\* [81]. В последнем случае величина константы составляет  $(3,1 \pm 0,6) \cdot 10^{-9}$  см<sup>-3</sup> с<sup>-1</sup> [81]. Зависимости  $\gamma(E)$  для столкновений 2He\*, He\*Ne\*, Ar\*Kr\* приведены на рис. 6.

Опубликованный к настоящему времени материал позволяет сделать два важных для физики низкотемпературной плазмы вывода: константы процесса ионизации при парных столкновениях метастабильных атомов инертных газов при комнатных температурах достигают значений порядка  $10^{-9}$  см<sup>3</sup>c<sup>-1</sup>, основным каналом ионизации при этом является канал образования атомарных ионов. В области энергий меньше 0,1 эВ (см. рис. 6) величина у увеличивается с уменьшением Е. Таким образом, относительный выход молекулярных ионов увеличивается в условиях криогенной плазмы. В связи с этим очень интересной представляется недавний цикл экспериментальных и теоретических исследований [86] парных столкновений метастабильных атомов гелия при тепловых и субтепловых энергиях столкновений с использованием электронной спектроскопии высокого разрешения. Использовались одиночный пучок метастабильных атомов ( $E = 1, 6 \cdot 10^{-3}$  эВ) и система двух пересекающихся пучков ( $E = 61 \cdot 10^{-3}$  эВ); см. п. 3. Эффективное — на порядок — снижение энергии столкновений соответствовало существенному Полученное в работе суммарное сечение (2.2), (2.3)  $\sigma$  (33 · 10<sup>-3</sup> эB)= 106 · 10<sup>-16</sup> см<sup>2</sup> для пары He\*(2<sup>3</sup>S), He\*(2<sup>3</sup>S) хорошо согласуется с литературными данными. Полученные в диапазонах энергий столкновения 0,1 · 10<sup>-3</sup> эB ≤  $E \le 5 \cdot 10^{-3}$  эB и 30 · 10<sup>-3</sup> эB ≤  $\le E \le 90 \cdot 10^{-3}$  эB зависимости  $\sigma \sim E^{-\alpha}$ , где  $\alpha = 0,33$ и $\alpha = 0,27$ . Измеренные значения относительных сечений реакций He\*(2<sup>1</sup>S), He\*(2<sup>3</sup>S) и He\*(2<sup>3</sup>S), He\*(2<sup>3</sup>S) для случаев одиночного и пересекающихся пучков изменялись от 2,7 до 2,1, что в целом соответствует отношению сечений поляризационного захвата.

4.2.2. Атомы металлов. В 1975—1985 гг. в ряде лабораторий были поставлены работы по исследованию каналов хемоионизации резонансно-возбужденных атомов щелочных металлов. При этом оказалось, что отличия результатов пучковых экспериментов и экспериментов, выполненных в условиях газовой ячейки (плазмы), заметно превышают возможные погрешности эксперимента. Поэтому сразу же возник вопрос о корректности использования публикуемых значений констант ("парадокс натрия" [55]). Сложившаяся ситуация была подробно проанализирована в [55]. Было показано, что одна из причин разброса публикуемых экспериментальных данных обусловлена особенностями функции распределения возбуждения атомов по скоростям F(v) в экспериментах разного типа. Ниже мы приведем новые данные, полученные в основном после 1986 г. Как показали проведенные расчеты (см. п. 3), F(v) в условиях плазмы (газовой ячейки) значительно отличается от F(v)для одиночного пучка. Пересекающиеся пучки в этом отношении занимают промежуточное положение (см. рис. 5). При той же температуре источника пучка и газовой ячейки F(v)для последней обогащена быстрыми частицами по сравнению с одиночным пучком. В [55] использовалось модельное сечение АИ  $\sigma_{AU}$ , по [87]  $\sigma_{AU}(E)$  растет с Е в припороговой области (рассматривается отталкивательный квазимолекулярный терм). В недавних работах [65, 66] наряду с пороговым поведением сечения при  $E \ge 0,1$  эВ, что согласуется с моделью [87], в области  $0,005 \le E \le 0,10$  эВ на зависимости  $\sigma(E)$  был обнаружен максимум, сравнимый по величинес  $\sigma$  (0,3 эВ) (рис. 7). Отсюда следует, что процесс АИ (2.2) для натрия в общем случае может носить многоканальный характер. Ранее многоканальность АИ была предложена в [88] для процесса АИ в гелии.



Рис. 7. Сечение процесса АИ. Na(3<sup>2</sup>P) + Na(3<sup>2</sup>P) → Na<sub>2</sub><sup>+</sup> + е в диапазоне энергий столкновений частиц 0,3—0,003 эВ: случай параллельной —  $\sigma_1$  и антипараллельной —  $\sigma_2$ спиновой ориентации атомов. Среднее значение  $\vec{\sigma} = (\sigma_1 + \sigma_2)/2$  [66]

По последним данным, полученным методами электронной спектроскопии высокого разрешения [89], распределение образующихся в реакции (2.2) молекулярных ионов по колебательным уровням не зависит от поляризации сталкивающихся частиц, а максимум населенности наблюдается для колебательных уровней сv = 2 u v = 3. Данные [89] свидетельствуют, в частности, о том, что в условиях однонаправленного атомного пучка, обедненного "быстрыми" атомами, существует единственный возможный канал ионизации, обусловленный пересечением исходного квазимолекулярного терма с ионным молекулярным континуумом в области колебательных квантовых чисел v < 6.

Хорошее согласие данных эксперимента [89] с теорией [90, 91] позволяет отождествить исходный квазимолекулярный терм как  ${}^{3}\Sigma_{u}^{+}$  — терм притяжения,  $R_{e} \approx 5$ а.е.

В плазме (газовой ячейке) пересекающихся и встречных пучков [92] открываются дополнительные каналы АИ, обусловленные пересечением ионного и ковалентного молекулярных термов в области 10-го колебательного состояния  $Na_2^+$  ( ${}^{1}\Sigma_{g}^+$ -терм [90], либо  ${}^{1}\Sigma_{u}^-$  [55]). С этими обстоятельствами и может быть связан сложный характер зависимости  $\sigma(E)$ , полученной в [66] с использованием методов поляризационной спектроскопии в сочетании с лазерной селекцией возбужденных атомов по скоростям. Альтернативой может служить подход, основывающийся на модели [21], из которой следует возможность возникновения набора ионизационных резонансов для  $\sigma(E)$  при взаимодействии сгущения колебательно-возбужденных термов квазимолекулы Na<sup>\*</sup><sub>2</sub> с нижним колебательным состоянием иона  $Na_2^+$ . Наблюдаемый в [66] максимум на зависимости  $\sigma(E)$  в этом случае может представлять собой огибающую большого числа узких неразрешенных резонансов. Заметим, что в модели [21] для объяснения наблюдаемой в эксперименте ширины максимума прихо-

дится использовать дополнительное предположение об уменьшении автоионизационной ширины АИ с уменьшением R. Авторы [67], использовав развитую ими сложную теорию восстановления  $\sigma(E)$  из поляризационных зависимостей сигнала АИ, получили набор сечений для промежуточных квазимолекулярных состояний с различными значениями проекции полного электронного момента системы. Однако сделанные в [67] выводы о независимости суммарного сечения  $\sigma_{AH}$  от энергии частиц в широком диапазоне изменения последней не согласуется ни с данными [66], ни с выводами [55]. Теория, развиваемая в [67], также не учитывала деполяризационные столкновения и возможности неупругих процессов передачи возбуждения с исходного терма 2Na(3<sup>2</sup>P) на термы системы Na(3<sup>2</sup>S, 4<sup>2</sup>D) с характерными сечениями  $\dot{\sigma} \approx 10^{-15}$  см<sup>2</sup>. В работе [44] был проведен расчет  $\sigma_{AU}$  в области энергии столкновений  $10^{3} \text{ K} \ge T \ge 10^{-4} \text{ K}$  полуклассическими методами, из которого следует вывод о монотонном росте сечения  $\sigma$  с уменьшением энергии. Однако известно, что классический характер движения ядер на стадии сближения сохраняется лишь до  $T \gtrsim 1$  К. Отсюда довольно неожиданным оказывается согласие полученных в [44] результатов с результатами измерений [43] при  $T = 10^{-3} - 10^{-4}$  К. В этом случае порядок получаемых значений  $\sigma \approx 10^{-13}$ см<sup>2</sup> приводит к предположению о существовании узкого гигантского резонанса на зависимости  $\sigma(E)$  при  $E \to 0$  дополнительно к резонансу, отмеченному в [66]. С другой стороны, особенности столкновительной ионизации при субкриогенных температурах остаются практически неизвестными.

Новый аспект "очень холодных" столкновений двух резонансно-возбужденных атомов натрия, удерживаемых в световой ловушке, рассмотрен в недавней работе [93]. Процесс образования молекулярных ионов Na<sup>+</sup> при малых плотностях мощности лазерного возбуждения ( $N^*/N_0 \sim 10^{-3}$ ) в [93] предполагается рассматривать как четырехступенчатый процесс:  $1 - Na + Na + hv_1 \rightarrow Na + Na^*$  (возбуждение); 2, 3 — движение пары частиц по терму притяжения квазимолекулы при одновременном поглощении лазерного кванта *hv*, с образованием пары резонансно-возбужденных атомов: Na + Na\* + hν → → Na\* + Na\*; 4 — взаимодействие двух возбужденных атомов, приводящие к образованию молекулярного иона. В рамках предложенного подхода открывается возможность управления в широких пределах процессом АИ, меняя интенсивность облучения и энергию квантов  $hv_1$  и  $hv_2$ . В области эффективных температур столкновений 10<sup>-6</sup> К константа такого многоступенчатого процесса по [93] может достигать значений  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>, что на 2—3 порядка превышает ее измеренное значение при *T*≈ $10^{-3}$  K.

Таким образом, с одной стороны, натрий является наиболее изученным примером процесса (2.2) у атомов металлов, с другой — новые вновь публикуемые данные не лишены внутреннего противоречия. В табл. І приведены значения констант АИ (2.2) для натрия по [55]. Значения констант АИ (2.2) для остальных щелочных атомов можно найти в обзорных работах [3, 4]. Эти данные могут быть использованы непосредственно для низкотемпературной плазмы, поскольку являются результатом измерений в условиях газовой ячейки при возбуждении атомов в режиме переноса резонансного излучения. Проведенное [46] детальное рассмотрение процессов переноса излучения при первичном изотропном облучении среды светом широкого спектрального диапазона показало, что подобная схема возбуждения может быть корректно применена при количественных исследованиях эндотермических процессов АИ. Весьма существенным в этом отношении является и максвелловский характер функции распределения возбужденных атомов по скоростям, что дает возможность корректного применения оптических методов диагностики возбужденных атомов. С методической стороны подобные исследования имели много общего с первыми измерениями сечений фотоионизации резонансно-возбужденных атомов и выполнялись на тех же экспериментальных установках.

Условия эксперимента	Температура источника пучка, темпера- тура насыщен- ного пара, К	<i>k</i> , 10 <sup>-11</sup> см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>
Газовая ячейка (плазма) Пересекающиеся пол углом	550	3,8 [1]
90° пучки	570	3,4 [54]
Одиночный пучок	580	0,03 [62]

Таблица I. Откорректированны	е по [55, 92] значения констант АИ
процесса Na( $3^2$ P) + Na( $3^2$ P) →	$Na_2^+ + e$

При обработке экспериментальных данных в [46] (табл. II) не учитывалось тонкое расшепление уровней, т.е. полагалось, что  $k_{1/2,1/2} = k_{3/2,3/2} = k_{1/2,3/2}$ . Здесь индексы указывают на значение квантового числа *j* возбужденных атомов-партнеров по соударениям. Однако следует заметить, что по данным [94] для резонансных 3 <sup>2</sup>P-состояний натрия в диапазоне плотностей мощности резонансного облучения 10<sup>4</sup>—10<sup>6</sup> Вт · см<sup>-2</sup>  $k_{3/2,3/2}/k_{1/2,1/2}$  менялось от 10 до 4: см. также пучковые измерения [95].

Таблица II. Константы скорости и энергии активации  $\Delta U$  при парных столкновениях резонансно-возбужденных щелочных атомов [3]

∆ <i>U</i> , эВ	<i>k</i> , см <sup>3</sup> с <sup>-1</sup>	k/υ <sub>ст</sub> *), см <sup>2</sup>
0,33 ± 0,04	$(2 \pm 0, 2) \cdot 10^{-13},$ T = 425 K	3,4·10 <sup>-18</sup>
$0,20 \pm 0,03$	$(3,2\pm0,4)\cdot10^{-13},$	0,64 · 10 <sup>-17</sup>
≲0,1	T = 470  K (9 ± 2) · 10 <sup>-13</sup> , T = 500 K	1,3·10 <sup>-17</sup>
	$(3,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-11},$	3,8·10 <sup>-16</sup>
≳ 0,5	$T = 580 \text{ K} \\ 10^{-15} - 10^{-16}$	
	$\Delta U$ , 9B 0,33 ± 0,04 0,20 ± 0,03 $\lesssim 0,1$  $\gtrsim 0,5$	$\begin{array}{c c} \Delta U, \ 9B \\ \hline \\ & k, \ cm^3 c^{-1} \\ \hline \\ 0,33 \pm 0,04 \\ 0,20 \pm 0,03 \\ \hline \\ 0,20 \pm 0,21 \\ \hline \\ 0,$

Для атома лития нам неизвестны измерения константы скорости процесса (2.2). Поскольку дефект энергии реакции, оцененный по табличным данным, составляет величину 0,5 эВ, можно ожидать величины соответствующей константы  $10^{-15} \cdot 10^{-16}$  см<sup>3</sup>/с. Приведенные в табл. ІІ значения энергии активации получены из измерений температурной зависимости k(T). При  $\Delta U \neq 0$  в выражении для константы скорости присутствует экспоненциальный сомножитель  $e^{-\Delta U/T}$ , который в основном и определяет температурную зависимость k(T). Строго говоря, это справедливо лишь для случая сечений, слабо зависящих от энергии относительного движения частиц. Однако экспоненциальный сомножитель сохраняется и в более реалистических случаях сечений. Сильная (экспоненциальная) зависимость константы скорости АИ с резонансных уровней щелочных атомов должна обязательно учитываться в реальном плазменном эксперименте. Так, в плазме низковольтного дугового разряда в парах цезия температура газа достигает тысячи кельвинов. При этом, например, константа скорости АИ резонансно возбужденных атомов цезия увеличивается на два порядка по сравнению с данными табл. II и достигает величины  $10^{-11}$  см<sup>3</sup>/с.

Ионизация при парных столкновениях с участием атомов в нижних возбужденных состояниях, отличных от резонансных, впервые была исследована в [61] на примере реакции

$$Cs(6^{2}P) + Cs(5^{2}D) \rightarrow Cs_{2}^{+} + e.$$
 (4.4)

При T = 500 К константа скорости реакции 1,5 · 10<sup>-10</sup> см<sup>3</sup>/с. Столь большое значение ее величины связано в первую очередь со значительным снижением энергии активации (энергетического порога) реакции. Температурные зависимости константы АИ с участием атомов в нижних возбужденных состояниях — экспериментальные данные работы [61], обработанные в [46], — приведены на рис. 8.

Видно, что АИ с участием щелочных атомов в нижних возбужденных состояниях следует трактовать прежде всего как процесс, имеющий существенно пороговый характер. Отсюда, в частности, следует, что совершенно недопустимой является оценка сечений процесса, полученная простым делением измеряемой константы на среднюю относительную скорость частиц (см. последний столбец табл. II). Эффективность пороговых процессовАИ существенным образом зависит от вида функции распределения частиц по скоростям, поэтому использовать литературные данные по этим процессам, строго говоря, допустимо лишь для аналогичных условий. В противном случае необходима дополнительная обработка данных, причем корректное выполнение этой процедуры требует знания соответствующих термов квазимолекул и молекулярного иона. Выход реакций АИ, идущих с энергетическим порогом, в основном определяется параметром  $\Delta U/T$ , где T — температура нейтральной компоненты плазмы, газовой ячейки или источника пучка. При больших значениях этого параметра скорость реакции в плазме намного превышает скорость той же реакции в тепловом пучке. Поэтому реакции АИ с большими значениями  $\Delta U$ доступны для исследования, по-видимому, прежде всего в условиях газовой ячейки или пучков газодинамического типа. Выход реакции в одиночном тепловом пучке эффузионного типа — наименьший среди всех рассмотренных выше примеров. Можно привести и обратный пример увеличения выхода реакции при переходе к пучковому эксперименту. Для этого характерная тепловая энергия должна превышать пороговую, а сечение уменьшаться с ростом  $v_{cr}$  быстрее, чем  $v_{cr}^{-1}$ 



Рис. 8. Температурная зависимость константы АИ в цезии при T = 713 К по [46,61].  $I - Cs(6^2S) + Cs(8^2P) \rightarrow Cs_2^+ + e, 2 - Cs(6^2S) + Cs(7^2P) \rightarrow Cs_2^+ + e, 3 - 2Cs(6^2P) \rightarrow Cs_2^+ + e. Сплошные кривые – расчет по формуле$ 

$$k \approx \left(1 + \frac{\Delta U}{kT}\right) e^{-\Delta U/kT};$$
$$= U_{.} - D^{+} - \sum U^{*}_{.} D^{+} - \operatorname{SHE}$$

 $\Delta U = U_{i} - D_{e}^{+} - \sum U^{*}, D_{e}^{+}$  — энергия диссоциации молекулярного иона Cs<sup>+</sup><sub>2</sub>

В связи с трудностью проведения теоретических расчетов константы реакции АИ первоочередной интерес, по крайней мере в ближайшие годы, представляют измерения k и уточнение по ним параметров ионизационной модели. До последнего, времени количественные результаты по АИ при парных столкновениях атомов металлов в нижних возбужденных состояниях кроме щелочей были известны для ртути и кадмия. Нижние триплетные состояния этих атомов могут быть заселены комбинированным оптически-столкновительным способом [96], при котором столкновения второго рода оптически возбужденных атомов  $X(n^{3}P_{1})$ с молекулами приводят к эффективному заселению состояний  $X(n^{3}P_{0})$ . Константа процесса (2.2)  $Hg^{*}(6^{3}P_{0}) + Hg^{*}(6^{3}P_{0}) \rightarrow Hg_{2}^{+} + e, k_{AH} = (4,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-10}$  $cm^{3}c^{-1}$ , T = 295 K, что хорошо согласуется с результатами расчета по теории поляризационного захвата и позволяет трактовать этот процесс как беспороговый. Полученное ранее в [97] значение константы процесса  $\operatorname{Hg}^*(6^{3}P_0)$  +  $\operatorname{Hg}^*(6^{3}P_1) \rightarrow \operatorname{Hg}_2^+ + e$ ,  $k_{AM} = 1,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3 \text{с}^{-1}, T = 400 \text{ K}, примерно в три$ раза превышает результаты поляризационного расчета. Для атома кадмия эффективное значение  $k_{\text{AM}}$  для блока 5  ${}^{3}P_{0,1,2}$ -состояний составило 4  $\cdot$  10  ${}^{-12}$  см ${}^{3}c^{-1}$ , T = 575 К. Это существенно меньше результатов расчета в рамках модели поляризационного захвата, что свидетельствует в пользу порогового характера процесса. При парных столкновениях атомов металлов, возбужденных в резонансные состояния, основным каналом ионизации является ассоциативная ионизация  $(\gamma = 1)$ , т.е. реализуется ситуация, обратная случаю инертных газов.

Ионизация была также зарегистрирована в смесях Cs—Hg, Cs—Cd, Rb—Cd при оптическом возбуждении  $n^{3}P_{1}$ -резонансных состояний атомов второго компонента (см. в [46]). Подобные системы интересны тем, что открывают возможности использования приборов с таким наполнением в качестве низковольтных селективных приемников УФ излучения резонансных переходов атомов второй группы. Количественные данные об эффективности этих процессов известны лишь для пары

 $\sigma = (6 \pm 2) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$ , что более чем на порядок величины превышает его значение, рассчитанное по модели Кацууры—Смирнова. Одна из причин завышения (в 3,3 раза) экспериментального результата связана по [46] с неправильной нормировкой ионного тока. Кроме того, в условиях эксперимента могли проявляться вторичные процессы, приводящие к дополнительной ионизации среды.

В табл. III приведены экспериментальные данные по ионизации Пеннинга с участием метастабильных атомов инертных газов и щелочных атомов (реакции типа (4.1)), полученные в условиях послесвечения импульсного разряда по измеренным значениям суммарных констант тушения метастабильных состояний. Как видно из таблицы и было отмечено выше, в соответствии с правилом сохранения полного спинового момента системы,  $k_{\Pi H}$  для пары  $He(2^{3}S_{1}) + Cs(6^{2}S_{1/2})$  больше, чем в случае пары  $He(2^{-1}S_{0}) + Cs(6^{2}S_{1/2})$ . Реакции такого типа привлекли в 1973 г. внимание исследователей, поскольку предполагалась их решающая роль при формировании инверсной населенности в ионных газовых лазерах на парах кадмия и цинка [102]. Однако с тех пор парк газовых лазеров, использующих механизм ионизации Пеннинга, не пополнялся новыми системами. Более того, в литературе появились указания на то, что значительную роль в заселении верхнего лазерного уровня в этих условиях играют электронатомные столкновения [103].

Таблица III. Суммарные константы тушения метастабильных состояний атомов инертных газов невозбужденными щелочными атомами

Партнерь	I ПО	$k, 10^{-10} \mathrm{cm}^3/\mathrm{c}$		
		Теория, T = 300 K	Эксперимент	
$He(2^{3}S)$	Zn	9.2 [98]	$5.1 \pm 1.5$	[99]
	Na	8,1 [98]	$7,7 \pm 1,5$	[99]
	к	9,0 [98]	$12,0 \pm 2,4, T = 350 \text{ K}$	[99]
	Rb	9,1 [98]	$4,5 \pm 0,9$	[99]
	Cs	9,7 [98]	$4,4 \pm 1,6, T = 450 \mathrm{K}$	[100]
He(2'S)		_	$15 \pm 6$	[100]
$Ne({}^{3}P_{0})$	Cs		$31 \pm 9, T = 450 \text{ K}$	[101]
$Ne({}^{3}P_{2})$			$30 \pm 9$	[101]

Более тяжелые кластерные ионы образуются в плазме при давлениях больше  $10^{-2}$  мм рт. ст. за счет процесса трехчастичной конверсии атомарных ионов, нерезонансного процесса перезарядки атомарного иона на молекулах, процессов ионно-молекулярного обмена. Эффективности двух первых каналов сравниваются при p > 10 мм рт. ст. (пары щелочных металлов). При p > 1 мм рт. ст. кластерные ионы  $X_2^+$ ,  $X_3^+$ ... $X_n^+$  могут стать основным ионным компонентом щелочной плазмы при температурах нормального компонента  $T < 10^3$  К. Заметим в этой связи, что хемоионизация при столкновениях возбужденных молекул с резонансно-возбужденными атомами того же сорта

$$X_2^* + X^* \to X_3^+ + e$$
 (4.6)

также может характеризоваться заметными значениями эффективных констант скоростей [104]. Процесс (4.6) интересен в том отношении, что позволяет, в принципе, получать кластерные ионы  $X_n^+$  определенного состава при выборе соответствующих возбужденных частиц-партнеров.

**4.2.3.** *Молекулярные газы.* Процессы хемоионизации с участием возбужденных молекул представляют практический интерес прежде всего для описания кинетики ионизации в плазме тлеющего разряда, плазме послесвечения, плазмохимических устройствах и активных лазерных средах. Материал по таким процессам, опубликованный до начала 80-х годов, можно найти в монографии [105], где процессы типа

$$N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v_{1}) + N_{2}(Z, v_{2}) \rightarrow$$

$$\rightarrow N_{4}^{+} + e \ (v_{1} \ge 13), \qquad (4.7)$$

$$N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v_{1}) + N_{2}(X^{1}\Sigma_{g}^{+}, v_{2}) \rightarrow$$

$$\rightarrow N_{4}^{+} + e \ (v_{1} \approx v_{2} \ge 32) \qquad (4.8)$$

рассматриваются как вероятные механизмы ионизации в тлеющем разряде [105—107] в молекулярном азоте, его послесвечении и смеси  $N_2$  + He. Здесь  $N_2(Z, v_2)$  — высоковозбужденные ( $E_{возб} \approx 12,2$  эВ) метастабильные состояния. Влияние колебательного возбуждения молекул азота на механизм ионизации в тлеющем разряде было также рассмотрено в недавних работах [108—109]. По этим данным основным каналом ионизации в тлеющем разрядет при низких давлениях являются процессы АИ с участием молекул азота в а'  ${}^{1}\Sigma_{u}^{-}$ -и  $A^{3}\Sigma_{u}^{+}$ -состояниях:

$$N_2(a' \ ^1\Sigma_u^-) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \to N_4^+ + e,$$
 (4.9)

$$N_2(a' \ ^1\Sigma_u^-) + N_2(a' \ ^1\Sigma_u^-) \rightarrow N_4^+ + e.$$
 (4.10)

Константы таких процессов, известные из литературы, получены, как правило, методом подбора соответствующих коэффициентов в кинетической модели положительного столба (плазмы послесвечения), исходя из критерий согласования рассчитанных и экспериментально измеренных параметров плазмы. Согласно [108, 109] оцененные таким образом значения констант скоростей реакций (4.9), (4.10) лежат в диапазоне значений 5 • 10<sup>-11</sup>-6 ·10<sup>-12</sup> см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> (4.9) и 2· 10<sup>-11</sup>—5·10<sup>-12</sup> см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> (4.10) при газовой температуре порядка 10<sup>3</sup> К. Однако предпочтение, по-видимому, следует отдавать результатам более поздней работы [109], в которой приведены меньшие значения ионизационных констант. В последней работе помимо этого предложено уточнение для степени колебательного возбуждения X  ${}^{1}\Sigma_{\sigma}^{+}$ -состояния молекулы азота в реакции (4.7): v ≤ 20. Такого рода оценки константы хемоионизации в молекулярных газах известны и в случае разряда, содержащего СО [110]. В этой работе рассматривался баланс ионизационных процессов в смесях He—CO, He—CO— О<sub>2</sub>, типичных для работы мощных CO-лазеров. Исходя из критерия наилучшего согласия результатов модельных расчетов и экспериментальных измерений плазменных параметров в качестве основного механизма ионизации для He—CO—O<sub>2</sub>-смеси, предлагается механизм ассоциативной ионизации

$$CO(v > 14) + CO^*(I^{1}\Sigma) \rightarrow C_2O_2^+ + e.$$
 (4.11)

Авторы [110] смогли оценить отношение констант процесса (4.11) и процесса передачи возбуждения (без ионизации) при столкновениях CO\*(I  $^{1}\Sigma$ ) с нормальной молекулой CO. Этоотношение при охлаждении разряда жидким азотом оказалось равным 2.

Неизмеримо больше материала количественного характера имеется в литературе по константам скоростей (и сечениям) процесса Пеннинга при тепловых столкновениях метастабильных атомов инертных газов с СО, СО, Н, О, N, азотсодержащими молекулами. Для всех названных пар общим является уменьшение значений констант ионизации с уменьшением энергии в диапазоне 0,03-0,1 эВ. Порядок значения самих констант при этом оказывается 10<sup>-9</sup>—10<sup>-10</sup> см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> (*E* ≈ 0,03 эВ). Эти наблюдения свидетельствуют о том, что при названных выше взаимодействиях образуются промежуточные состояния слабосвязанной квазимолекулы с глубиной потенциальной ямы меньше 0,03 эВ, а ионизация происходит на отталкивательной части потенциала взаимодействия.

В [111] предлагалось использовать оптическую ориентацию метастабильных атомов гелия для исследования реакций типа

$$\text{He}(2^{3}\text{S}_{1}) + \text{M}_{2} \rightarrow \text{He}(1^{1}\text{S}_{0}) + \text{M}_{2}^{+} + e \qquad (4.12)$$

с участием молекул. Действительно, в экспериментах по ионизации молекул CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O оптически ориентированными атомами гелия степень поляризации электронов оказалась близка к начальной поляризации метастабильных атомов [112]. Эффект передачи поляризации (сохранения суммарного электронного спина) был отмечен также в случае столкновений метастабильных атомов гелия с молекулами азота [113].

Заметим, что, как и в случае реакций (2.2), (2.3) с участием метастабильных атомов инертных газов, эффективность атомно-молекулярных процессов с их участием различна для одиночных и триплетных состояний и их отношение асимптотически стремит-ся к 1 при скорости столкновений  $v \gg 10^5$  см·с<sup>-1</sup>.

При этом в выходном канале реакции

$$A^* + M_2 \rightarrow A + M_2^+ + e,$$
  
$$\rightarrow AM_2^+ + e,$$
 (4.13)

где  $A^*$  — метастабильный атом,  $M_2$  — молекула, более 90% составляют ионы  $M_2^+$ :  $Ne({}^3P_{0,2})+N_2$ , CO, CO<sub>2</sub> и значительной оказывается роль изотопного эффекта. Наконец, приведем наиболее часто встречающийся на практике пример пламени углеводсодержащих топлив, где процесс ассоциативной ионизации

$$CH + O \rightarrow CHO^+ + e$$
 (4.14)

является основным каналом образования заряженных частиц.

В заключение отметим, что наряду с цитируемой выше работой [2] ряд сведений по процессам пеннинговской ионизации молекул можно найти в обзоре [114].

## 5. Процессы хемоионизации с участием ридберговских атомов.

**5.1.** С толкновения возбужденного и нормального атомов. Рассмотрим основные особенности процессов (2.4), (2.5), оставаясь в рамках модели ДШМЯ (Думан, Шматов [14], Михайлов, Янев [15]), развитой для расчета констант хемоионизации и спектра энергии образующихся при этом электронов. Пока относительная кинетическая энергия *E* сталкивающихся атомов сохраняется меньшей суммы энергии связи возбужденного электрона  $E_i^*(n)$  и энергии вылетающего электрона  $\varepsilon$ , энергетически разрешенлишь канал (2.4). При больших значениях *E* на межъядерных расстояниях  $R_x << R << R_x^{**}$  открывается канал прямой ионизации; здесь  $R_x^{**}$  и  $R_x$  — классические радиусы возбужденного и нормального атомов. На малых межъядерных расстояниях система описывается отталкивательным квазимолекулярным потенциалом  $U_1(R)$ , аналогичным  ${}^2\Sigma_{u}^+$ -потенциальной кривой молекулярного иона  $H_2^+$ , и потенциалом притяжения  $U_2(R)$ , соответствующим  ${}^2\Sigma_{g}^+$ -состоянию  $H_2^+$ 

Ионизация происходит при переходе системы X<sub>2</sub> с отталкивательного терма на терм притяжения с одновременной автоионизацией. Одно из следствий модели ДШМЯ в области сравнительно невысоких значений эффективных квантовых чисел  $n_{\text{eff}} \leq 10$  увеличение значений k с ростом  $n_{\rm eff}$ , что отвечает случаю АИ с энергетическим порогом. Эта теория была развита после появления результатов первых систематических экспериментальных исследований АИ ридберговских атомов и сыграла заметную роль в становлении данного направления в атомной физике. Расчеты по модели ДШМЯ используют аппарат теории возмущений. Однако в области значений  $n_{\rm eff} \gtrsim 10$  вероятность автоионизации близка к 1, что ставит под сомнение возможность расчета k по теории возмущений. Более строгий подход в рамках модели приводит для  $n_{\rm eff} > 10$  к выражению  $k(n_{\rm eff}) \approx \pi R_{\rm c}^2 v_{\rm cr}$ , где  $R_{\rm c}$  — межъядерное расстояние, на котором происходит диабатическое пересечение начального и конечного термов.

На рис. 9 приведены данные для константы хемоионизации высоковозбужденных атомов из обзорной работы [4] для лития, натрия, калия, цезия по данным экспериментов в условиях одиночного эффузионного пучка: Li, T = 1100 K, Na, T = 720 K; пересекающихся пучков: Na, T = 600 K; одиночного пучка



Рис. 9. Зависимость констант хемоионизации (2.4), (2.5) от значений эффективного квантового числа возбужденных состояний [4]. 1 - Li (T = 1100 K, 2 - Na (T = 720 K), 3 - Na (T = 600 K), 4 - K (T = 660 K). 5 - Cs (подробности в тексте), 6 - интервал значений k (Na( $n^2l$ ) + Na( $3^2$ S), l = 0, 1 и 2, T = 1000 K; эффузионный одиночный пучок) [122], 7 - расчет по модели захвата электрона в автоионизационное состояние отрицательного иона (Na, T = 500 K) [123],  $8 - \text{качественный ход зависимости } k(n_{eff})$  по модели рассеяния квазисвободного слабосвязанного электрона на атоме натрия; сплошная кривая – расчет по модели ДШМЯ (натрий, эффузионный пучок, T = 700 K) [59]

атомов K, T = 660 K; газовой ячейки: Cs, T = 500 K. Значения соответствующих констант приведены в масштабе  $k\alpha$ , где

$$\alpha^{-1} = \left(\frac{T_{\rm Na}M_{\rm A}}{T_{\rm A}M_{\rm Na}}\right)^{1/2};$$

 $T_{\rm A}$  — температура источника (ячейки),  $T_{\rm Na}$  — температура источника (T = 720 K) эффузионного пучка натрия,  $M_{\rm A,Na}$  — масса атомов исследуемого элемента и натрия соответственно. В случае процессов с малыми значениями параметра  $\Delta U/T$  подобная процедура означает, что приводятся результаты при одной и той же средней относительной скорости частиц  $v_{\rm cr} = 1,1 \cdot 10^{-5}$  см · с<sup>-1</sup>. В рамках модели ДШМЯ для типичных условий эксперимента это выполняется, строго говоря, при  $n_{\rm eff} \gtrsim 15$ . Пунктиром приведен относительный ход  $k(n) \sim n^{-3}$ , следующий по модели Ферми, для высоковозбужденных состояний. Для n > 10 в измеряемый ионный сигнал дают вклад процессы АИ с нижних уровней возбужденного атома, заселяемых радиационным каскадом. По оценкам этим эффектом можно пренебречь при  $n_{\rm eff} \lesssim 8$ .

На рис. 10 приведена зависимость  $k(n_{eff})$  для атома рубидия [4]. Значение эффективного квантового числа для системы X\*Y(Y\*) определялось из соотношения

$$n_{\rm eff} = \left[ 2 \left( U_{\rm i} - \sum U^* \right) \right]^{-1/2},$$
 (5.1)

где  $U_{\rm i}$  — энергия ионизации первичного возбужденного атома и  $\sum U^*$  — суммарная энергия возбуждения системы X\*Y(Y\*) в атомных единицах. Другими словами,  $n_{\text{eff}} = 1/2E_{\mathbf{i}}^{*}$ , где $E_{\mathbf{i}}^{*}$  — энергиясвязиисходного состояния, отсчитываемое от энергии ионного терма  $(R \rightarrow \infty)$  системы XY<sup>+</sup>. Видно, что в пределах погрешности эксперимента, по крайней мере для  $n_{\rm eff} = 4 - 8$ , измеренные константы хемоионизации слабо зависят от квантовых чисел *l*, *j* и сорта атомовпартнеров по соударениям. Проводимые в последнее время расчеты по модели ДШМЯ с учетом истинного вида функции распределения атомов по скоростям (K, Na) неплохо согласуются с данными расчетов по "традиционной" ДШМЯ-модели вплотьдо  $n_{\text{eff}} \leq 25$ . В то же время существуют экспериментальные факты, которые не находят объяснения в рамках модели.

По данным теоретических расчетов в рамках модели ДШМЯ константа скорости несимметричного процесса АИ с образованием гетероядерного молекулярного иона может превышать соответствующую константу симметричного процесса при условии, что разница в энергиях ионизации атомов-партнеров превышает кинетическую энергию сталкивающихся частиц. В противном случае — ситуация обратная.



Рис. 10. Зависимость суммарной константы хемоионизации процессов (2.4), (2.5) от значений эффективного квантового числа для Rb, Hg и Cd.  $I - \text{Rb}(n^2\text{P}) + \text{Rb}(5^2\text{S})$  (T = 520 K),  $2 - \text{Rb}(n^2\text{D}) + \text{Rb}(5^2\text{S})$  (T = 470 K),  $3 - \text{Rb}(n^2\text{S}) + \text{Rb}(5^2\text{S})$ (T = 470 K),  $4 - \text{Rb}(5^2\text{P}) + \text{Rb}(5^2\text{P})$  (T = 470 K),  $5 - \text{Hg}(6^3\text{P}_0) + + \text{Hg}(6^3\text{P}_0)$  (T = 300 K),  $6 - \text{Cd}(5^2\text{P}_{0,1}) + \text{Cd}(5^2\text{P}_{0,1})$  (T = 575 K),  $7 - \text{Rb}(n^2\text{D}) + \text{K}(4^2\text{S})$  (T = 440 K), 8 - расчет по модели ДШМЯдля рубидия (T = 520 K) [15]

Отсюда, в частности, следует вывод о том, что результаты таких расчетов должны отличаться существеннейшим образом для условий одиночного атомного пучка и пересекающихся пучков (газовой ячейки). С последним обстоятельством, а также с отличиями потенциалов  $U^*(R)$  для гомо- и гетероядерных квазимолекул, возможно, связана некоторая неоднозначность результатов работы [115], в которой измерялось отношение константы несимметричного процесса образования иона NaLi<sup>+</sup> и симметричных пересекающихся натриевого и литиевого пучков.

В [32] были рассмотрены процессы прямой и ассоциативной ионизации ридберговских атомов водорода с нормальными атомами гелия с учетом обмена энергии внешнего электрона и энергий относительного движения тяжелых частиц

$$X^{*}(n) + Y \rightarrow X^{+} + Y + e,$$
  
$$\rightarrow YX^{+} + e. \qquad (5.2)$$

В отличие от пеннинговской ионизации по каналу (5.2) образуется ион  $X^+$ , а не  $Y^+$ ; при n > 20 в диапазоне значений  $0,03 \le T \le 0,3$  эВ определяющим становится канал прямой ионизации. Этот же процесс доминирует при столкновениях высоковозбужденного атома с атомом в нижних возбужденных состояниях. В табл. IV приведены результаты экспери-



Рис. 11. Диабатические потенциальные кривые молекулы  $He_2^*$ , образующейся при He( $n^3$ P,  $^3$ D), Не-столкновениях [118]. Состояния, показанные на рисунке, дают максимальный вклад в АИ при первичном возбуждении He(5<sup>3</sup>P)-состояния

мента и теоретического расчета сечений подобных реакций для атома рубидия (*γ* ≤ 0,1).

Таблица IV. Сечения прямой ионизации при парных столкновенияхвысоковозбужденного ирезонансно-возбужденного атомов рубидия,  $10^{-13}$  см<sup>2</sup> (T = 450 K) [64, 116]

Партнеры по соударениям	Эксперимент	Теория
$\frac{Rb(6\ ^{2}D) + Rb(5\ ^{2}P)}{Rb(8\ ^{2}S) + Rb(5\ ^{2}P)}$ $\frac{Rb(7\ ^{2}D) + Rb(5\ ^{2}P)}{Rb(7\ ^{2}D) + Rb(5\ ^{2}P)}$	$8,4 \pm 1,8 \\ 4,4 \pm 1,4 \\ 4,4 \pm 1,8$	05 5,12 5,01

Заметим, что эксперимент [66] не дает зависимости  $\sigma \sim E_i^*$ , как это следует из [2]. Первые абсолютные измерения  $k_{AH}$  процесса (2.4) для инертных газов были проведены в [117]:

$$He(3^{1,3}P), He(3^{1,3}D) + He \rightarrow He_2^+ + e.$$
 (5.3)

Эффективное сечение этих реакций  $\sigma = kv_{cr}^{-1}$  лежит в диапазоне (1,6—20) • 10<sup>-16</sup> см<sup>2</sup>. Для состояний с  $n_{eff} < 3$  величина сечения АИ должна зависеть от индивидуальных характеристик исходных квазимолекулярных термов. Для таких уровней учет влияния "сетки пересечений" на эффективность АИ может быть сделан достаточно просто: на рис. 11 изображены диабатические потенциальные кривые возбужденных состояний гелия с  $n \le 7$ . На рис. 12 приведена энергетическая зависимость сечения для 5 <sup>3</sup> Р-состояний гелия [118], полученная в экспериментах с пересечения термов  $He_2^*$ , дающих вклад в сечение. Стрелка с обозначением  $5P - X^2 \Sigma_u^+$  отвечает диабатическому порогу реакции, сплошная кривая — расчет [119]. Таким образом, знание потенциальных



Рис. 12. Зависимость сечения АИ He(5<sup>3</sup>P) + Не от энергии столкновений. Сплошная кривая — результат расчета; стрелка вблизи порога соответствует 5Р—6S-квазипересечению термов, не показанному на рис. 11 [118]

кривых квазимолекулы, которой отвечает пара из возбужденного и нормального атомов на  $R \rightarrow \infty$  это необходимое условие теоретического анализа хемоионизации. В связи с этим назовем работу [120], в которой опыт расчета адиабатических потенциальных кривых для нижних (резонансно-возбужденных) состояний был использован при расчете промежуточных (более высоких) состояний Na\*Na.

5.2. Парные столкновения высоковозбужденных атомов. Расчеты сечений процессов (2.7) - (2.9), проведенные для атома водорода, приводят к значениям  $10^{-12} - 10^{-11}$  см<sup>2</sup> для  $n_{\text{eff}} = 10 - 10^{-11}$ 20 [34, 121] и их максимальным значениям для  $n_{\rm eff}$ , при которых средняя кинетическая скорость высоковозбужденного электрона сравнима со скоростью атом-атомных столкновений. Суммарная энергия двух ВВА, так же как и в рассмотренном выше случае столкновений двух метастабильных атомов инертных газов, существенно превышает энергию ионизации индивидуального атома. Отличие состоит в том, что в первом случае между исходным термом квазимолекулы и первым ионизационным потенциалом атома расположен ряд промежуточных автоионизационных состояний, которые могут непосредственно проявляться в выходном канале. Как правило, в довольно ограниченном числе публикаций, посвященных таким процессам, выводы количественного характера приводятся лишь для какого-либо одного из возможных каналов ионизации: ассоциативная ионизация [35]; образование пары из положительного и отрицательного ионов [124]. По данным [35] следует, что расчетная константа образования ато-

марных ионов (2.8) на порядок и более превышает аналогичные значения для (2.7). Этот вывод, однако, не согласуется с данными [125] измерений при Т≤ 60 К. Отсюда, в частности, следует, что при столкновениях в субтепловом диапазоне энергий образование ионных молекулярных кластеров идет достаточно эффективно. На рис. 3 были приведены результаты эксперимента (T = 85 K) и расчета по [34] эффективности различных ионизационных каналов (2.7), (2.8). Обращает на себя внимание различная температурная зависимость константы обоих ионизационных процессов: в первом случае константа увеличивается при уменьшении температуры, во втором — падает. Рост на рисунке суммарной константы ионизации с увеличением *n* (в области значений *v*<sub>ст</sub>/*v*<sub>e</sub> << 1) следует из (2.14).

Из анализа результатов [35] следует также вывод о том, что молекулярные ионы образуются в основном за времена много больше времени возбуждающего лазерного импульса ( $\tau = 3$  нс), а атомные ионы образуются за время самого импульса. Это позволяет сделать предположение о наличии добавочного канала образования атомарных ионов в условиях [35] типа ступенчатой фотоионизации или ионизации, индуцированной излучением:

$$X^{**} + X^{**} + h\nu \to X^{+} + X + e.$$
 (5.4)

Для близких условий [125] процесс (5.4) может быть доминирующим процессом образования атомарных ионов при значениях эффективной константы скорости (5.4) порядка  $10^{-16}$  Вт • см  $5c^{-1}$ .

В [42] была получена теоретическая оценка константы пеннинговской ионизации при столкновениях двух 11 <sup>2</sup>P-атомов рубидия (см. п. 2) — 2 · 10<sup>-8</sup> см<sup>3</sup>c<sup>-1</sup>, что близко к значению константы АИ и примерно в 5 раз меньше константы ПИ (T = 60 K), рассчитанных в [35] с использованием метода Монте-Карло.

Успехи электронной спектроскопии высокого разрешения и развитие лазерной техники позволили получить электронные спектры, образующиеся по реакциям (2.7), (2.8) [126]. Был получен интересный результат о роли промежуточных возбужденных конфигураций в процессе (2.8):

$$X^{**}(nl) + X^{**}(n'l') \rightarrow X^{+} + X + e,$$
 (5.5)

$$X^{**}(nl) + X^{**}(n'l') \rightarrow X^{+} + X^{*} + e.$$
 (5.6)

По [126] сечение процесса (5.6) в 6—15 раз превышает сечение реакции (5.5).

**5.3.** Образование пары из положительного и отрицательного ионов. Из энергетических соображений следует, что при увеличении  $n (1/2n^2 < E_a, где E_a - энергия сродства к электрону) процесс образования ионной пары (2.6)$ 

может идти лишь с привлечением третьего терма, имеющего пересечения с исходным ковалентным и ионным термами, аналогично АИ (5.3) в случае возбужденного атома гелия.

В работе [127] исследовались процессы (2.6) для пары Rb(*nl*) + Rb(5<sup>2</sup>S)  $\rightarrow$ Rb<sup>+</sup> + Rb<sup>-</sup>, *T* = 543 K, и для уровней, расположенных как ниже (5<sup>2</sup>D, 7<sup>2</sup>S, 6<sup>2</sup>D, 8<sup>2</sup>S),так и выше (7<sup>2</sup>D, 9<sup>2</sup>S, 8<sup>2</sup>D, 10<sup>2</sup>S) потенциальной кривой системы Rb<sup>+</sup>Rb<sup>-</sup> при *R*  $\rightarrow \infty$ . По этим данным значения константы процесса увеличиваются от 1 · 10<sup>-14</sup> см<sup>3</sup>c<sup>-1</sup> для 5<sup>2</sup>D-уровня до 1 · 10<sup>-12</sup> см<sup>3</sup>c<sup>-1</sup> для 6<sup>2</sup>D-уровня. Для 5<sup>2</sup>D- и 7<sup>2</sup>Sуровней в рамках теории Ландау—Зинера хорошо согласуются данные расчета с экспериментом (табл. V).

Процесс образования отрицательных ионов при столкновениях ридберговских атомов в <sup>2</sup>S- и <sup>2</sup>D-состояниях, n = 7—40, экспериментально исследовался в [124]. Для состояний с  $n \ge 20$  основным каналом образования отрицательных ионов натрия по [124] является процесс (2.9). Полученные результаты оказались в хорошем согласии с данными теоретического расчета [34], экстраполированными для теплового диапазона энергий столкновений (сечения порядка нескольких единиц  $10^{-13}$  см<sup>2</sup>). В [124] делалась также попытка, не приведшая к количественному результату, оценить сечение радиационного процесса

$$Na^{**} + Na^{**} \rightarrow Na^{+} + Na^{-} + hv,$$
 (5.7)

который можно отождествить с процессом радиационного прилипания высоковозбужденного квазисвободного ридберговского электрона. Образование отрицательных ионов при парных столкновениях ридберговских атомов наблюдалось также в [35]. Специфика ридберговского состояния проявляется в том, что его отдельные компоненты: ионный кор и слабосвязанный внешний электрон, могут определять характер столкновительного процесса. Ионный кор определяет характер диффузии BBA, а особенности рассеяния электронов с энергией движения на орбите порядка  $10^{-3}$  эВ проявляются в столкновениях BBA с молекулами.

Таблица V. Константы скорости процесса (2.6) образования пары из положительного и отрицательного ионов для атома рубидия [127]

Исходное	$k, cm^{3}c^{-1}$		
состояние	Расчет по модели Ландау—Зинера	Эксперимент	
5 <sup>2</sup> D 7 <sup>2</sup> S 7 <sup>2</sup> P 6 <sup>2</sup> D 8 <sup>2</sup> S	$0,75 \cdot 10^{-14} \\ 0,78 \cdot 10^{-13} \\ 0,002 \cdot 10^{-13} \\ 0 \\ 0 \\ 0$	$(1,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-14}$ (1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-13} 3 \cdot 10^{-13} (1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-12} 3,9 \cdot 10^{-13}	

В табл. VI приведены результаты по константам и сечениям процессов ионизации при столкновениях  $4^2 D_{5/2}(E_i^* = 0,86 \ \exists B)$ - и  $5^2 S_{1/2}(E_i^* = 1,02 \ \exists B)$ -возбужденных атомов натрия с галогенсодержащими молекулами при температуре источника пучка щелочных атомов T = 600 К. Для экзотермических реакций с  $\Delta E > 0$  точка пересечения начального и конечного термов отсутствует, что уменьшает вероятность процесса переноса электрона, а следовательно, и сечение реакции (см. табл. VI). Этот вывод согласуется с результатами работы [129] по измерению сечений экзотермических реакций ионизации  $4^2$ S-возбужденных атомов лития при столкновениях с молекулами NO<sub>2</sub> ( $\sigma = 2 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup>), Cl<sub>2</sub> ( $\sigma = 2 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>), F<sub>2</sub>( $\sigma = 2 \cdot 10^{-16}$  см<sup>2</sup>).

Таблица VI. Параметры процесса хемоионизации при тепловых столкновениях  $4^2D_{5/2}$ ,  $5^2S_{1/2}$ -возбужденных атомов натрия с галогенсодержащими молекулами, T = 600 К [6, 1 2 8]

Атом, молекула	<i>k</i> , 10 <sup>-10</sup> см <sup>3</sup> /с	<i>σ</i> , 10 <sup>-13</sup> см <sup>2</sup>	Образующи- еся отрица- тельные ионы
1. Na(4 <sup>2</sup> D), SF <sub>6</sub>	2,8 ± 0,8	1,6 <sup>*)</sup> 4,6	SF <sub>6</sub>
2. Na(4 $^{2}$ D), CH <sub>3</sub> Br	$0,35 \pm 0,1$	8,4 2,5	Br
3. Na (4 $^{2}$ D), CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	0,54 ± 0,2	2,8	23 % СІ <sub>2</sub> + + 77 % СІ <sup>-</sup> или F <sub>2</sub>
4. Na (4 $^{2}$ D), C <sub>6</sub> F <sub>6</sub>	$0,08 \pm 0,03$	1,2.10-4	$C_6 \bar{F_6}$
5. Na (4 <sup>2</sup> D), $C_6F_5H$	$0,18 \pm 0,06$	2,7·10 <sup>-4</sup>	—
6. Na (4 <sup>2</sup> D), CH <sub>3</sub> I	$2,1 \pm 0,6$		Ī
7. Na (5 <sup>2</sup> S), O <sub>2</sub>	0,13 ± 0,04		0 <sup>-</sup> 2
8. Na (5 <sup>2</sup> S), SF <sub>6</sub>	0,16 ± 0,05		SF <sub>6</sub>
*) Реакции 1—4,7 эндотермичны, поэтому величина о зави- сит от использованных при обработке измеряемых в эксперименте констант реакций значений <i>E</i> _			

В работе [130] была обнаружена зависимость эффективного сечения образования ионной пары от степени колебательного возбуждения галогенсодержащих молекул при столкновениях с быстрыми щелочными атомами. Этот же эффект при тепловых столкновениях позднее наблюден в [6]. В последнем случае влияние колебательного возбуждения на эффективность процесса переноса электрона может быть обусловлено целым рядом причин: уменьшением величины энергетического порога реакции, изменением величины энергии вертикального сродства к электрону и т. д. Эти результаты имеют несомненный практический интерес для проблемы детектирования колебательно-возбужденных молекул. У гало-

генсодержащих молекул, характеризуемых высокими значениями k (10<sup>-7</sup> см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>, SF<sub>6</sub>), выход отрицательных ионов при тепловых столкновениях с ВВА определяется эффективностью процесса прилипания ВВЭ. Это следует из теории и подтверждается результатами измерений констант скорости ионизации BBA с n = 20 - 100 при столкновениях с молекулами галогенидов. Так, в работе [78] были измерены константы хемоионизации при столкновениях ВВА рубидия (n = 38-106) с молекулой SF<sub>6</sub>. В импульсном приближении сечение столкновения ВВА с молекулами мишени определяется сечением рассеяния ВВЭ с энергиями порядка  $10^{-3}$  эВ на галогенсодержащей молекуле. Для реакции Х\*\* + SF<sub>6</sub> →  $\rightarrow$  X<sup>+</sup> + SF<sub>6</sub> сечение обратно пропорционально скорости движения электрона по возбужденной орбите:  $\sigma(v) = (4,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-7} / v \, \text{см}^2$ . Посколькуридберговские состояния всех атомов подобны между собой, аналогичный результат получен и для ВВА ксенона. При изменении значений главного квантового числа от 23 до 106 константы хемоионизации ВВА в столкновениях с молекулой SF<sub>6</sub> лежат в диапазоне  $(4-4,5) \cdot 10^{-7}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup> и практически не зависят от *n*. Заметим, что совпадение сечения ионизации высоковозбужденного атома (ВВА) при столкновениях с нейтральной атомной частицей и сечения упругого рассеяния слабосвязанного электрона ВВА на этой частице было предсказано в [131] на примере ВВА и нормального атомов водорода.

В недавней работе [132] по исследованию ионизации ридберговских  $n^{2}$ Р-атомов натрия (n = 24— 32) в столкновениях с молекулой SF<sub>6</sub> полученные результаты оказались близки опубликованным ранее для Xe(nF) - n = 25-40, Rb(nS) - n = 49-62, Rb(nD) - n = 38-106. Интересным новым результатом является вывод о некотором систематическом расхождении значений константы скорости, измеряемой в экспериментах по прилипанию медленных электронов к молекуле, от данных экспериментов по хемоионизации ВВА. Для других сложных молекул k либо возрастает с увеличением n (CCl<sub>4</sub>, CCl<sub>3</sub>F,  $CH_{3}I$ ), либо уменьшается ( $C_{7}F_{14}$ ) (см., например, в [2]). Детали поведения  $\sigma$  в зависимости от *n* определяются особенностями в рассеянии ультрамедленных ВВЭ молекулами. Процессы ассоциативной ионизации и ионизации Пеннинга при столкновениях атомов калия в метастабильных автоионизационных состояниях (MAC) с молекулами D<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S на полуколичественном уровне исследовались в [133]. По этим данным эффективные сечения ионизации Пеннинга имеют порядок величины  $10^{-15}$  см<sup>2</sup>. Комплексные ионы  $KHe^+$ ,  $KNe^+$ ,  $KKr^+$ ,  $KXe^+$  зарегистрированы также при столкновениях МАС с атомами инертных газов. При уменьшении *п* начинает проявляться квазидискретность энергетических уровней возбужденного электрона, и описание процесса хемоионизации в рамках чисто импульсного механизма становится некорректным. Наконец, для самых нижних возбужденных состояний справедливой становится гарпунная модель реакции, основанная на анализе конкретных квазимолекулярных термов. На этих примерах хорошо видны те принципиальные трудности, которые встречаются при попытках создания универсальных моделей хемоионизации в широком диапазоне изменения *n* даже для одного и того же атома. Большие значения к для реакций образования ионов SF<sub>6</sub> связаны с тем обстоятельством, что образующийся при этом возбужденный ион S  $F_6^{-*}$  — долго-живущий с временем жизни  $\tau > 10^{-3}$  с. В реакции столкновений щелочных атомов с молекулой О, для промежуточных значений *n* реализуется другая ситуация, когда время жизни возбужденного иона  $O_2^{-*}$  оченьмало,  $\tau \approx 10^{-9}$  с, и в отсутствие стабилизирующего механизма происходит эффективный автоотрыв электрона [134]. Таким стабилизирующим механизмом может служить взаимодействие с ионным кором ридберговского атома. Если стабилизация более эффективна для меньших n, то в отличии от рассмотренного выше случая столкновений с SF<sub>6</sub> константа для О, должна уменьшаться с *n*. Этим могут быть объяснены малая величина (10<sup>-12</sup> см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>) и уменьшение k с ростом n (8  $\le$  n  $\le$  12), полученные в [135]. При правильном подборе партнеров по соударениям использование процессов хемоионизации приводит к высокоэффективной ионизации возбужденной среды. Так, выбор молекул с большим значением сродства к электрону (например, UF<sub>6</sub>,  $E_3 = 4,9$  эВ) позволяет использовать для селективного возбуждения атома свет видимого диапазона, что представляет интерес, в частности, для

Данные по сечениям ионизации BBA при их столкновениях с дипольными молекулами  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $SO_2$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $CH_3NO_2$  приведены в [2]. При n > 30значения соответствующих констант стремятся к своему асимптотическому пределу ( $10^{-6}$  см $^3c^{-1}$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ). Результаты экспериментальных исследований ионизации при тепловых столкновениях ридберговских атомов с полярными молекулами и молекулами, характеризуемыми положительным электронным сродством, можно также найти в обзоре работы [135].

проблемы лазерного разделения изотопов [7].

Из приведенного выше рассмотрения известных данных о константах хемоионизации в тепловых столкновениях следует, что их величины для беспо-

роговых реакций достигают значений  $10^{-6} - 10^{-10}$  см<sup>3</sup>с<sup>-1</sup>. Они являются эффективным каналом ионизации возбужденных атомов, что открывает определенные перспективы их практического использования. Современные пучковые методы в сочетании с лазерным возбуждением атомов и молекул позволяют получать ранее недоступные для многих исследовательских групп данные об электронных спектрах, автоионизационных ширинах и массовом составе продуктов реакций. Эти экспериментальные данные имеют особое значение, поскольку теория хемоионизации находится, в целом, все еще в процессе своего становления;.

6. Вторичные процессы в экспериментах по хемоионизации. Характеристики существующих лазеров на красителях с перестраиваемой частотой позволяют осуществить резонансное оптическое возбуждение атомов практически всех элементов периодической таблицы. Это дает в руки исследователям широкую возможность постановки экспериментов по хемоионизации, используя лазерные методы селективного возбуждения. Однако использование принципиально новых экспериментальных возможностей сопровождается проявлением новых специфических эффектов, отягощающих проведение самого исследования. Уменьшение выхода молекулярных ионов по каналу АИ (2.4) при увеличении мощности лазерного излучения наблюдалось при лазерном возбуждении ридберговских состояний атома стронция [136] — реакция (2.4), атомов лития [35], рубидия [125] — реакция (2.7). По [35,136] наблюдаемый эффект связан с образованием лазерной фотоплазмы и разрушением селективно возбужденных состояний электронным ударом. Напомним, что аналогичное наблюдение по каналу АИ (2.2) было сделано в [137], где впервые сообщалось о наблюдении нового физического явления образования фоторезонансной бестоковой плазмы (рис. 13). Применительно к условиям лазерного возбуждения поглощающей



Рис. 13. Схема, иллюстрирующая возможные механизмы развития фотоплазмы при поглощении резонансного излучения

среды щелочных атомов позднее была развита теория резонансного оптического разряда [138, 139]. Расчеты, проведенные в рамках теории, показывают, что в парах щелочных металлов  $10^{15} \le N_0 \le 10^{17}$  см<sup>-3</sup> при плотности мощности облучения  $10^5 \le I \le 10^7$  Вт·см<sup>-2</sup> (ширина линии генерации ~0,05 нм) для K, Rb, Csи Na (при  $I \le 10^6$  Вт·см<sup>-2</sup>) АИ является доминирующим процессом образования первичных электронов. В наиболее полно исследованном случае лазерного возбуждения паров натрия эти работы были начаты еще на рубеже 70-х — 80-х годов [140], вклад процесса АИ — реакция (2.2) в общем балансе ионизации может доходить до 20 %.

При увеличении плотности мощности излучения открываются дополнительные каналы как образования ионов и свободных электронов: ступенчатая фотоионизация, многофотонная ионизация, лазерноиндуцированная столкновительная ионизация, так и каналы фоторазрушения образующихся ионных кластеров.

Таким образом, повышение концентрации возбужденных атомов, т.е. то, к чему обычно стремятся в экспериментах по хемоионизации, связанное с увеличением мощности лазерного облучения, неизбежно приводит к нарушению селективности первичного возбуждения и появлению каналов разрушения продуктов исследуемых реакций. В частности, это делает неперспективным использование селективного оптического (лазерного) возбуждения при создании инверсной населенности в газовых средах (см., например, [141]).

В условиях насыщения резонансного перехода (пары щелочного металла) нагрев электронов за счет ударов второго рода начинает проявляться, начиная с плотностей нормальных атомов  $N_0 \le 2 \cdot 10^{13}$  см<sup>-3</sup>. Это накладывает определенные требования на  $I u N_0$  в экспериментах по исследованию элементарных процессов с селективно-возбужденными атомами:  $I \le 10^2$ Вт · см<sup>-2</sup> ( $N_0 \ge 10^{13}$  см<sup>3</sup>), газовая ячейка [142].

Второй процесс, существенным образом влияющий на кинетику ионизации при селективном оптическом возбуждении нижних атомных состояний, процесс переноса энергии возбуждения ПЭВ, получивший в англоязычной литературе название "energy pooling process" [142—147]. Подобные столкновения с увеличением энергии первичного возбуждения переводят систему возбужденного атома в область высоких значений эффективных квантовых чисел, соответствующих, в частности, максимуму на зависимостях  $k(n_{eff})$  (см. рис. 10).

В экспериментах по лазерному возбуждению (см., например, [148]) было замечено, что время жизни возбужденного состояния может оказаться много меньше радиационного — на порядок и более. Это связано со специфическим лазерным процессом каскадного сверхизлучения, который реализуется при высоких значениях плотности мощности возбуждающего излучения. Каскадное разрушение верхних уровней за счет процесса сверхизлучения (коллективной спонтанной эмиссии) возникает в тех случаях, когда величина характерного времени процесса  $t_{\rm R}$  становится много меньше так называемого времени "сбоя фазы" [149]:

$$t_{\rm R} = \frac{8\pi}{N^* L \lambda^2 A},\tag{6.1}$$

где  $N^*$  — концентрация возбужденных атомов на верхнем уровне, L — размер активной области, где может локализоваться сверхизлучение, A — вероятность радиационного перехода.

При сравнительно невысоких плотностях нормальных атомов, в целом характерных для условий экспериментов по хемоионизации, основным процессом, приводящим к "сбою фазы", является эффект Допплера:  $t_{\Phi} = \pi (\Delta \nu^D)^{1/2}$ . Как нетрудно видеть,  $t_{\Phi}/t_{\rm R} \sim \lambda^2$ , откуда следует, что эффекты каскадного сверхизлучения прежде всего должны наблюдаться на инфракрасных переходах.

В табл. VII в качестве иллюстрации приведены пороговые плотности возбужденных 7 <sup>2</sup>P-атомов калия, соответствующие началу процесса сверхизлучения:  $N_0 = 10^{14}$  см<sup>3</sup>, длительность лазерного импульса 10 нс, величина эффективной зоны *L* составляла 11,6 см, длительность импульса 8 нс, время задержки по отношению к возбуждающему излучению 16,5 нс.

Таблица VII. Параметры процесса каскадного сверхизлучения при лазерном возбуждении 7 $^2\mathrm{P}_{_{1/2}}$ -уровня калия [148]

Переход	λ, нм	Сила осциллятора перехода	Пороговые значения N <sup>*</sup> L, см <sup>-2</sup>
$7^{2}P_{1/2} - 7^{2}S_{1/2}$	12,6	0,79	5,4·10 <sup>9</sup>
$7^{2}S_{1/2} - 6^{2}P_{1/2,3/2}$	7,9	1,37	$5,1 \cdot 10^{9}$
$7^{2}P_{1/2} - 5^{2}D_{3/2}$	11,3	0,76	6,3·10 <sup>9</sup>
$5^{2}D_{3/2} - 6^{2}P_{1/2,3/2}$	8,5	0,92	7,1·10 <sup>9</sup>

По [148] квантовый выход АИ — число заряженных частиц, образующихся при поглощении 1 кванта по (2.4), за счет эффекта сверхизлучения уменьшается на 20 и 100 % при превышении пороговых значений *N*\* соответственно в 10 и 100 раз.

При увеличении *I* и уменьшении числа нормальных атомов в зоне реакции начинают доминировать процессы фотоионизации, характеризуемые заметными величинами сечений. Тот же эффект должен наблюдаться и при увеличении спектральной ширины возбуждающего лазерного импульса. Среди цитируемых выше работ фотоионизация светом лазерного импульса являлась основным поставщиком первичных электронов в условиях [136]. Поскольку для ридберговских состояний максимальные значения сечений фотоионизации соответствуют инфракрасному диапазону частот, в условиях экспериментов с ридберговскими атомами  $18 \le n \le 35$  проявляются эффекты фотоионизации излучением черного тела при температуре стенок экспериментального объема (T = 500 K) в экспериментах, использующих паром наполненные кюветы [150].

В работе [44] рассматривалась конкуренция двухфотонной ионизации и процесса пеннинговской ионизации, стимулированной излучением при лазерном возбуждении **3**<sup>2</sup>**Р-уровней** натрия. В этом случае фотоионизация становится доминирующим каналом ионизации лишь при плотностях мощности излучения, превышающих  $10^7$  **Вт/см**<sup>2</sup>. При лазерном возбуждении поглощающей среды (пары щелочных металлов) излучением с длиной волны, не совпадающей с длинами волн резонансных переходов, в атомах возможно проявление эффектов фотоионизации кластерных образований, присутствующих в среде в качестве микропримесей, — трехфотонная ионизация молекулы Na<sub>2</sub> при лазерном облучении натриевого пара в [151].

Полезно отметить, что в лазерных экспериментах по исследованию ионизационных явлений при  $I \ge 10^5 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$  не наблюдается эффектов насыщения по току заряженных частиц [95], хотя насыщение оптических сигналов — резонансной флуоресценции проявляется при значительно меньших значениях плотности мощности облучения (см., например, [95, 152]). Это означает, что в поле лазерного излучения может существенно меняться динамика системы сталкивающихся атомов и проявляться лазерно-индуцированные процессы ассоциативной и пеннинговской ионизации. Измеренные сечения таких процессов при *I*≈10<sup>6</sup> Вт•см<sup>-2</sup> для Na [95] —  $3 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup> и Ці [153] —  $5 \cdot 10^{-19}$  см<sup>2</sup> неплохо согласуются с расчетными значениями [44] (рис. 14). При лазерном возбуждающем импульсе соизмеримом со временем жизни возбужденных состояний начинают проявляться эффекты фотодиссоциации молекулярных ионов, образующихся по каналам АИ. Так, в условиях эксперимента с пересекающимися атомными пучками натрия ( $N_0 = 10^9$  см<sup>-3</sup>) при  $I < 6 \cdot 10^4$ Вт  $\cdot$  см  $^{-2}$  по [152] молекулярные ионы Na<sup>+</sup><sub>2</sub>, образующиеся по реакции (2.2), частично фотодиссоциируют за время лазерного импульса. Поскольку степени колебательного возбуждения молекулярных ионов, образующихся по каналам АИ и фотоиониза-



Рис. 14. Сечения ионизации пеннинговского типа, индуцированной излучением [44]

ции димеров, отличаются между собой, соответственным образом отличаются в обоих случаях и сечения фотодиссоциации [154].

7. Хемоионизация в современных приложениях физики и химии низкотемпературной плазмы. Рассмотренные выше процессы ионизации при тепловых столкновениях тяжелых частиц приводят к изменению баланса заряженных частиц в низкотемпературной плазме с ионизационной или рекомбинационной неравновесностью. Даже из простых качественных соображений следует, что наибольшее влияние процессов хемоионизации на кинетику ионизации следует ожидать в случаях щелочных атомов или атомов со сходной структурой термов возбужденных состояний. Для таких систем со сравнительно равномерной последовательностью уровней энергии возбуждение на резонансный уровень еще не означает, что возбужденный электрон сразу же переходит в континуум — "узкое место" в этих случаях, как правило, расположено выше и наличие эффективного стока по каналу хемоионизации с нижних уровней может существенно влиять на суммарную скорость ионизации. Наоборот, у атомов инертных газов скорость ионизации практически всегда лимитирована скоростью возбуждения нижних состояний с их последующей немедленной ионизацией в электронно-атомных соударениях.

Ранее было принято считать, что в низкотемпературной плазме хемоионизация играет существенную роль лишь на начальных этапах развития ионизации: при пробое газов, в ударных волнах и т.п. Процессы диссоциативной рекомбинации уменьшают роль хемоионизации в кинетике ионизации. Однако существует ситуация, когда хемоионизация (по каналу образования молекулярного иона) не сопровождается обратным процессом рекомбинации; так, при температуре нормальной компоненты щелочной плазмы  $T \ge 1000$  К эффективно происходит термическая диссоциация молекулярных ионов и их роль в кинетике рекомбинации уменьшается [155].

Процессы хемоионизации, эффективно идущие при тепловых столкновениях атомов и молекул, происходят в основном за счет внутренней энергии возбуждения. Таким образом, в низкотемпературной плазме, где потенциальная энергия, запасенная в возбужденных состояниях, на несколько порядков превосходит энергию электронного газа, роль хемоионизации может быть весьма значительна. Наиболее яркими примерами тому могут служить плазма при криогенных температурах, плазма послесвечения, фотоплазма.

В последнее время реакции хемоионизации предлагается использовать в ряде нетрадиционных приложений физики плазмы. Так, фотопроцесс хемоионизации атомов примеси может рассматриваться как альтернатива процессу фотоионизации в качестве эффективного механизма образования первичных заряженных частиц на стадии предыонизации разряда повышенного давления в молекулярных газах [157]. Сюда же относятся и предложения по разработке методов детектирования колебательно-возбужденных молекул, лазерного разделения изотопов, лазерной оптогальванической спектроскопии на основе процессов хемоионизации [6].

Кратко приведем (по [157]) конкретные примеры, характеризующие роль процессов хемоионизации в кинетике неравновесной низкотемпературной плазмы.

Плазма с ионизационной неравновесностью:

 существенный вклад в ионизацию реакций хемоионизации в достаточно широкой области параметров щелочной плазмы термоэмиссионных преобразователей энергии;

 образование инверсной населенности в разрядах в смесях инертных газов с парами металлов.

Плазма с рекомбинационной неравновесностью:

 – влияние процессов хемоионизации на скорость изменения концентрации и температуры электронов в послесвечении слабоионизованной плазмы инертных газов;

 обогащение функции распределения электронов по энергиям быстрыми электронами в плазме послесвечения, обусловленное этим увеличение роли ступенчатых процессов в заселении возбужденных состояний и, как следствие, возможность изменения самого характера неравновесности;

 — образование аномального пристеночного скачка потенциала за счет быстрых электронов инициированных процессом хемоионизации в бестоковой плазме;

— очистка нижних лазерных уровней за счет процесса ионизации примеси по каналу хемоионизации.

Последние достижения в технике управления свойствами атомов в пучках, развитие систем лазерного охлаждения и удержания холодных ионов и нейтральных атомов позволили начать эксперименты по исследованию процессов хемоионизации с энергиями относительного движения частиц, соответствующими температуре от десятков градусов Кельвина до милликельвинов и ниже. Результаты этих первых экспериментов, выполненных с участием "холодных" атомов, демонстрируют большие перспективы, открывающиеся для физики столкновений в области криогенных температур с участием атомов, молекул, кластеров. В криогенной плазме с ее рекордными концентрациями метастабильных атомов роль процессов хемоионизации, таким образом, может быть весьма значительна.

В заключение рассмотрим возможность использования процессов хемоионизации в методах резонансной ионизационной спектроскопии. Под этим термином понимается комплекс процессов и приемов, направленных на решение конкретных прикладных задач, например детектирование отдельных атомов и молекул или лазерное разделение изотопов. Метод предполагает, что резонансно-возбужденные частицы конвертируются в атомарные или молекулярные ионы, в частности, по каналам хемоионизации. Практически те же механизмы резонансной ионизационной спектроскопии применительно к условиям низкотемпературной плазмы носят название оптогальванического и оптоэлектрического эффектов, проявляющихся в изменении ионизационных, электрических и колебательных свойств плазмы [158]. Методами оптогальваники в настоящее время получают информацию о продуктах плазмохимических реакций, их используют в спектроаналитических целях, а также — как детекторы лазерного излучения. Сюда же относится и специфический случай светоиндуцированного тока в разреженном газе, когда в результате поглощения монохроматического излучения благодаря эффекту Допплера образующиеся возбужденные частицы обладают направленной скоростью. В этих условиях для наблюдения оптогальванического эффекта (индуцированного светом тока) нет необходимости прикладывать к промежутку с парами внешнюю разность потенциалов [159].

**8.** Заключение. Выше были подведены некоторые результаты проведенных за последние двадцать лет

исследований по хемоионизации при активном, а в ряде случаев и приоритетном участии российских физиков. Как следует из приведенного материала, последние десятилетия были периодом интенсивных исследований процессов хемоионизации при тепловых столкновениях атомов и молекул. Полученные результаты свидетельствуют об открывающихся широких, а зачастую уникальных возможностях этой новой и интересной области физики атомно-молекулярных столкновений, имеющей широкую сферу практических приложений. Весь имеющийся опыт свидетельствует о том, что попытки построения на современном уровне картины физических явлений, представляющих первоочередной интерес для новых направлений технической физики и химии, оказываются несостоятельными без рассмотрения столкновительной ионизации с участием возбужденных тяжелых частиц. Нет также сомнений в том, что новые эксперименты, использующие последние достижения в технике управления свойствами атомных пучков, систем лазерного охлаждения и удержания возбужденных атомов, приведут в ближайшие годы к новым экспериментальным открытиям. В этом смысле исследованиям по хемоионизации нетрудно предсказать многообещающее будущее.

Автор будет считать свою задачу в значительной степени выполненной, если ему удастся привлечь к названным вопросам внимание широкой физической аудитории и прежде всего молодых физиков, выбирающих свой путь в науке.

Автор глубоко признателен В.М. Бородину за полезные обсуждения теоретических аспектов хемоионизации.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ключарев А.Н. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1980. Вып. 7. С. 109.
- 2. Смирнов Б.М. Возбужденные атомы. М.: Энергоатомиздат, 1982.
- 3. *Ключарев А.Н., Янсон М.Л.* // Элементарные процессы в плазме щелочных металлов. М.: Энергоатомиздат, 1988.
- 4. Klucharev A.N., Vujnovic V. // Phys. Rept. 1990. V. 185, No. 2. P. 55.
- 5. Mohler F., Boeckner C. // J. Res. Nat. Bur. Stand. Sect. A. 1930. V. 5. P. 399.
- 6. Бетеров И.М., Курочкин В.Л., Фатеев Н.В. II Хим. физика. 1982.T. 1. C. 957.
- 7. Бетеров И.М., Фатеев Н.В. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 13. С. 40.
- 8. Бородин В. М., Вуйнович В., Добролеж Б.В. и др. // Процессы ионизации с участием возбужденных атомов / Под ред. Н.П. Пенкина, А.Н. Ключарева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С.4.
- 9. *Miller W.H.* // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. P. 3563. 10. *Nakamura H.J.* // Phys. Soc. Japan. 1971. V. 31. P. 574.

- 11. Berry R.S., Nielsen S.E. // Phys. Rev. A. 1970. V. 1. P. 383. 12. Berry R.S., Nielsen S.E. // Phys. Rev. A. 1970. V. 1. P. 395.
- 13. Nielsen S.E., Berry R.S. // Phys. Rev. A. 1971. V. 4. P. 865.
- 14. Думан Е.Л., Шматов И.П. // ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 2 1 1 6
- 15. Mihajlov A., Ianev R. // Phys. Rev. A. 1980. V. 21. P. 819.

- 16. Девдариани А.З., Ключарев А.Н., Пенкин Н.П., Себякин Ю.Н. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. С. 706.
- 17 Ньютон Р. // Теория рассеяния волн и частиц. М.: Мир, 1969. 18. Ivanov G.K., Golubkov G.V. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 107. P. 261)
- 19. Казанский А.К. // Хим. физика. 1985. Т.4. С. 295.
- 20. Ianev R.K., Krstic P.S. // J. Phys B: At. and Mol. Phys. 1986. V. 19. P. 3695.
- 21. Golubkov G.K., Ivanov G.V. // J. Phys. B: At. and Mol. Opt. Phys. 1988. V. 21. P. 2049.
- 22. Fano U. // Phys. Rev. A. 1970. V. 2. P. 353.
- 23. Fano U. // J. Opt. Soc. Am. 1975. V. 65. P. 979.
- 24. Голубков Г.В., Иванов Г.К. // ЖЭТФ. 1981. Т. 80. С. 132.
- 25. Голубков Г.В., Иванов Г.К. // Хим. физика. 1982. Т.6. С. 729. 26. Ivanov G.K., Golubkov G.V. // Zs. Phys. D. 1986. V. 1. Р. 199.
- 21. Девдариани А.З. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. С. 106.
- 28. Смирнов Б.М. // УФН. 1981. Т. 133. С. 659.
- 29. Смирнов В.А., Михайлов А.А, П Опт. и спектр. 1971. Т. 30. C. 964.
- 30. Девдариани А.З., Ключарев А.Н., Лазаренко А.В., Шеверев В.А. // Письма ЖТФ. 1978. Т. 4, № 17. С. 1013.
- 31. Mihajlov A.A., Ianev R.K. // J. Phys. B: At. and Mol. Phys. 1981. V. 14. P. 1639.
- 32. Лебедев В.С., Марченко В.С. // Хим. физика. 1984. Т. 3, № 2. C. 210.
- 33. Flannery M.R. // Ann. of. Phys. 1970. V. 61. P. 465.
- 34. Olson R.E. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. P. 126.
- 35. McGeoch M.W., Schlier R.E., Cnawla G.K. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 61. P. 2088.
- 36. Смирнов Б.М., Фирсов О.В. // Письма ЖЭТФ. 1965. Т. 2. С. 478.
- 37. Katsuura K. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. P. 3771.
- 38. Watanabe T., Katsuura K. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. P. 800.
- 39. Девдариани А.З., Островский В.Н., Себякин Ю.Н. //
- ЖЭТФ. 1976. Т. 71. С. 900. 40. Девдариани А.З., Островский В.Я., Себякин Ю.Н. // ЖЭТФ. 1979. Т. 76. С. 529.
- 41. Девдариани А.З., Загребин А.Л., Себякин Ю.Н. // Процессы ионизации с участием возбужденных атомов / Под ред. Н.П. Пенкина, А.Н. Ключарева. Л.: Изд-во ЛГУ, 1989. С. 70.
- 42. Бородин В.М., Добролеж Б.В., Ключарев А.Н., Цыганов А.Б. //Тезисыдокладов8-йВсесоюзнойконференциипофизике низкотемпературной плазмы. Минск, 1991 Т. 1. С. 13.
- 43. Gould P. L., Lett P.D., Julienne P.S. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. P. 788.
- 44. Geltman S. // J. Phys B: At. MoI. Opt. Phys. 1988. V. 21. P. L735.
- 45. Hartley H., Ponder A.O., Bowen E.J. et al. // Phil. Mag. 1922. V. 43. P. 430.
- 46. Ключарев А.Н., Безуглов Н.Н. Процессы возбуждения и ионизации атомов при поглощении света. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983
- 47. Безуглов Н.Н., Цыганов А.Б. // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. С. 195.
- 48. Huenekens I., Gallagher A. // Phys. Rev. A. 1983. V. 21. P. 771.
- 49. Huenekens J., Gallagher A. // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P.1276.
- 50. Carver W.P., Pierce M.B., Leventhal J.J. // J. Chem. Phys. 1982. V.77.P. 1201.
- 5 1. Безуглов Н.Н., Горшков В.Н., Ошерович АЛ., Плехоткина Г.Л. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. С. 405.
- 52. Безуглов Н.Н., Горшков В.Н. // Опт. и спектр. 1984. Т. 56. С. 1000.
- 53. Безуглов Н.Н. // Опт. и спектр. 1985. Т. 85. С. 978.
- 54. Bonnano R., Boulmer J., Weiner J. // Phys. Rev. A. 1983. V. 28. P. 604
- 55. Безуглов Н.Н., Бородин В.М., Ключарев А.Н. и др. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1987. Вып. 13. С. 3.
- 56. Безуглов Н.Н., Ключарев А.Н. // ЖПС. 1979. Т. 30. С. 549. 57. Безуглов Н.Н., Ошерович А.Б. // Вестник ЛГУ. 1978. № 16. C. 44.
- 58. Безуглов Н.Н., Вуйнович В., Ключарев А.Н., Шеверев В.А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. С. 1239.
- 59. Wang M.X., Weiner J. // J. Phys. B: At. MoI. Opt. Phys. 1988.

V. 21. P. L15.

- Koch M.E., Stawalley W.C., Collins C.B. // Phys. Rev. Lett. 1979.V.42. P. 1052.
- 61. Харчевой ЮМ. // ЖЭТФ. 1978. Т. 75. С. 1231.
- 62. De Iong A., van der Valk F. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1979.
   V. 12. P. L561.
- Безуглов Н.Н., Папернов С.М., Швегжда Ж.Л. и др. // Тезисы докладов 9-й Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений. Рига, 1984. Т. 1. С. 139.
- 64. Barbier L., Cheret M. // J. Phys. B: At. Mol. Phys. 1987. V. X P. 1229.
- Wang M.X., de Vries M.S., Keller J., Weiner J. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. P. 681.
- Wang M.X., Keller J., Boulmer J., Weiner J. // Phys. Rev. A. 1987. V. 35. P. 934.
- Meijer H.AJ., van der Merien H.P., Morgenstern R. // Zs. Phys. D. 1987. V. 5. P. 299.
- Keller J., Bonanuo R., Wang M.X. et al. // Phys. Rev. A. 1986.
   V. 33. P. 1612.
- Lorenzen J., Hotop H., Ruf M. W. et al. // Zs. Phys. A. 1980. V. 297. P. 19.
- 70. KirczJ. G., Morgenstern R., Nienhuis G. // Phys. Rev. Lett. 1982. V. 48. P. 610.
- 71. *Meijer H.A.J., Heideman G.M., Hertel I.V. et al.* // Phys. Rev. A. 1986. V. 33. P. 1421.
- 72. Rothe E. W., Theyunni R., Reck G.P. et al. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 1362.
- 73. Дмитриев С.П., Житников Р.А., Окуневич А.И. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 69.
- 74. Bates D.R., BellK.L., Kingston A. // Proc. Phys. Soc. 1967. V. 91. P. 288.
- Толмачев Ю.А. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова М.: Энергоатомиздат, 1982. Вып. 9. С. 80.
- 76. Колоколов Н.Б. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1985. Вып. 12. С. 56.
- 77. *Егоров В.С. //* Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Атомиздат, 1980. Вып. 7. С. 187.
- 78. Zollars B.C., Higgs C., Lu F. et al. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. P. 3330.
- 79. Beterov I.M., Vasilenko G.L., Riabtsev I.I. et al. // . Phys. D. 1987. V. 7. P. 55.
- Garrison B.G., Miller W.H., Shaefer H.F. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. P. 3193.
- Neynaber R.H. // Proc. of the XI Intern. Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions. Kyoto, 1979. P. 287.
- Neynaber R.H., Magnuson C.D., Tang S.Y. // J. Chem. Phys. 1978. V. 68. P. 5112.
- Beloche R., Monchicourt P., Cheret M. et al. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 1140.
- Девдариани А.З., Демидов В.И., Колоколов Н.Б. и др. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 1646.
- Борисов В.Б., Егоров В.С., Ашурбеков Н.А // Тезисы докладов 6-й Всесоюзной конференции по физике низкотемпературной плазмы. Л., 1983. Т. 1. С. 20.
- Muller M.W., Mezz A, Ruf M.W. et al. // Zs. Phys. D. 1991. V. 21. P. 89.
- 87. Девдариани А.З. // Опт. и спектр. 1979. Т. 47. С. 106.
- Runge S., Pesnelle A, Perdix M. et al. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. P. 1412.
- 89. Meijer H.A.J., Schohl S., Muller M.W. et al. // J. Phys. B: At. and MoI. Opt. Phys. 1991. V. 24. P. 3621.
- 90. HenrietA, Masnou-Seeuws F. // J. Phys. B: At. and MoI. Phys. 1987. V. 20. P. 671.
- Dulieu O., Giusti-Suzor A, Masnou-Seeuws F. // J. Phys. B: At. and MoI. Opt. Phys. 1991. V. 24. P. 4391.
- 92. Bezuglov N.N., Klucharev A.N., Sheverev V.A // J. Phys. B: At. and MoI. Phys. 1987. V. 20. P. 2497.
- 93. Gallagher A. // Phys. Rev. A. 1991. V. 44. P. 4249.
- 94. Carre B., Roussel F., Breger P., Spiess G. // J. Phys. B: At. and MoI. Phys. 1981. V. 14. P. 4271.
- Weiner J., Polak-Dingels P. // J. Chem. Phys. 1981. V. 74. P. 508.
- 96. Sepman V. Ju., Sheverev V.A, Vujnovic V. // Proc. of Lectures

Given at the Seminar Held in Zagreb. 13–15 Oct. 1987. Zagreb, 1987. P. 64.

- 97. *Tan K.L., von EngelA.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1968. V. 1. P, 1877.
- 98. Bell K.L., Dolgorno A., Kingston A. E. // J. Phys. B: Proc. Phys Soc. 1968. V. I. P. 18.
- 99. Johnson P.C., Cooke M.J., Alien J.E. // J. Phys. D: Appl. Phys 1978. V.11. P. 1877.
- 100. *Толмачев Ю.А, Фогель Д. //* Опт. и спектр. 1980. Т. 48. С 818.
- 101. Фогель Д., Толмачев Ю.А. // Опт. и спектр. 1980. Т. 49. С. 824.
- 102. Collins G.J. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. P. 4633.
- 103. Goto T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1982. V. 15. P. 421.
- 104. Ianson M., Klavins J., Groushevskii V. // Abstracts of IV European Conference on Atomic and Molecular Physics. Riga, 1992. V. 16B. Part 2. P. 359.
- 105. Словецкий Д.И. Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука. 1980.
- 106. Полок Л.С., Сергеев П.А, Словецкий Д.И. // Теплофиз. выс. темп. 1977. Т. 15. С. 15.
- Стоянов Д.Г. Автореферат кандидатской диссертации. Л., 1989.
- 108. Deleon P.L, Rich I.W. // Chem. Phys. 1986. V. 107. P. 283.
- 109. Бердышев А.В., Кочетов И.В., Напартович А.П. // Физика плазмы. 1988. Т. 14. С. 741.
- 110. Grigoryan G.M., Lonikh Y.Z., Kochetov I.V., Pevgov V.G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1992. V. 25. P. 1064.
- 111. McCusker M.V., Hatfield L.L., Walters G.K. // Phys. Rev. A. 1972. V. 5. P. 117.
- 112. Keliher P.J., Cleason R.E., Walters G.K. // Phys. Rev. A. 1975. V. 11. P. 1279.
- 113. Schearer L.D. // Phys. Rev. A. 1974. V. 10. P. 1380.
- 114. Morgner H. // Inv. Papers of XIIIICPEAC. Berlin, 1983. P. 45L
- 115. Johnson B.C., Wang M.X., Weiner J. // J. Phys. B: At. and MoI. Opt. Phys. 1988. V. 21. P. 2599.
- 116. Barbier L., Pesnelle A, Cheret M. // J. Phys. B; At. and MoI. Phys. 1987. V. 28. P. 1249.
- Wellenstein H.F., Robertson W. W. // J. Chem. Phys. 1972. V. 56.
   P. 1077.
- 118. Runge S., Pesnelle A, Perdix M. et al. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. P. 1412.
- 119. Cohen J.S. // Phys. Rev. A. 1976. V. 13. P. 86.
- 120. *Henriet A., Masnou-Seeuws F.* // J. Phys. B: At. and MoI. Opt. Phys. 1990. V. 23. P. 219.
- 121. Olson R.E. // J. Phys. B: At. and Mol. Phys. 1979. V. 12. P. L109.
- 122. WeinerJ., BoulmerJ. // J. Phys. B: At. and MoI. Phys. 1986. V. 19. P. 599.
- 123. Пресняков Л.П., Уланцев АД. // Кр. сообщ. физ. ФИАН СССР. М., 1984. № 1. С. 38.
- 124. Ciocca M., Allegrini M., Arimondo E. et al. // Phys. Rev. Lett. 1986. V. 56. P. 704.
- 125. Dobrolezh B.V., Klucharev A.N., Tsyganov A.B. // European Conference on Atomic and Molecular Physics. Riga, Latvia, 1992. V. :16B. Pt. 1. P. 1 0 2.
- 126. Meijer H.AJ., Dengel H., Schohl S. etal. // European Conference on Atomic and Molecular Physics. Riga, 1992. V. 16B, Pt. 2. P. 353.
- 127. Barbier L., Djerad M.T., Cheret M. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 2710.
- 128. Бетеров И.М., Фатеев Н.В. // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по физике низкотемпературной плазмы. Ленинград, 1983. С. 31.
- 129. Reck G.P., Mathur B.P., Rothe E. W. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3847.
- 130. Moutinho A.M.C., Aten I.A., Los A. // Physica. 1971. V. 53. P. 471.
- 131. Butler S. T., May R.M. // Phys. Rev. A. 1965. V. 137. P. 10.
- 132. Бетеров ИМ., Василенко Г.Л., Смирнов Б.М., Фатеев Н.В. //ЖЭТФ. 1987. Т. 93. С. 31.
- 133. Славик В.Н., Куприянов С.Е., Перов А.А. // Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по физике электронных и атомных столкновений. Петрозаводск, 1978. Т. 2. С. 108.

- 134. Walter C.W., Zollars B.C., Johnson C.B. et al. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 4431.
- 135. Даннинг Ф.Б., Стеббингс Р.Ф. // Ридберговские состояния атомов и молекул // Под ред. Р. Стеббингса, Ф. Даннинга. М.: Мир, 1985. С. 357.
- 136. Worden K.F., Paisner J.A. // Opt. Lett. 1978. V. 3. P. 156.
- 131. Моргулис Н.Д., Корневой Ю.П., Пржонский А.М. // ЖЭТФ. 1967. Т. 53. С. 417.
- 138. Measures R.M., Cardinal P.O. // Phys. Rev. A. 1981. V. 23. P. 804.
- 139. Stacewicz T., Topulos G. // Physica Scripta. 1988. V. 38. P. 560.
- 140. Lucatorto T.E., McIlrath T.J. // Appl. Optics. 1980. V. 19. P. 3948.
- 141. Ключарев А.Н., Сепман В.Ю. II Опт. и спектр. 1973. Т. 34. С. 425.
- 142. Kopystynska A., Moi L. // Phys. Rept. 1982. V. 92. P. 135.
- 143. Shvegzhda Zh. I., Papernov S.M., Ianson M.L. // Chem. Phys. Lett. 1983. V. 101. P. 187.
- 144. Huennekens J., Gallagher A. // Phys. Rev. A. 1983. V. 21. P. 771.
- 145. Kowalczyk P. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. P. 203.
- 146. Бородин В.М., Комаров И.В. // Опт. и спектр. 1974. Т. 36. С. 250.
- 147. Kopystynska A. // Physica Scripta. 1987. V. 36. P. 288.

- 148. Svedas V., Kuprionis Z. // Appl. Phys. 1991. V. 52. P. 385.
- 149. *Mc Gillivray L.C., FeId M.S.* // Phys. Rev. A. 1976. V. 14. P. 1169.
- 150. Burkhard C.E., Corey R.L., Carver W.P., Leventhal J.J. // Phys. Rev. A. 1986. V. 34. P. 80.
- Burkhard C.E., Garver W.P., Leventhal L.J. // Phys. Rev. A. 1985. V. 31. P. 505.
- 152. Allegrini M., Alzetta G., Kopystynska A., Moi L. // Opt. Commun. 1976. V. 19. P. 96.
- 153. Von Hellfeld A., Caddick J., Weiner J. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. P. 1369.
- 154. Roussel F., Carre B., Breger P., Spiess G. // J. Phys. B: At. and MoI. Phys. 1983. V. 16. P. 1749.
- 155. Кудрявцев А.А. // ТВТ. 1987. Т. 25. С. 1041.
- 156. Ключарев АН., Родичкин В.А., Сепман В.Ю., Шеверев В.А. //Письма ЖТФ. 1984. Т. 10. С. 277.
- 157. Колоколов Н.Б., Кудрявцев А.А. // Химия плазмы / Под ред. Б.М. Смирнова. М.: Энергоатомиздат, 1989. Вып. 15. С. 127.
- 158. Бетеров И.М., Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // УФН. 1988. Т. 165. С. 265.
- 159. Гельмуханов Ф.Х., Шалагин А.М. // Письма ЖЭТФ. 1979. Т. 29. С. 773.