

Б.М. СМИРНОВ

**ИОНЫ
И ВОЗБУЖДЕННЫЕ
АТОМЫ В ПЛАЗМЕ**



МОСКВА
АТОМИЗДАТ 1974

Смирнов Б. М. **Ионы и возбужденные атомы в плазме.** М., Атомиздат, 1974, с. 456

В книге рассмотрены свойства ионов и возбужденных атомов, способы их образования в плазме, а также диффузия и подвижность ионов и возбужденных атомов. Наряду с этим исследуются химические превращения ионов и возбужденных атомов, происходящие при их соударении с атомными частицами: процессы образования молекул, сложных и комплексных ионов при тройных соударениях, рекомбинация положительных ионов с электронами и отрицательными ионами, прилипание электрона к молекуле и разрушение отрицательного иона при столкновении с атомом или молекулой, ион-молекулярные реакции, процессы разрушения возбужденных атомов и т. д. В книге собраны и проанализированы результаты большого числа экспериментальных работ по этим вопросам, а также описаны теоретические методы исследования данного круга проблем и приведены их результаты. Таблиц 99. Рисунков 121. Библиография 1697.

В книге освещены вопросы химии плазмы, исследующей элементарные процессы соударения присутствующих в плазме атомных частиц, при которых изменяется их сорт. Интерес к химии плазмы, изучающей в первую очередь процессы химических превращений с участием заряженных частиц и возбужденных атомов, обусловлен ее прикладным значением. Результаты химии плазмы существенны для ряда областей физики и химии, таких, как физика плазмы, физика верхней атмосферы*, газовые лазеры и источники излучения, плазмохимия, фотохимия и т. д. Химия плазмы, которую обычно считают частью физики атомных столкновений, существует с начала века. Первыми работами по химии плазмы можно считать классические работы Ланжевена и Томсона по рекомбинации положительных и отрицательных ионов в газе и ионизации атомов электронным ударом: Со временем к ним присоединился еще целый ряд работ по соударению с участием заряженных и возбужденных атомных частиц.

Хотя указанные процессы аналогичны химическим реакциям при соударении атомов и молекул, методы исследования в химии плазмы имели мало общего с химией реакций в газовой фазе. Экспериментальные методы химии плазмы, связанные с идентификацией заряженных частиц и возбужденных атомов, более просты и обычно имеют более высокую точность, чем методы измерения скорости химических реакций в газовой фазе. С теоретической точки зрения процессы, которые представляют интерес для химии плазмы, происходят с более простыми системами, чем в химии газовых реакций. Поэтому при теоретическом исследовании этих процессов часто можно обойтись без разработки полуэмпирических методов и сложных моделей, характерных для химии газовых реакций. Кроме того, область энергий соударения, представляющих интерес для химии плаз-

* Например, в популярной книге А. Д. Данилова «Химия, атмосфера и космос» (Л., Гидрометеонздат, 1968) приводится большое число реакций с участием ионов и атомов, существенных для верхней атмосферы Земли, и описывается их влияние на свойства верхней атмосферы.

мы, гораздо шире, чем в случае химии газовых реакций. По этим причинам химия плазмы и химия газовых реакций, которые занимаются изучением подобных процессов, довольно сильно отличаются друг от друга методами исследования соответствующих процессов.

Однако постепенно грань между химией плазмы и химией газовых реакций стирается. Развитие химии раздвигает исследуемую область энергий соударения атомов и молекул при химических реакциях, так что области энергий соударения атомных частиц и атомных систем, представляющих интерес для химии плазмы и химии газовых реакций, все более перекрываются. Далее, химия берет на вооружение тонкие методы исследования химических реакций, которые первоначально появились в физике атомных столкновений и позволяют изучить детали протекающего процесса. Примером тому является метод пересекающихся молекулярных пучков, который несколько лет назад был освоен для изучения химических реакций. (Используемую для этой цели установку часто называют химическим ускорителем.)

По этим причинам в ряде случаев химия плазмы и химия газовых реакций оказываются близкими. Например, при исследовании процесса объединения двух атомов в молекулу при тройном соударении с атомами и молекулами один из способов нахождения плотности атомов основан на измерении коэффициента поглощения атомами излучения, вызывающего их возбуждение. Этот процесс, который относится к химии газовых реакций, аналогичен процессу образования электронно-возбужденной молекулы из возбужденного атома как по своему механизму, так и по методу экспериментального исследования. Последний процесс относится к химии плазмы. Сближение химии плазмы и химии газовых реакций связано и с развитием самой химии плазмы. Так, при изучении верхней атмосферы Земли на высоте менее 100 км были обнаружены комплексные ионы разного сорта, которые на меньших высотах определяли основной состав ионов. Это вызвало исследование процессов образования и разрушения комплексных ионов, которые по своей структуре подобны сложным молекулам.

В ряде проблем задачи химии плазмы и химии газовых реакций перекрываются. Например, с начала века существует область химии — плазмохимия, которая связана с осуществлением химических реакций с помощью газового разряда. Эта область решает в основном инженерно-технические задачи, позволяющие производить химические вещества пропусканием газа или пара через разряд. Ввиду практического значения такого направления представляет интерес исследование совокупности процессов, протекающих в области газового разряда, так как присутствие заряженных и возбужденных атомных частиц может повлиять на основной процесс. Подобным образом переплетаются задачи химии плазмы и химии газовых реакций в случае,

если вступающие в химическую реакцию молекулы оказываются в колебательно-возбужденных состояниях.

В настоящее время химия плазмы формируется в отдельную область науки, которая находится на стыке физики атомных столкновений и химии газовых реакций. Она выделяет из физики атомных столкновений процессы, при которых меняется сорт сталкивающихся частиц, причем существенно, что энергия соударения много меньше характерных атомных энергий. Кроме того, в отличие от физики атомных столкновений, имеющей дело с элементарными актами соударения двух частиц, заметная часть процессов химии плазмы связана со столкновением трех частиц, и каждое тройное столкновение может сопровождаться большим числом парных соударений.

Интенсивному развитию химии плазмы и выделению ее в самостоятельное направление способствуют требования, которые предъявляются к ней другими областями физики и химии. Именно по этой причине, например, почти вся экспериментальная информация по константам образования сложных и комплексных ионов, константам освобождения электронов в случае соударения отрицательных ионов с атомами и молекулами при тепловых энергиях, а также по константам некоторых других процессов получена в последние годы.

Цель данной книги — обработать информацию по химическим превращениям, происходящим при участии ионов и возбужденных атомов. В связи с такой направленностью книги основное внимание сосредоточено на результатах, к которым приводит химия плазмы. Поэтому при описании эксперимента дается лишь физическая идея его постановки без анализа деталей, что позволяет получить представление о возможностях и точности эксперимента. Основное же внимание уделяется результатам эксперимента. Теория также привлекается для получения конкретных результатов, касающихся механизма рассматриваемых процессов, их деталей, нахождения констант или сечений процессов и их зависимости от параметров задачи.

Книгу условно можно разделить на две части. В первой части (гл. 1—5) рассмотрены свойства ионов и возбужденных атомов, процессы их образования, некоторые процессы их разрушения, а также законы их движения в газе во внешних полях. Вторая часть книги (гл. 6—11) посвящена химии плазмы, т. е. процессам соударения с участием ионов и возбужденных атомов, при которых происходит изменение сорта сталкивающихся частиц. В книге содержится много данных справочного характера. Частично в ней используется материал монографии автора «Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме» (М., Атомиздат, 1968).

Автор считает своим приятным долгом выразить благодарность Л. А. Палкиной за помощь при подготовке рукописи к печати.

ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛОЖИТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ АТОМНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ

§ 1.1. ИОНИЗАЦИЯ АТОМНОЙ ЧАСТИЦЫ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Наиболее распространенный способ образования ионов в слабоионизированной плазме обусловлен столкновением электрона с атомами или молекулами. Поэтому такой процесс ионизации атомов мы рассмотрим наиболее подробно.

Пусть электрон с волновым вектором \mathbf{q} сталкивается с атомом или молекулой так, что в результате соударения освобождается электрон с волновым вектором \mathbf{q}' , а налетающий электрон переходит в состояние с волновым вектором \mathbf{q}_1 . Сечение такого перехода дается выражением [1, 2]

$$\sigma(q') = \frac{q_1}{q} \int |f_{\mathbf{q}'}|^2 d\theta_{\mathbf{q}_1}, \quad (1.1)$$

где $d\theta_{\mathbf{q}_1}$ — элемент телесного угла, характеризующий рассеяние налетающего электрона; $f_{\mathbf{q}'}$ — амплитуда рассматриваемого неупругого перехода. Абсолютные величины волновых векторов электронов связаны законом сохранения энергии:

$$\frac{\hbar^2 q^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} q_1^2 + \frac{\hbar^2}{2m} q'^2 + J,$$

где J — потенциал ионизации атома.

Амплитуда рассматриваемого неупругого перехода равна [1—4]*

$$f_{\mathbf{q}_1}(\theta) = - (m/2\pi\hbar^2) \int \psi_{\mathbf{q}_1}(\xi') \exp(-i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}' \cdot \mathbf{n}) V(\mathbf{r}', \xi) \Psi(\mathbf{r}', \xi') d\mathbf{r}' d\xi'. \quad (1.2)$$

Здесь θ — угол рассеяния (угол между векторами \mathbf{q} и \mathbf{q}_1); \mathbf{n} — единичный вектор, направленный вдоль \mathbf{q}_1 ; $\psi_{\mathbf{q}'}$ — волновая функция иона и освобожденного электрона, движущегося в поле своего иона; \mathbf{r}' , ξ описывают координату налетающего электрона и совокупность пространственных и спиновых координат ионизируемого атома; $\Psi(\mathbf{r}', \xi')$ — полная волновая функция сталкивающихся электрона и атома, которая при больших

* При такой записи амплитуды ионизации считается, что кулоновское поле иона экранируется выбитым электроном и не действует на рассеянный электрон при его движении в зоне реакции.

расстояниях от налетающего электрона до атома имеет асимптотический вид:

$$\Psi(\mathbf{r}, \xi)_{r \rightarrow \infty} = \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})\psi_0(\xi),$$

где ψ_0 — волновая функция атома в начальном состоянии.

Волновая функция атома $\psi_{\mathbf{q}}$ нормирована условием

$$\int \psi_{\mathbf{q}}(\xi)\psi_{\mathbf{q}'}(\xi) d\xi = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'),$$

где $\int d\xi$ отвечает интегрированию по всем внутренним координатам атома. Представленное выражение для сечения ионизации не учитывает обмена между налетающим и валентным электронами. Полное сечение ионизации атомной частицы при столкновении с электроном, обладающим волновым вектором \mathbf{q} , равно

$$\sigma_{\text{ион}} = \int \sigma(q') dq'. \quad (1.3)$$

Рассмотрим ионизацию атома быстрым электроном, энергия которого значительно превышает потенциал ионизации атома. В этом случае асимптотическим выражением полной волновой функции $\Psi(\mathbf{r}, \xi) = \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})\psi_0(\xi)$ для системы сталкивающихся электрона и атома можно воспользоваться в области координат налетающего и атомных электронов, которая определяет рассеяние. В таком приближении, носящем название борновского, получим для амплитуды перехода [1—4]

$$f_{\mathbf{q}'}(\theta) = - (m/2\pi\hbar^2) \int \psi_{\mathbf{q}'}^*(\xi) \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}') V(\mathbf{r}, \xi) \psi_0(\xi) d\xi, \quad (1.4)$$

где $\mathbf{K} = q_1\mathbf{n} - \mathbf{q}$ — изменение импульса налетающего электрона в результате столкновения; V — потенциал взаимодействия электрона с атомом, который определяется по формуле

$$V = \sum_i \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|} - \frac{Ze^2}{r},$$

где \mathbf{r} — координата налетающего электрона; \mathbf{r}_i — координата атомного электрона; Z — заряд ядра.

Используя соотношение

$$\int \frac{\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} = -\frac{4\pi}{K^2} \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}_i),$$

имеем в борновском приближении для амплитуды ионизации

$$f_{\mathbf{q}'} = - (2/a_0 K^2) [\sum_i \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}_i)]_{0\mathbf{q}'}. \quad (1.5)$$

Здесь индекс 0 соответствует начальному состоянию атома, \mathbf{q}' — конечному, а волновые функции конечного состояния нормированы указанным выше способом; $a_0 = \hbar^2/me^2$ — радиус Бора.

Поскольку квадрат изменения импульса электрона при ионизации атома $K^2 = q^2 + q_1^2 - 2qq_1 \cos \theta$, где θ — угол рассеяния, то $d \cos \theta = -Kdq/qq_1$, и полное сечение ионизации дается выражением

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{8\pi}{a_0^2 q^2} \int dq' \int_{K_{\text{мин}}}^{K_{\text{макс}}} \frac{dK}{K^3} \left| \sum_i \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}_i) \right|_{0q'}^2. \quad (1.6)$$

При этом $K_{\text{мин}} = q - q_1$, $K_{\text{макс}} = q + q_1$ — область значений волнового вектора освобожденного электрона — определяется законом сохранения энергии.

В конкретном случае ионизации атомов водорода и гелия при столкновении с быстрым электроном сечение ионизации в борновском приближении было вычислено Месси и Мором [5]. Для безразмерных значений волновых векторов ($K \rightarrow Ka_0$, $q' \rightarrow q'a_0$, $q_1 \rightarrow q_1 a_0$, где a_0 — радиус Бора) дифференциальное сечение ионизации атома водорода электронным ударом в борновском приближении равно [3, 5, 6]

$$\frac{d\sigma_{\text{ион}}}{a_0^2} = \frac{2^{11} \pi dq' K dq' \left(K^2 + \frac{1+q'^2}{3} \right) \exp \left[-\frac{2}{q'} \arctg \frac{2q'}{K^2 - q'^2 + 1} \right]}{q^2 K [1 + (K + q')^2]^3 [1 + (K - q')^2]^3 [1 - \exp(-2\pi/q')]} \quad (1.7)$$

Интегрирование этого выражения по переданному импульсу K от $K_{\text{мин}} = q - q_1$ до $K_{\text{макс}} = q + q_1$ дает возможность определить спектр освобожденных электронов. При большом импульсе освобожденных электронов ($q' \gg 1$) интеграл (1.7) быстро сходится вблизи $K = q'$. Он равен

$$\frac{d\sigma_{\text{ион}}}{a_0^2} \approx \frac{2^6}{3q^2} \cdot \frac{dq'}{q'^3} \int \frac{dK}{[1 + (K - q')^2]^3} \sim \frac{8\pi dq'}{q^2 q'^3},$$

т. е. быстро убывает с увеличением импульса электрона. Поэтому при ионизации атома электронным ударом в основном освобождаются не очень быстрые электроны (с энергией порядка потенциала ионизации атома).

При больших энергиях налетающего электрона изменение волнового вектора налетающего электрона K велико по сравнению с характерным значением волнового вектора валентного электрона в атоме. Следовательно, экспоненту в формуле (1.6) можно разложить в ряд $\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}_i) = 1 - i\mathbf{K}\mathbf{r}_i$. Матричный элемент от первого члена разложения обращается в нуль в силу ортогональности волновых функций атома. Поэтому амплитуда рассеяния оказывается пропорциональной матричному элементу от оператора дипольного момента атома $\mathbf{D} = \sum_i e\mathbf{r}_i$, взятому между начальным и конечным состояниями. В соответствии с этим

асимптотическое выражение для сечения ионизации атома электронным ударом может быть представлено в виде [6]

$$d\sigma_{\text{ион}} = \frac{4\pi}{Ea_0} |(D_x)_{0\epsilon}|^2 \left(\ln \frac{2E}{J} + a_\epsilon \right) d\epsilon. \quad (1.8)$$

Здесь $E = \hbar^2 q^2 / 2m$ — энергия налетающего электрона; $\epsilon = \hbar^2 q'^2 / 2m$ — энергия освобожденного электрона; $(D_x)_{0\epsilon}$ — матричный элемент от проекции оператора дипольного момента атома на направление \mathbf{K} ; этот матричный элемент взят с помощью волновых функций начального и конечного состояний атома, причем волновая функция конечного состояния нормирована на $\delta(\epsilon - \epsilon')$.

В табл. 1.1 приведены входящие в формулу (1.8) величины для случая ионизации атома водорода электронным ударом [6].

Таблица 1.1

Параметры, определяющие сечение ионизации атома водорода электронным ударом при различных энергиях освободившегося электрона

ϵ/J	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
$(D_x)_{0\epsilon}^2$	0,782	0,344	0,171	0,058	0,0119	0,0045
a_ϵ	0,059	0,918	1,97	4,38	10,0	17
$a_\epsilon (D_x)_{0\epsilon} ^2$	0,046	0,316	0,337	0,254	0,117	0,077

Из представленных в этой таблице результатов следует, что при ионизации атома быстрым электроном в основном освобождаются электроны с энергией порядка потенциала ионизации атома.

Как следует из формулы (1.8), сечение ионизации при достаточно больших энергиях столкновения определяется матричным элементом $|(D_x)_{0\epsilon}|^2$, который может быть выражен через сечение фотоионизации атома. Это было использовано Ситонем [7] при получении полуэмпирической формулы, связывающей сечение ионизации атома электронным ударом с сечением фотоионизации атома. Он считал, что сечение фотоионизации атома может быть представлено в виде $\sigma_{\text{фот}}(\epsilon) = \sigma_{\text{фот}}(0) f(\epsilon/J)$, где ϵ — энергия освобожденного электрона; J — потенциал ионизации атома; $f(x)$ — универсальная функция, не зависящая от сорта атома. Если, кроме того, предположить, что функция a_ϵ в формуле (1.8) не зависит от сорта атома, то из формулы (1.8) получим следующий закон подобия для полного сечения ионизации двух атомов электронным ударом [7]:

$$\sigma_{\text{ион}}(E) = \sigma_{\text{ион}} \left(\frac{J_2 E}{J_1} \right) \frac{\sigma_{\text{фот}}(0)}{\sigma_{\text{фот}}(0)} \cdot \frac{J_2}{J_1}. \quad (1.9)$$

Здесь $\sigma_{i \text{ ион}}(E)$ — сечение ионизации i -го атома при столкновении с электроном энергии E ; $\sigma_{i \text{ фот}}(\epsilon)$ — сечение фотоионизации атома, где освобождающийся электрон обладает энергией ϵ ; J_1, J_2 — потенциалы ионизации соответствующих атомов. На рис. 1.1 представлена зависимость сечения ионизации атома кислорода от энергии электрона, восстановленная Ситоном [7] по изме-

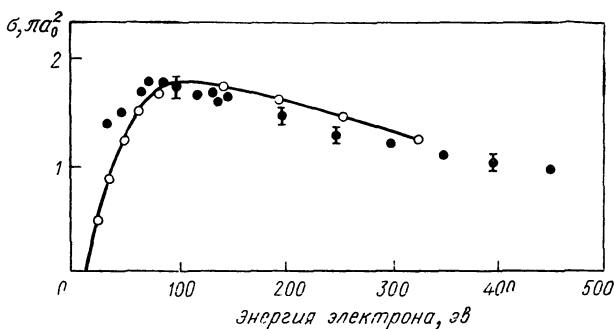
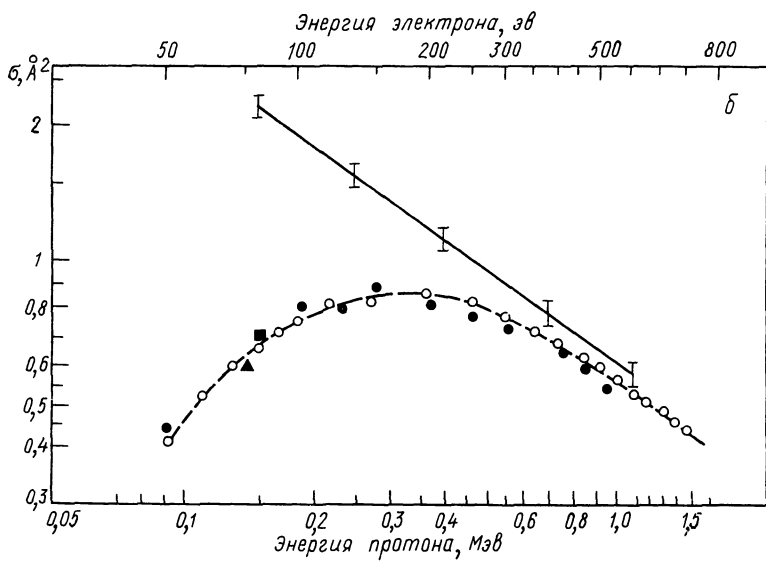
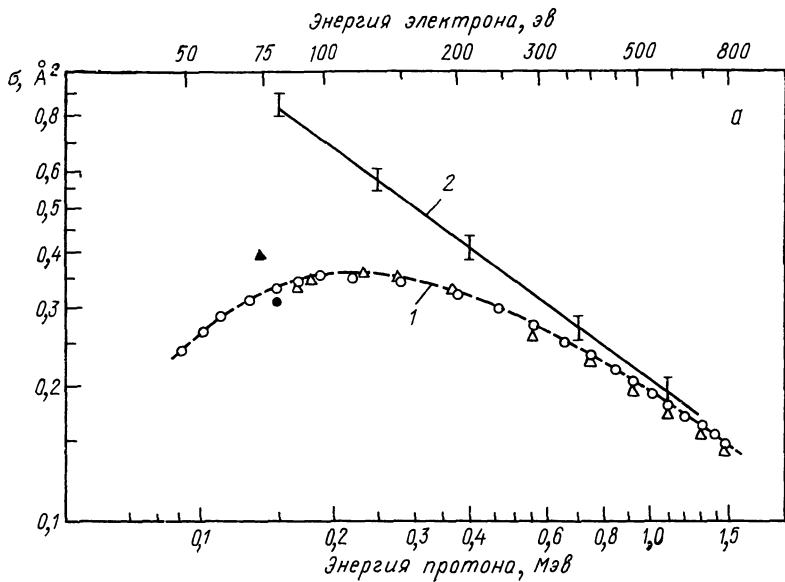


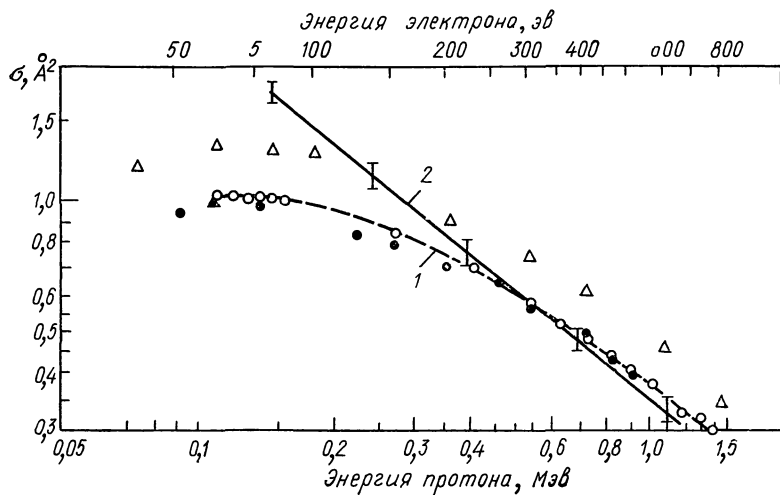
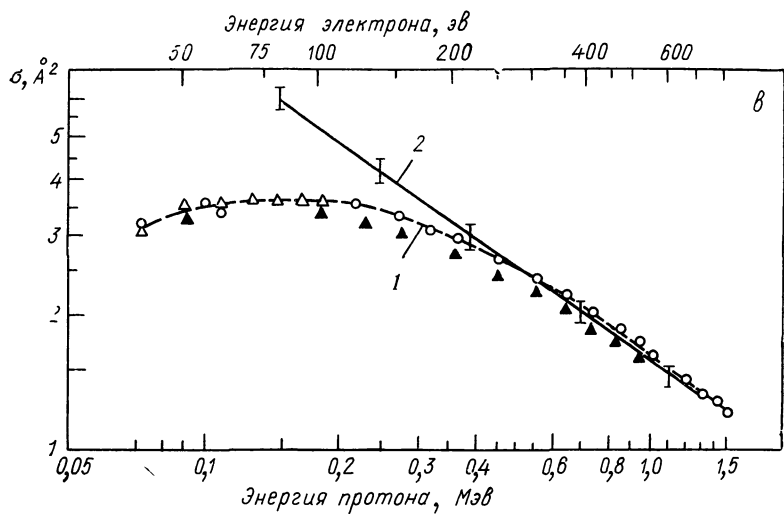
Рис. 1.1. Сечение ионизации атома кислорода электронным ударом:

- — экспериментальные значения по Файту и Брэкману [8];
- — результаты расчета [7] по формуле (1.9) с использованием данных о сечении ионизации неона.

ренным сечениям фотоионизации и ионизации электронным ударом атома неона с помощью формулы (1.9). Необходимое для этого сечение фотоионизации атома кислорода было вычислено. Полученное таким способом сечение ионизации атома кислорода электронным ударом сравнивается на рис. 1.1 с измеренным сечением [8].

При больших энергиях налетающего электрона, при которых справедливо борновское приближение, обменное взаимодействие электрона с атомом не влияет на процесс ионизации атома. Поэтому сечения ионизации атома электронным ударом или в результате столкновения атома с любой другой однократно заряженной частицей должны совпадать при одинаковых скоростях движения электрона и другой заряженной частицы. На рис. 1.2 сравниваются сечения ионизации атомов гелия, неона, аргона и молекул водорода, азота и кислорода электронным и протонным ударами. Из сравнения видно, при каких энергиях электрона обменное взаимодействие электрона с атомом не влияет на процесс ионизации атома. На рис. 1.3 приводится сечение ионизации атома гелия электронным [16] и протонным [29] ударами, которое отвечает данной энергии освобождающихся электронов. Энергия налетающего протона 200 кэв, энергия налетающего электрона 113 эв, что соответствует той же относительной скорости столкновения. Сравнимые на рис. 1.3 сечения освобождения электрона с заданной энергией при бом-





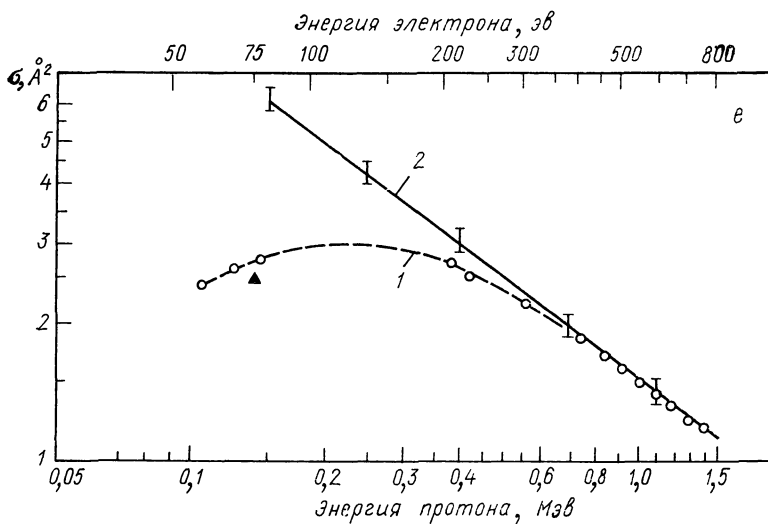
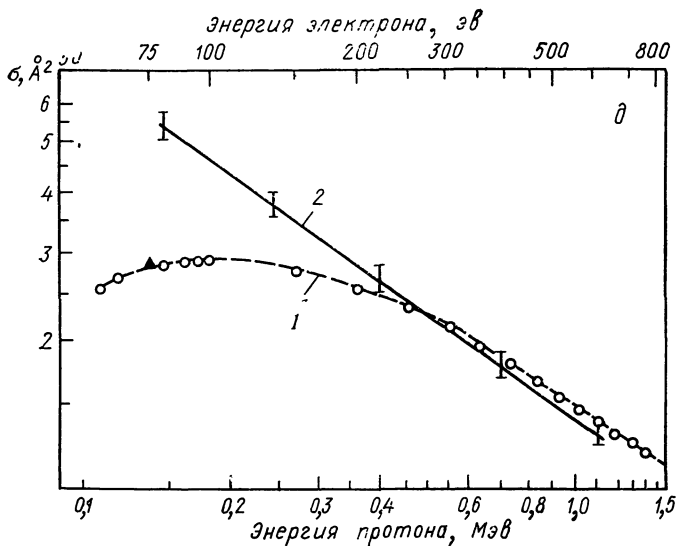


Рис. 1.2. Ионизация атомов гелия (а), неона (б), аргона (в) и молекул водорода (г), азота (д) и кислорода (е) протонным [15] (1) и электронным (2) ударами:

○ — данные работы [9] для атомов и [10] для молекул; △ — [12], ▲ — [14]

бардировке атома электроном и протоном позволяют понять, как влияют на процесс ионизации эффекты обмена электронами и упругого рассеяния.

Формула (1.2) для амплитуды рассеяния и вытекающая из нее формула (1.4) для амплитуды рассеяния в борновском приближении получены без учета процессов обмена между налетающим и валентными электронами.

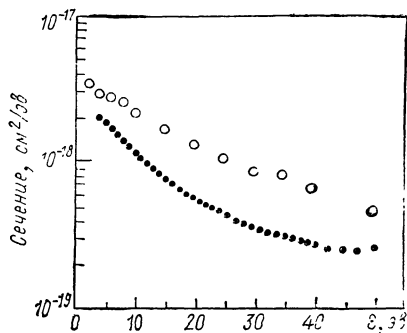


Рис. 1.3. Сечение ионизации атома гелия, приводящее к вылету электрона с заданной энергией: ● — ионизация электронным ударом при энергии налетающего электрона 113 эВ [16]; ○ — ионизация протонным ударом с энергией протона 200 кэВ [29].

Следуя В. И. Очкуру [17], учтем влияние обмена электронами на процесс ионизации атома в рамках борновского приближения, когда влияние обменного взаимодействия мало. Рассмотрим рассеяние электрона на одноэлектронном атоме. В этом случае координатная волновая функция двух электронов (налетающего и атомного) должна быть симметричной или антисимметричной относительно перестановки электронов местами в зависимости от того, равен полный спин электронов нулю или единице.

В соответствии с этим для амплитуды рассеяния быстрого электрона на атоме вместо формулы (1.4) получим следующее выражение:

$$a_{\pm}(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar} \int \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_{\mathbf{q}'}^*(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{q}_1 \mathbf{r}' \cdot \mathbf{n}) \pm \psi_{\mathbf{q}}^*(\mathbf{r}') \exp(-i\mathbf{q}_1 \mathbf{r} \cdot \mathbf{n})] \times \\ \times V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \frac{1}{\sqrt{2}} [\psi_0(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q} \mathbf{r}') \pm \psi_0(\mathbf{r}') \exp(i\mathbf{q} \mathbf{r})] d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = f \pm g. \quad (1.10)$$

Здесь a_+ , a_- — амплитуды рассеяния для полных спинов электрона и атома, равных соответственно нулю и единице; \mathbf{q} , \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}' — по-прежнему волновые векторы налетающего электрона до и после столкновения и волновой вектор рассеянного электрона; $\psi_0(\mathbf{r})$, $\psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r})$ — координатные волновые функции электрона в атоме до и после столкновения. Формула (1.10) носит название приближения Борна — Оппенгеймера [18]. Амплитуда рассеяния f в этой формуле отвечает прямому рассеянию и описывается формулой (1.5) борновского приближения:

$$f_{\mathbf{q}'} = -\frac{2}{a_0 |\mathbf{q} - \mathbf{q}_1|^2} \int \exp[i(\mathbf{q} - \mathbf{q}_1) \mathbf{r}] \psi_{\mathbf{q}}^*(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.11a)$$

Амплитуда обменного рассеяния в формуле (1.10)

$$g_{q'} = -\frac{1}{2\pi a_0} \int \exp[-i(\mathbf{q}_1 \mathbf{r}' - \mathbf{q} \mathbf{r})] \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} - \frac{1}{r} \right) \times \\ \times \psi_{\mathbf{q}'}(\mathbf{r}) \psi_0(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (1.116)$$

Через амплитуды прямого и обменного рассеяния выражается сечение ионизации, усредненное по спину электронов. Согласно формулам (1.1), (1.3) и (1.9) полное сечение ионизации, равное $\frac{3}{4} \sigma_{\text{ион}}^- + \frac{1}{4} \sigma_{\text{ион}}^+$ ($\sigma_{\text{ион}}^-$, $\sigma_{\text{ион}}^+$ — сечения ионизации при единичном и нулевом полных спинах электронов), дается формулой (1.1):

$$\sigma_{\text{ион}} = \int \frac{q}{q_1} d\mathbf{q}' dO_{\underline{q}_1} \left(\frac{3}{4} |a_-|^2 + \frac{1}{4} |a_+|^2 \right) = \\ = \int \frac{q}{q_1} d\mathbf{q}' dO_{\underline{q}_1} (|f_{\mathbf{q}'}|^2 + |g_{\mathbf{q}'}|^2 - |f_{\mathbf{q}'} g_{\mathbf{q}'}|).$$

Поскольку учет обмена в приближении Борна — Оппенгеймера справедлив лишь при больших значениях импульса электрона, следуя В. И. Очкуру [17], представим амплитуду обменного рассеяния в виде разложения по степеням $1/(qa_0)$. Вводя новую переменную $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, получаем

$$g_{\mathbf{q}_1} = -\frac{1}{2\pi a_0} \int \exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r}' + i\mathbf{q}\mathbf{r}_1) \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r} \right) \times \\ \times \psi_{\mathbf{q}'}^*(\mathbf{r}') \psi_0(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}') d\mathbf{r}' r_1^2 d\mathbf{r}_1 d\cos\theta_1 d\varphi_1,$$

где θ_1 и φ_1 — полярные углы вектора \mathbf{r}_1 . Выполняя интегрирование по частям по θ_1 и r_1 со слагаемым $1/r_1$, получаем

$$\int \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}_1) \psi_0(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}') r_1 d\mathbf{r}_1 d\cos\theta_1 d\varphi_1 = \\ = (2\pi/iq) \int [\exp(iqr_1) \psi_0(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}', \theta_1 = 0) - \\ - \exp(-iqr_1) \psi_0(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}', \theta_1 = \pi)] d\mathbf{r}_1 = -(4\pi/q^2) \psi_0(\mathbf{r}') + O(1/q^3),$$

ибо при интегрировании по $d\mathbf{r}_1$ по частям мы получаем в первом члене разложения $\psi_0(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}')$ при $r_1 = 0$. Учет слагаемого, содержащего $1/r$ в формуле для амплитуды обменного рассеяния, приводит к поправке $\sim 1/q^3$, так что этим членом можно пренебречь.

Таким образом, при больших энергиях налетающего электрона амплитуда обменного рассеяния имеет вид [17]

$$g_{\mathbf{q}'} = -\frac{2}{a_0 q^2} [\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r})]_{0\mathbf{q}'} + O\left(\frac{1}{q^3}\right).$$

Соответственно сечение ионизации одноэлектронного атома электронным ударом при больших скоростях налетающего электрона равно

$$d\sigma_{\text{ион}}^+, d\sigma_{\text{ион}}^- = \frac{4}{a_0^2} \cdot \frac{q_1}{q} \left(\frac{1}{|\mathbf{q} - \mathbf{q}_1|^2} \pm \frac{1}{|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|^2} \right)^2 \times \\ \times |\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r})|_{0\mathbf{q}'}|^2 d\mathbf{q}' dO_{\mathbf{q}_1}. \quad (1.12)$$

Здесь знак плюс соответствует синглетному, а минус — триплетному состояниям электрона и атома; в амплитуде обменного рассеяния величина $1/q^2$ заменена на $\frac{1}{|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|^2}$, что совпадает при больших энергиях налетающего электрона, когда выполненные операции законны.

Выражение (1.12) для сечения ионизации обеспечивает правильный переход к классическому пределу. Если скорости налетающего, рассеянного и освободившегося электронов велики по сравнению с характерными скоростями атома, то в процессе рассеяния электроны можно считать свободными. Соответственно ионизацию с образованием электрона с импульсом \mathbf{q}' можно рассматривать как упругое рассеяние налетающего электрона на покоящемся свободном электроне, так что после рассеяния импульс одного из электронов оказывается равным \mathbf{q}' . Посмотрим, как этот результат вытекает из общей формулы (1.12). При больших \mathbf{q}' матричный элемент $[\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r})]_{0\mathbf{q}'}$ как функция изменения импульса \mathbf{K} заметно отличен от нуля в узкой области $\mathbf{K} \approx \mathbf{q}'$. На основе этого, а также соотношения

$$\int |\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r})|_{0\mathbf{q}'}|^2 d\mathbf{q}' \approx \sum_n |\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r})|_{0n}|^2 = 1$$

из формулы (1.12) найдем

$$d\sigma_{\text{ион}}^\pm = \frac{8\pi}{a_0^2 q^2} K dK \int \left(\frac{1}{K^2} \pm \frac{1}{|\mathbf{q} - \mathbf{q}'|^2} \right)^2 |\exp(-i\mathbf{K}\mathbf{r})|_{0\mathbf{q}'}|^2 d\mathbf{q}' = \\ = \frac{8\pi}{a_0^2 q^2} \left(\frac{1}{K^2} \pm \frac{1}{q_1^2} \right)^2 K dK = \frac{\pi e^4 d\varepsilon}{E} \left(\frac{1}{\varepsilon} \pm \frac{1}{E - \varepsilon} \right)^2, \quad (1.13)$$

где E — энергия налетающего электрона; ε — энергия освободившегося электрона; потенциалом ионизации в полученном выражении мы пренебрегли по сравнению с энергиями электронов. Полученное выражение совпадает с выражением для сечения упругого рассеяния свободных электронов.

Таким образом, сечение ионизации одноэлектронного атома электронным ударом [формула (1.12)] правильно учитывает обмен при больших энергиях налетающего электрона. Расчет сечения ионизации атома водорода электронным ударом по этой формуле приводит к хорошему согласию с экспериментом [17]. Можно ожидать, что учет обмена в формуле (1.12) при своей

простоте даст лучшее согласие с экспериментом по сравнению с приближением Борна—Оппенгеймера.

При больших энергиях налетающего электрона, при которых это приближение применимо, сечение ионизации атома электронным ударом может быть представлено в виде разложения по степеням $1/E$:

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{A \lg E}{E} + \frac{B}{E} + \frac{C}{E^2}. \quad (1.14)$$

При этом величина A , как следует из формулы (1.8), может быть выражена через сечение фотоионизации атома, а величины B и C связаны с другими его характеристиками. Сечение ионизации атома в результате столкновения с любой быстрой элементарной однозарядной частицей также может быть получено на основе формулы (1.14), если в ней осуществить пересчет с учетом того, что сечение зависит только от скорости столкновения. В табл. 1.2 приводятся значения параметров A ,

Таблица 1.2

Параметры, определяющие сечение ионизации атома быстрой заряженной частицей

Атом	Фотоионизация атома [19]	Ионизация атома протонным ударом				Ионизация атома электронным ударом		
		[15]		[20]		[9]	[13]	
		A	A	B	A	B	B	C
He	2,25	2,17	1,86	2,25	1,05	1,71	1,80	-6,2
Ne	7,63	7,70	3,42	8,61	-0,53	3,04	2,90	-18,0
Ar	18,9	18,9	10,4	20,7	2,59	12,8	10,4	-30
Kr	25,4	—	—	34,6	0,09	—	20,0	-75
Xe	32,7	—	—	54,1	-1,15	—	50,5	-180

B и C , которые согласно формуле (1.14) дают значение сечения в единицах ла_0^2 , если энергия выражена в атомных единицах. Эти параметры были получены Кингстоном [19] на основе обработки экспериментальных значений сечений фотоионизации и сечений ионизации электронным и протонным ударами. При ионизации атома водорода получено $A=1,30$; $B=2,92$; $C=-3,40$, и формула (1.14) в этом случае хорошо аппроксимирует сечение ионизации при энергиях электрона $2 < E < 1000$, где E выражена в атомных единицах.

§ 1.2. ПОРОГОВЫЙ ЗАКОН СЕЧЕНИЯ ИОНИЗАЦИИ

Большой практический интерес представляет зависимость сечения ионизации атомной частицы от энергии налетающего электрона вблизи порога. В большинстве лабораторных систем,

в которых заряженные частицы образуются в большом количестве, ионизация газа или пара происходит в результате соударения атомных частиц с электронами. При этом средняя энергия электронов в такой системе меньше потенциала ионизации атомных частиц, так что ионизация осуществляется за счет быстрых электронов, которые составляют хвост функции распределения электронов в пространстве энергий.

Поскольку функция распределения электронов резко падает с увеличением энергии электронов, то образование новых электронов определяется в основном электронами, энергия E которых ненамного превосходит потенциал ионизации J атомной частицы [$(E-J)/J \ll 1$].

Для выяснения пороговой зависимости сечения ионизации атомной частицы от величины $E-J$ воспользуемся двумя предельными законами взаимодействия электронов с атомным остатком. В первом случае выбитый электрон экранирует поле иона, так что медленный рассеянный электрон не взаимодействует с ним, во втором случае оба электрона удаляются, взаимодействуя с кулоновским полем атомного остатка.

Амплитуда ионизации $f_{q'}$, входящая в формулу (1.1), линейна по отношению к волновым функциям рассеянного и выбитого электронов, что и определяет зависимость амплитуды ионизации от малых энергий этих электронов. Волновые функции электронов нормированы так, что вероятность нахождения электрона в единице объема вдали от атома, где взаимодействие отсутствует, равна единице. Поэтому в случае, когда взаимодействие электрона с атомным остатком короткодействующее, вероятность нахождения электрона в единице объема в зоне реакции порядка единицы и амплитуда рассеяния не зависит от его энергии.

Вероятность нахождения медленного электрона, взаимодействующего с ионом, в зоне реакции обратно пропорциональна скорости электрона. Действительно, в зоне реакции, размер которой порядка атомных размеров, скорость электрона порядка атомных скоростей. Поскольку ток электронов на бесконечности и в зоне реакции одинаков и вероятность нахождения электрона на бесконечности порядка единицы, то вероятность нахождения медленного электрона в зоне реакции обратно пропорциональна его скорости. Соответственно волновая функция медленного электрона, находящегося в зоне реакции в кулоновском поле остатка, обратно пропорциональна корню из скорости электрона вдали от атомного остатка.

Из приведенных рассуждений вытекает, что амплитуда ионизации $f \sim (q')^{-1/2}$, если для рассеянного электрона кулоновское поле атомного остатка экранируется выбитым электроном, и $f \sim (q'q_1)^{-1/2}$, если такая экранировка отсутствует. Здесь q' , q_1 — волновые векторы выбитого и рассеянного электронов со-

ответственно. Воспользовавшись формулами (1.1) и (1.3), находим, что вблизи порога [21—23]

$$\sigma_{\text{ион}} \sim (E - J), \quad (1.15a)$$

если разлет рассеянного и выбитого электронов сопровождается их взаимодействием с кулоновским полем атомного остатка, и

$$\sigma_{\text{ион}} \sim (E - J)^{3/2}, \quad (1.15b)$$

если в процессе разлета кулоновское поле атомного остатка экранируется выбитым электроном для рассеянного.

Этот результат легко обобщить на n -кратную ионизацию атома, когда в результате ионизации образуется дополнительно n свободных электронов. В первом предельном случае амплитуда рассеяния

$$f \sim (q_1 q'_1 \dots q'_n)^{-1/2},$$

где q'_i — волновой вектор i -го выбитого электрона. Отсюда

$$\sigma_{\text{ион}} \sim q_1 \int |f|^2 dq'_1 dq'_2 \dots dq'_n \sim (E - J)^n,$$

где J — потенциал n -кратной ионизации.

Во втором из рассмотренных предельных случаев амплитуда рассеяния $f \sim (q'_1 \dots q'_n)^{-1/2}$ и сечение n -кратной ионизации $\sigma_{\text{ион}} \sim (E - J)^{n+1/2}$.

Таким образом, сечение n -кратной ионизации вблизи порога пропорционально $(E - J)^n$, если считать, что при удалении от иона рассеянный и выбитые электроны не экранируют друг друга, и это сечение пропорционально $(E - J)^{n+1/2}$, если один из удаляющихся от иона электронов экранируется остальными. Приведенные пороговые законы соответствуют двум предельным способам учета взаимодействия между электронами. Поэтому реальный пороговый закон должен быть промежуточным между рассмотренными предельными законами. Но предпочтение следует отдать первому из рассмотренных случаев, при котором экранировка электронов отсутствует. Поскольку этому случаю соответствует большее значение сечения ионизации вблизи порога, то сечение ионизации в основном будет определяться такими состояниями рассеянного и выбитых электронов, когда их экранировка друг другом сводится к минимуму. Таким образом, пороговый закон для сечения n -кратной ионизации должен быть ближе к зависимости $(E - J)^n$. Эта близость тем больше, чем большее число электронов n освобождается, ибо тем большее число каналов ионизации возможно и возрастает вклад тех из них, где экранировка электронов друг другом отсутствует. Кроме того, чем выше заряд атомной частицы, которая ионизуется электронным ударом, тем ближе пороговая зависимость сечения ионизации к закону $(E - J)^n$.

Для выяснения точной пороговой зависимости сечения ионизации необходимо правильно учесть взаимодействие между

электронами. Эта задача при однократной ионизации атома или иона вблизи порога была решена Ванье [24]. Заметим, что при однократной ионизации вблизи порога оба электрона, рассеянный и выбитый, медленные и вылетают из атома в s -состоянии. Поэтому при столкновении, приводящем к ионизации, волновая функция двух электронов вне атомного остатка зависит только от расстояния между каждым из электронов и ядром и от угла между радиусами-векторами этих электронов. При движении электрона в кулоновском поле, когда расстояние от электрона до кулоновского центра значительно превышает борковский радиус, применимо квазиклассическое приближение. Следовательно, в основной области координат, где проявляется взаимодействие между электронами и взаимодействие электронов с атомным остатком существенно [$1/(E-J) > r_{1,2} \gg a_0$], поведение электронов можно описывать законами классической механики ($r_{1,2}$ — расстояние соответствующего электрона от ядра).

Таким образом, задача выяснения пороговой зависимости сечения однократной ионизации сводится к рассмотрению двух классических электронов с близкой к нулю энергией, находящихся в кулоновском поле атомного остатка. При ионизации атома эти электроны удаляются от ядра в радиальном направлении, так как момент вращения каждого из электронов относительно ядра равен нулю.

Рассматриваемая система, состоящая из двух электронов в поле ядра, наиболее вероятно распадается с вылетом одного электрона. Действительно, маловероятно, что кинетическая энергия, которой электроны обладают вблизи ядра, окажется у обоих электронов почти одинаковой, так что оба электрона смогут покинуть атом. Поэтому большинство траекторий электронов заканчивается вылетом одного электрона. При вылете обоих электронов расстояния от них до ядра $r_1(t)$ и $r_2(t)$ должны быть близкими в процессе удаления. Действительно, если этого не происходит, например $r_1(t) > r_2(t)$, то второй электрон в заметной степени экранирует атомный остаток. В результате первый электрон удаляется из атома с кинетической энергией порядка той, которой он обладал, находясь вблизи атомного остатка. После его удаления второй электрон окажется в связанном состоянии. Кроме того, можно доказать, что ионизация атома вблизи порога соответствует траектории $\Theta = \pi$ (Θ — угол между векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2). Действительно, в процессе удаления двух электронов, движущихся в радиальном направлении от ядра, потенциал взаимодействия между ними порядка потенциала взаимодействия их с атомным остатком. Если угол между радиусами-векторами этих электронов заметно отличен от π , в процессе удаления они сообщают друг другу момент вращения, на что затрачивается энергия порядка их кинетической энергии вблизи атомного остатка. При таких условиях электроны не могут вылетать из атома.

Следовательно, при однократной ионизации атомной частицы законно классическое описание электронов при нахождении сечения ионизации вблизи порога. Кроме того, при однократной ионизации вылетевшие из атома два электрона движутся в радиальном направлении от ядра с почти противоположно направленными скоростями и в процессе удаления оказываются в каждый момент времени почти на одинаковых расстояниях от ядра. Это упрощение позволяет в данном случае решить задачу трех тел и определить пороговый закон для сечения ионизации.

Следуя Винкалнсу и Гайлитису [25, 26] и используя приведенный анализ, определим пороговый закон сечения. Уравнения движения вылетающих электронов имеют вид:

$$\left. \begin{aligned} m \frac{d^2 \mathbf{r}_1}{dt^2} &= -\frac{Ze^2 \mathbf{r}_1}{r_1^3} + \frac{e^2 (\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3}; \\ m \frac{d^2 \mathbf{r}_2}{dt^2} &= -\frac{Ze^2 \mathbf{r}_2}{r_2^3} + \frac{e^2 (\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3}. \end{aligned} \right\} \quad (1.16)$$

Поскольку при ионизации электроны удаляются в противоположных направлениях, оставаясь на одинаковых расстояниях от ядра, зададим $\mathbf{r}_{1,2} = \pm \mathbf{r} + \Delta \mathbf{r} + \delta \mathbf{r}$, где $\Delta \mathbf{r}$ направлено по \mathbf{r} , а $\delta \mathbf{r}$ перпендикулярно направлению \mathbf{r} . Закон сохранения энергии дает с точностью до членов порядка $(\Delta r/r)^2$, $(\delta r/r)^2$

$$m \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 = \Delta E + \frac{(2Z - 1/2) e^2}{r},$$

где $\Delta E = E - J$; E — энергия налетающего электрона; J — потенциал ионизации атома.

Решив это уравнение в области $e^2/r \gg \Delta E$, получим

$$r^3 = \frac{9}{2} \frac{(Z - 1/4) e^2}{m} t^2. \quad (1.17)$$

Разность кинетических энергий для двух освобождающихся электронов равна

$$\Delta \epsilon = \frac{m}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}_1}{dt} \right)^2 - \frac{m}{2} \left(\frac{d\mathbf{r}_2}{dt} \right)^2 = 2m \frac{dr}{dt} \cdot \frac{d\Delta r}{dt}.$$

Для того чтобы произошла ионизация, т. е. освободились оба электрона, необходимо, чтобы модуль величины $\Delta \epsilon$ оказался меньше ΔE . Поэтому для нахождения порогового закона сечения ионизации необходимо проанализировать величину Δr . Из уравнений (1.16) вытекает следующее уравнение для Δr :

$$\frac{d^2 \Delta r}{dt^2} = \frac{2Ze^2}{m} \cdot \frac{\Delta r}{r^3}.$$

Выражая согласно соотношению (1.17) r через t в области $e^2/r \gg \Delta E$, получаем

$$\frac{d^2 \Delta r}{r dr^2} - \frac{1}{2r^2} \cdot \frac{d \Delta r}{dr} - \frac{4Z}{4Z-1} \cdot \frac{\Delta r}{r^3} = 0.$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$\begin{aligned} \Delta r &= r(C_1 r^{-1/2-\alpha} + C_2 r^\alpha); \\ \alpha &= \frac{1}{4} \sqrt{\frac{100Z-9}{4Z-1}} - \frac{1}{4}. \end{aligned} \quad (1.18)$$

Первый член выражения $\Delta r/r$ возрастает при $r \rightarrow 0$. Поскольку в случае ионизации значение $\Delta r/r$ много меньше единицы* при любых расстояниях электрона до ядра (в рассматриваемой области расстояний), то в случае, когда имеет место отрыв обоих электронов, $C_1 = 0$. Таким образом, в случае отрыва обоих электронов $\Delta r/r = C_2 r^\alpha$ при $e^2/r \gg \Delta E$.

Существует область значений C_2 , при которых $|\Delta \epsilon| < \Delta E$, т. е. происходит ионизация атома. Если $\Delta E/J = (E-J)/J$ мало, эта область значений C_2 занимает малую часть в области возможных значений C_2 , так что вероятность ионизации мала.

Из соображений симметрии следует, что для безразмерных расстояний $r_1 \Delta E/e^2$, $r_2 \Delta E/e^2$ и безразмерного времени $t \Delta E^{3/2}/e^2 m^{1/2}$ законы движения в случае ионизации атома при разных значениях E остаются одинаковыми. Это имеет место при малых значениях $\Delta E/J$, когда результат выражается через одну величину ΔE с размерностью энергии. Из соображений симметрии следует, что величина C_2 преобразуется с изменением ΔE пропорционально ΔE^α . Следовательно, область значений C_2 , которые отвечают ионизации, изменяется при изменении ΔE пропорционально ΔE^α , так что вероятность ионизации и сечение ионизации также пропорциональны ΔE^α , т. е.

$$\sigma_{\text{ион}} \sim (E-J)^\alpha, \quad (1.19)$$

где α дается формулой (1.18).

Показатель в пороговом законе стремится к единице при $Z \rightarrow \infty$. Это соответствует закону (1.15 а), который отвечает случаю, когда взаимодействием между электронами можно пренебречь. При $Z=1$ (ионизация атома) $\alpha=1,127$, а при $Z=2$ (ионизация однозарядного иона) $\alpha=1,056$. Как видно, взаимодействие между валентным и налетающим электронами отражается на характере порогового закона при ионизации атома электронным ударом. Но само значение показателя в пороговом сечении практически мало отличается от показателя в законе (1.15 а), когда взаимодействием между электронами пренебрегается.

* Только для этого случая и приводится уравнение (1.18).

Пороговый закон (1.19) был подтвержден конкретным расчетом сечения ионизации атома электронным ударом, выполненным в классическом приближении методом Монте-Карло в работе Петеркопа и Цукермана [27]. Поскольку классическое описание вылетающих из атомов электронов при его ионизации справедливо, классический расчет позволяет получить правильную пороговую зависимость сечения ионизации*. В работе Петеркопа [28] пороговый закон (1.19) был получен в результате анализа квантовомеханического выражения для волновой функции сталкивающихся электрона и атома.

Экспериментальное изучение пороговой зависимости сечения ионизации требует тщательной постановки эксперимента, ибо для подтверждения пороговой зависимости (1.19) точность измерения должна быть весьма высока. Только в этом случае можно сделать выбор между линейной зависимостью и предсказываемой (1.19). Кроме того, необходимо с большой точностью измерять энергию налетающих электронов. В силу указанных трудностей лишь в последние годы появились экспериментальные работы [30—33], позволяющие установить пороговый закон сечения ионизации. Более ранние работы не давали возможности отличать рассматриваемую пороговую зависимость сечения ионизации от линейной [34—42].

Чтобы продемонстрировать трудности эксперимента, рассмотрим подробно одну из ранее указанных работ, где измерялось сечение ионизации атома водорода вблизи порога [30]. Модулированный пучок атомов водорода пересекался с электронным пучком. Распределение электронов пучка по энергиям было гауссовским с шириной на полувысоте около 0,06 эв. Шкала энергий электронов в пучке калибровалась по положению резонанса в сечении упругого рассеяния электрона на атоме водорода. Согласно результатам данной работы, измеренное сечение ионизации атома водорода электронным ударом аппроксимируется зависимостью $\sigma_{\text{ион}} \sim (E-J)^{1,13 \pm 0,03}$ для $E-J < 0,4$ эв. В области энергий электрона $E-J = 0,4 \div 3$ эв сечение ионизации аппроксимируется линейной зависимостью. В окрестности порога $E-J \leq 0,05$ эв показатель в пороговой зависимости сечения ионизации может отличаться от представленного.

Подобные измерения были выполнены для гелия [31—33], для которого показатель в пороговом законе равен $1,13 \pm 0,02$ согласно данным [32] и 1,16 согласно данным [33]. Этот пороговый закон для сечения ионизации выполняется в области энергий налетающего электрона шириной примерно 1 эв. Да-

* Расчет ионизации атома водорода электронным ударом [43], проведенный на основе анализа классических траекторий, подтвердил закон Ванье вплоть до энергий налетающего электрона, превышающих пороговую энергию на 1 эв. В этой работе были учтены классические траектории атомного и налетающего электронов, которые находились в одной плоскости и отвечали нулевому полному моменту электронов.

лее этот закон переходит в линейный, справедливый в области энергий электрона шириной примерно в 10 эв. На рис. 1.4 представлена зависимость [33] показателя в пороговом законе $\alpha = \frac{d \ln \sigma_{\text{ион}}}{d \ln (E - J)}$ от энергии электрона.

Рассматриваемый здесь пороговый закон может нарушаться в случае ионизации сложных атомов, если их ионизация вблизи

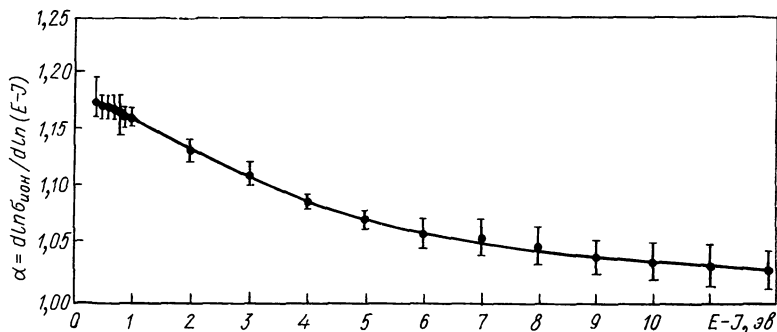


Рис. 1.4. Значения показателя в пороговом законе сечения ионизации атома гелия электронным ударом [33].

порога связана с возбуждением автоионизационного состояния. Это автоионизационное состояние атома обусловлено возбуждением валентного электрона на уровень с большим значением главного квантового числа и одновременным возбуждением атомного остатка. Если имеются автоионизационные состояния с энергией возбуждения, близкой к потенциалу ионизации атома, то в значительной степени изменяется пороговый закон сечения ионизации. Подобная ситуация имеет место, в частности, в случае ионизации атома криптона. Экспериментальное исследование порогового закона в этом случае, выполненное в работе [45], показало, что сечение ионизации в припороговой области представляет собой плавную кривую, на которую наложена группа осцилляций.

Полученная зависимость (1.19) сечения ионизации от энергии вблизи порога имеет скорее принципиальное, чем практическое значение. Во-первых, она мало отличается от линейной и, во-вторых, переходит в линейную при незначительных энергиях электрона. Поэтому в практически интересной области энергий электрона вблизи порога можно считать, что сечение однократной ионизации зависит от величины $E - J$ по линейному закону. Для многократной ионизации эта зависимость имеет вид $\sigma_{\text{ион}} \sim (E - J)^n$. В подтверждение на рис. 1.5 представлена зависимость $\sigma_{\text{ион}}^{1/n}$ для n -кратной ионизации ксенона от энергии электрона вблизи порога [37]. На рис. 1.6 дается зависимость сечения ионизации иона неона от энергии налетающего электро-

на [40]. На рис. 1.7 приводятся пороговые зависимости для сечения ионизации молекул [96]. Дайбилер и Риз [35] экспериментально исследовали однократную, двух- и трехкратную ионизацию натрия электронным ударом и получили, что квадратич-

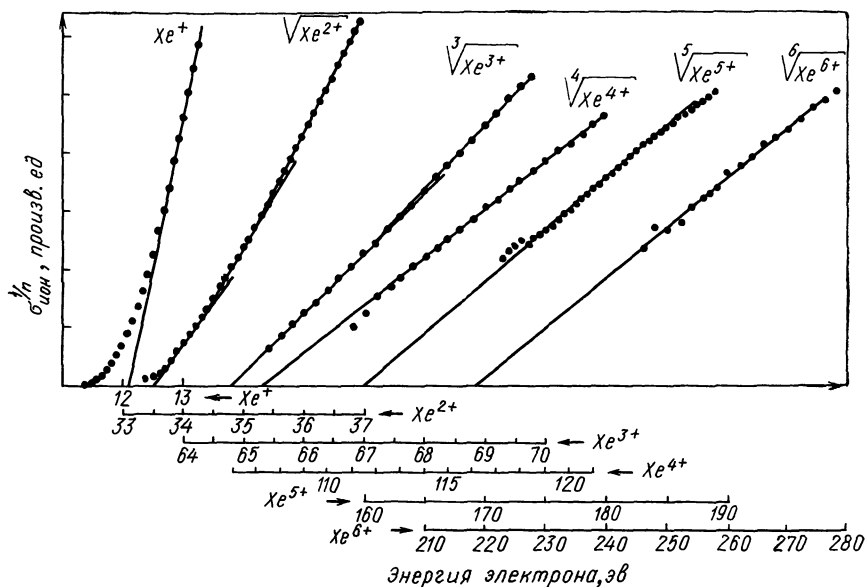


Рис. 1.5. Зависимость величины $\sigma_{\text{ион}}^{1/n}$ для сечения n -кратной ионизации атома ксенона электронным ударом от энергии налетающего электрона вблизи порога [37].

ный закон при двухкратной ионизации натрия выполняется до энергий электрона 90 эВ (потенциал двухкратной ионизации атома натрия равен 52,4 эВ). Кубический закон при трехкратной ионизации атома натрия электронным ударом оказывается справедливым вплоть до энергий налетающего электрона 160 эВ (потенциал трехкратной ионизации атома 124 эВ).

В табл. 1.3 приведены значения наклона сечения ионизации атомов щелочных металлов электронным ударом вблизи порога. Область энергий электрона, в которой выполняется линейный закон, в этом случае оказывается порядка электронвольта. Как видно, во всех рассмотренных случаях экспериментально на-

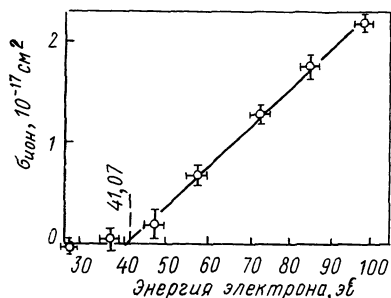


Рис. 1.6. Сечение ионизации иона неона электронным ударом вблизи порога [40].

блюдаемый линейный закон для сечения ионизации атома выполняется в области энергий электрона шириной порядка потенциала ионизации атома.

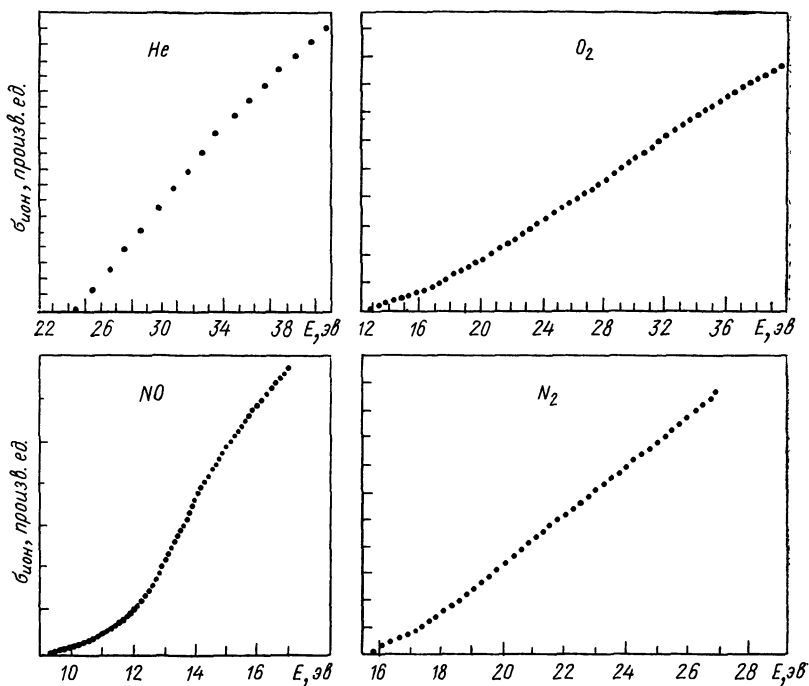


Рис. 1.7. Сечение ионизации атома гелия и молекул кислорода, окиси азота и азота электронным ударом вблизи порога [96].

Таблица 1.3
Наклон сечения ионизации атомов щелочных металлов

$$\left. \frac{d\sigma_{\text{ион}}}{dE} \right|_J \text{ вблизи порога, } \text{Å}^2/\text{эВ}$$

Состояние атома	Li	Na	K	Rb	Cs
Основное	0,9 [50]	2,4 [50]	3,6 [50]	3,2 [50]	5,7 [46]
		1,7 [52]	2,2 [47]	2,7 [47]	1,7 [47]
			1,8 [52]	2,3 [52]	2,2 [48]
				3,8 [44]	2,7 [50, 52]
Резонансно-возбужденное	—	38 [52]	50 [52]	60 [52]	60 [52]

§ 1.3. КЛАССИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИОНИЗАЦИИ АТОМНЫХ ЧАСТИЦ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

Ионизация атома заряженными частицами впервые была исследована Томсоном [54] в 1912 г. Он считал атомный электрон во время столкновения его с налетающей частицей свободным и покоящимся. Если энергия, приобретаемая атомным электроном при столкновении с налетающей заряженной частицей, превышает его энергию связи в атоме, при таком столкновении происходит ионизация атома. Сечение столкновения двух электронов, один из которых первоначально покоится, а в результате столкновения приобретает энергию, заключенную в интервале от $\Delta\varepsilon$ до $\Delta\varepsilon + d\Delta\varepsilon$, равно [55]

$$d\sigma_{\text{ион}} = \frac{\pi e^4}{E} \cdot \frac{d\Delta\varepsilon}{(\Delta\varepsilon)^2}, \quad (1.20)$$

где E — энергия налетающего электрона.

Поскольку при ионизации атома передача энергии атомному электрону $\Delta\varepsilon > J$, где J — потенциал ионизации атома, то для сечения отрыва электрона на основании рассматриваемой модели получим

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{\pi e^4}{J^2} f\left(\frac{E}{J}\right), \quad (1.21a)$$

причем в данном случае

$$f(x) = 1/x - 1/x^2. \quad (1.21б)$$

Формулы (1.21) характеризуют сечение отрыва одного электрона. Для получения полного сечения ионизации следует учесть возможность отрыва каждого электрона, и если считать, что отрыв каждого из электронов происходит независимо, сечение ионизации атома имеет вид

$$\sigma_{\text{ион}} = \sum_i n_i \frac{\pi e^4}{J_i^2} f\left(\frac{E}{J_i}\right), \quad (1.22)$$

где n_i — число атомных электронов данного сорта и J_i — энергия связи электрона данного сорта. Функция распределения электронов ионизации по энергиям может быть найдена непосредственно из дифференциального сечения передачи энергии (1.20). При отрыве одного электрона полученная на основе модели Томсона функция распределения освободившихся электронов по энергиям имеет вид

$$F(\varepsilon) = \frac{J}{(J + \varepsilon)^2}, \quad (1.23)$$

где $\int_0^\infty F(\varepsilon) d\varepsilon = 1$ и ε — энергия освободившегося электрона. Как было получено ранее в рамках квантовой теории, из этой фор-

мулы следует, что основной вклад в сечение ионизации атома быстрым электроном вносят освобожденные электроны с энергией порядка потенциала ионизации атома.

Модель Томсона является наиболее простой и грубой моделью при рассмотрении ионизации атома электронным ударом. Полученный на ее основе результат дает правильную качественную картину зависимости сечения ионизации от скорости электрона, но такие ее параметры, как положение максимума сечения и величина сечения в максимуме, плохо соответствуют экспериментальным данным. Дальнейшее усовершенствование модели Томсона было связано с учетом движения атомного электрона [56, 57]. Это влечет изменение величины сечения в максимуме, положения максимума и других деталей зависимости сечения от энергии налетающего электрона, что может дать лучшее согласие результатов расчета с данными эксперимента по сравнению с моделью Томсона.

Учет скорости атомного электрона приводит к громоздким выражениям для сечения отрыва электрона. Такая задача была решена в общем виде Герджоем [58]. Мы проведем вычисления классического сечения ионизации для случая, когда скорость налетающего электрона v велика по сравнению со скоростью атомного электрона u .

Изменение импульса налетающего электрона при рассеянии на малые углы равно

$$\Delta p = \int_{-\infty}^{+\infty} F dt = 2 \int_{\rho}^{\infty} \frac{e^2 \rho}{r^3} \frac{r dr}{v \sqrt{r^2 - \rho^2}} = \frac{2e^2 \rho}{v \rho^2},$$

где r — расстояние между электронами; ρ — прицельный параметр столкновения электронов; F — сила, действующая на налетающий электрон со стороны атомного электрона. Взаимодействием электронов с атомным остатком в процессе рассеяния мы пренебрегли. На основе этого представим сечение ионизации атома в виде

$$\sigma_{\text{ион}} = \int 2\pi \rho d\rho \varphi(u) du = \int \frac{8\pi e^4}{v^2} \cdot \frac{d\Delta p}{\Delta p^3} \varphi(u) du,$$

где $\varphi(u)$ — функция распределения валентных электронов по скоростям ($\int \varphi(u) du = 1$); интеграл берется по области параметров, для которых изменение энергии $\Delta \epsilon$ валентного электрона превышает его энергию связи.

Перейдем в полученной формуле для сечения ионизации к новой переменной $\Delta \epsilon = \frac{(m\mathbf{u} + \Delta \mathbf{p})^2 - m^2 u^2}{2m}$. Имеем $\Delta p = \sqrt{(m\mathbf{u}\mathbf{n})^2 + 2m\Delta \epsilon} - (m\mathbf{u}\mathbf{n})$, где \mathbf{n} — единичный вектор, направленный вдоль $\Delta \mathbf{p}$. Отсюда $d\Delta p = \frac{m d\Delta \epsilon}{\sqrt{(m\mathbf{u}\mathbf{n})^2 + 2m\Delta \epsilon}}$, и для

сферически симметричного распределения валентных электронов получаем

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ион}} &= \frac{8\pi e^4}{v^2} \int \frac{md\Delta\varepsilon [\sqrt{m^2u^2 \cos^2 \theta + 2m\Delta\varepsilon} - mu \cos \theta]^{-3}}{\sqrt{m^2u^2 \cos^2 \theta + 2m\Delta\varepsilon}} \times \\ &\times \varphi(u) u^2 dud\cos \theta d\varphi = \frac{\pi e^4}{E} \int \frac{d\Delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon^3} \left(\Delta\varepsilon + \frac{2}{3} mu^2 \right) \varphi(u) 4\pi u^2 du = \\ &= \frac{\pi e^4}{E} \int \frac{d\Delta\varepsilon}{\Delta\varepsilon^3} \left(\Delta\varepsilon + \frac{2}{3} mu^2 \right) = \frac{\pi e^4}{E} \left[\frac{1}{J} - \frac{1}{E} + \frac{mu^2}{3} \left(\frac{1}{J^2} - \frac{1}{E^2} \right) \right]. \end{aligned} \quad (1.24)$$

Здесь черта сверху означает осреднение по распределению валентных электронов; $E = mv^2/2$ — энергия налетающего электрона. При $\bar{u}^2 = 0$ эта формула переходит в формулу Томсона.

Если валентный электрон сосредоточен в основном в кулоновском поле атомного остатка, то по теореме вириала получаем $\bar{T} = -\frac{1}{2}\bar{U}$, где \bar{T} — средняя кинетическая энергия электрона; \bar{U} — средняя потенциальная энергия взаимодействия электрона с атомным остатком. С другой стороны, из уравнения Шредингера для электрона следует $\bar{T} + \bar{U} = -J$, так что $\bar{T} = -\frac{m}{2}\bar{u}^2 = J$. Используя это, получаем для сечения ионизации

$$\sigma_{\text{ион}} = \frac{\pi e^4}{J^2} f\left(\frac{E}{J}\right); \quad f(x) = \frac{5}{3x} - \frac{1}{x^2} - \frac{2}{3x^3}. \quad (1.25)$$

Написанное выражение справедливо при $x \gg 1$, т. е. при больших скоростях налетающего электрона. Учет движения валентных электронов приводит к изменению результата даже в пределе больших скоростей налетающего электрона. Это происходит потому, что освобождающиеся при ионизации электроны обладают энергией, сравнимой с потенциалом ионизации атома. Поскольку энергия движения электрона в поле атомного остатка сравнима с потенциалом ионизации атома, то учет внутреннего движения электрона в атоме приводит к изменению характера соударения валентного электрона с налетающим и, следовательно, изменяет величину получаемого результата для сечения отрыва электрона.

Интерес к классическому рассмотрению процесса ионизации атома электронным ударом ослаб после того, как Бете [59] получил квантовомеханическую формулу для сечения ионизации атома быстрым электроном. Было найдено, что при больших энергиях E налетающего электрона сечение ионизации убывает по закону $\ln E/E$, тогда как модель Томсона и другие классические модели, учитывающие движение атомного электрона, приводят к зависимости $1/E$ при больших энергиях. Новый этап в развитии классической теории неупругих переходов при атом-

ных столкновениях начался с работы Гризинского [60]. Согласно результатам Гризинского, расчет сечений неупругого перехода при атомных столкновениях на основе классического описания движения валентных электронов в различных случаях приводит к значениям сечений, находящимся в хорошем согласии с экспериментальными данными. Хотя многие из результатов Гризинского оказались ошибочными, его работы [60, 61] вызвали повышенное внимание к классическим методам расчета сечений. Это привело к появлению новых результатов по классическим методам расчета сечений неупругих переходов, в частности по классической теории ионизации [62—80].

Результаты указанных работ позволили установить возможности классической теории ионизации атомной частицы электронным ударом, а также отношение этой теории к квантовой теории и к эксперименту. Удобство классической теории ионизации — в ее простоте и согласии получаемых на основе этой теории результатов с экспериментальными данными. Поэтому к классической теории ионизации следует относиться как к полуэмпирической теории. От такой теории нельзя требовать слишком многого. Именно полуэмпирическая теория приводит к результатам, находящимся в приемлемом согласии с экспериментом, причем усложнение такой теории не повышает точности получаемого результата. Это связано с тем, что в основу полуэмпирической теории положены некоторые модельные предположения, которые и ограничивают точность результата. Поэтому ошибка в полученном результате, связанная с модельными предположениями, не может быть устранена, как бы мы ни усложняли сам метод расчета в полуэмпирической теории.

В соответствии с этим интересно выяснить, каковы возможности классической теории ионизации, т. е. какова ошибка, связанная с введением в теорию модельных предположений. Мы должны использовать классическую теорию в простом виде и сравнить результат этой теории с экспериментом, поскольку он является критерием ценности полуэмпирической теории.

В наиболее простой постановке данной задачи будем считать, что поведение валентного электрона в атоме может быть описано с помощью одного параметра — энергии связи этого электрона I в атоме (т. е. потенциала ионизации атома, отвечающего отрыву данного электрона). Тогда сечение отрыва рассматриваемого электрона от атома при соударении с другим электроном следует выразить через следующие параметры: I — энергию связи этого электрона; E — энергию налетающего электрона; m — массу электрона; e — заряд электрона, через который выражается потенциал взаимодействия налетающего и освобождающегося электронов.

Наиболее общая зависимость сечения отрыва данного электрона от энергии столкновения, построенная на основе указанных параметров из соображений размерности, имеет вид

(1.21 а), где f — произвольная функция. Поскольку ценность полуэмпирической теории выясняется из сравнения ее с экспериментом, мы определим возможность представления сечения ионизации в виде (1.22), выяснив, насколько поддаются такому представлению экспериментально измеренные сечения. На рис. 1.8 приводятся значения функции $f(E/J)$, полученные с по-

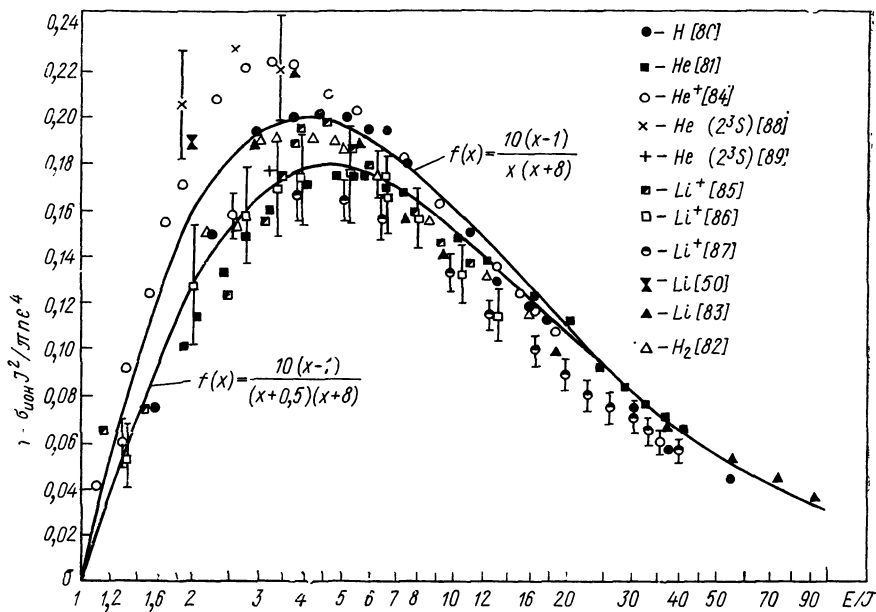


Рис. 1.8. Универсальная функция $f(E/J) = \sigma_{\text{ион}} J^2 / \pi n e^4$, восстановленная на основе значений сечения ионизации.

мощью формулы (1.22) из измеренного сечения ионизации атома водорода [80], атома гелия [81] в основном и метастабильном [88, 89] состояниях, иона гелия [84], молекулы водорода [82], иона лития [85—87] и атома лития [83, 50]. Во всех этих случаях, кроме атома лития, ионизация вызывает отрыв одного или одного из двух равноправных электронов, так что сумма в формуле (1.22) сводится к одному члену. При ионизации атома лития вклад ионизации внутренних электронов в сечение ионизации мал, поэтому в формуле (1.22) снова можно ограничиться одним членом.

Анализ данных, представленных на рис. 1.8, показывает, что для $E/J \geq 4$ значения универсальной функции f , полученные из сработки разных экспериментальных данных, расходятся на величину, не превышающую погрешности эксперимента. На рис. 1.8 приводятся простейшие зависимости для функции f , которые лучше других описывают совокупность эксперименталь-

ных данных. Как следует из анализа результатов, представленных на рис. 1.8, для энергий налетающего электрона, заметно превышающих пороговую энергию, классическая теория с точностью порядка точности эксперимента дает величину и зависимость сечения ионизации от энергии налетающего электрона. В подтверждение этого заметим, что в приведенных примерах максимальное сечение ионизации от атома к атому меняется в диапазоне двух порядков ($\sigma_{\text{ион}} \sim 1/J^2$; для атома лития потенциал ионизации 5,39 эв, потенциал ионизации иона лития составляет 75,6 эв). При малых энергиях сечение ионизации чувствительно к тому, происходит ли рассеяние электрона на ионе или атоме, и такого согласия между результатами отдельных экспериментов не наблюдается. В табл. 1.4 приведены значения

Таблица 1.4

Значение функции f при максимальном значении сечения ионизации атомов щелочных металлов электронным ударом

Литература	Функция f				
	Li	Na	K	Rb	Cs
[90]	—	0,35	0,28	0,26	0,26
[83]	0,22	0,31	0,24	0,22	0,22
[52]	—	0,30	0,23	0,23	0,26
[50]	0,19	0,28	0,23	0,23	0,24

функции, полученные из обработки экспериментальных данных по ионизации атомов щелочных металлов электронным ударом [50, 52, 83, 90] при энергиях, соответствующих максимальному сечению. При обработке экспериментальных данных предполагалось, что ионизация ведет к отрыву только внешнего электрона*.

Таким образом, классическая теория в состоянии дать практически хороший результат для сечения ионизации атома электронным ударом, если при построении теории в качестве исходных параметров атома использовать только энергии связи

* При ионизации атомов щелочных металлов электронным ударом заметный вклад в сечение ионизации вносят переходы, связанные с возбуждением внутренней электронной оболочки. Автоионизационные состояния, отвечающие возбуждению внутренних электронов, заселяются, что приводит к освобождению внешнего электрона. Этот эффект особенно существен для атомов щелочных металлов, ибо они содержат один валентный электрон и шесть p -электронов внутренней оболочки. Из-за этого эффекта сечения ионизации атомов калия и рубидия как функции энергии обладают двумя максимумами, а в случае атома цезия на соответствующей кривой наблюдаются даже три максимума [50]. По этой причине максимальное сечение ионизации атомов щелочных металлов несколько выше, чем можно ожидать по классической теории.

освобождающихся электронов. Но, как и всякая полуклассическая теория, построенная на таких началах, классическая теория ионизации не может гарантировать надежность полученных на основании ее результатов.

Поскольку результаты классической теории ионизации атома электронным ударом находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, следует выяснить причину совпадения результатов, если совпадение не случайно, а также указать случаи, когда ожидается точное совпадение результатов классической и квантовой теорий. Этот вопрос мы и рассмотрим ниже.

Успех классической теории ионизации в большой степени связан с совпадением квантового и классического сечений упругого рассеяния заряженных частиц, взаимодействующих по кулоновскому закону. Поэтому, например, если пренебречь связью валентного электрона с атомным остатком, т. е. считать приобретаемую валентным электроном энергию значительно больше потенциала ионизации атома, то классическое описание рассеяния электронов в такой задаче приводит к точному результату. Это было показано [17] ранее (§ 1.1) при исследовании ионизации одноэлектронного атома электронным ударом.

Разберем этот случай более подробно [70]. При рассмотрении ионизации одноэлектронного атома в результате столкновения с быстрым электроном будем пренебрегать связью освобождающегося электрона с атомным остатком. Тогда в формуле (1.11а) для амплитуды неупругого рассеяния электрона на атоме*, представленной в борновском приближении, можно заменить волновую функцию вылетающего электрона $\psi_{q'}$ плоской волной $\psi_{q'}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{q}'\mathbf{r})$. Тогда для сечения ионизации (1.3) в пренебрежении эффектами обмена получаем

$$\sigma_{\text{ион}} = \int \frac{q}{q_1} |\hat{f}_{q'}|^2 d\mathbf{q}' dO_{q'} = \frac{8\pi}{a_0^2 q^2} \int d\mathbf{q}' \frac{dK}{K^3} \varphi(\mathbf{q}' - \mathbf{K}). \quad (1.26)$$

Здесь $\mathbf{K} = \mathbf{q} - \mathbf{q}_1$ — изменение волнового вектора налетающего электрона, $\varphi(\mathbf{K}) = |\psi_0(\mathbf{K})|^2$, где $\psi_0(\mathbf{K})$ — компонента Фурье от волновой функции валентного электрона, так что $\varphi(\mathbf{K})$ — функция распределения валентного электрона по импульсам, причем $\int \varphi(\mathbf{K}) d\mathbf{K} = 1$.

Сравнивая полученную формулу с классической формулой (1.24) ионизации атома электронным ударом, находим, что общие выражения, представленные в этих формулах, в точности совпадают. Действительно, из закона сохранения импульса следует $\mathbf{u} = m(\mathbf{q}' - \mathbf{K})/\hbar$, кроме того, по определению $\Delta p = \hbar \mathbf{K}$, $E = \hbar^2 q^2/2m$. Таким образом, заложив одинаковые предположения в квантовую и классическую теории, мы получим, что обе тео-

* Ту же операцию для получения данного результата удобно проделать над формулой (1.6).

при приводят к одинаковым значениям для сечения ионизации атома электронным ударом.

Итак, мы нашли, что результаты классической и квантовой теорий совпадают, если в процессе столкновения пренебречь взаимодействием валентного электрона с ядром. В этом случае неупругий переход обусловлен упругим соударением двух электронов, а сечения упругого соударения электронов в квантовом и классическом случаях совпадают, что и приводит к совпадению результатов классической и квантовой теорий ионизации при рассматриваемом предположении.

Учет взаимодействия валентного электрона с атомным остатком в процессе столкновения дает разную зависимость сечения ионизации от энергии налетающего электрона в пределе больших энергий электрона. Именно, согласно борновскому приближению при больших энергиях E налетающего электрона сечение ионизации изменяется как $\ln E/E$. Расчет сечения ионизации атома с использованием классических законов движения валентного и налетающего электронов, который был выполнен в работах [71, 72] методом Монте-Карло, приводит к зависимости $1/E$ для сечения ионизации атома при больших энергиях налетающего электрона.

Имеет смысл выяснить, насколько близкими окажутся результаты классической и квантовой теорий, если классическую теорию использовать в наиболее простой постановке, пренебрегая взаимодействием валентного электрона с атомным остатком при его отрыве. Для этой цели Кингстон [67, 68, 75] рассчитал сечение ионизации атома водорода электронным ударом в классическом и борновском приближениях для основного и возбужденного состояний атома. В табл. 1.5 приводится [67, 68] отношение классического сечения ионизации атома водорода, полученного с помощью правильной функции распределения атом-

Т а б л и ц а 1.5

Отношение классического сечения ионизации атома водорода электронным ударом к борновскому

Энергия налетающего электрона, эв	E/J	Главное квантовое число n для атома водорода	Отношение классического сечения ионизации к борновскому	Энергия налетающего электрона, эв	E/J	Главное квантовое число n для атома водорода	Отношение классического сечения ионизации к борновскому
218	16,0	1	1,116	54	36,0	3	1,019
490	36,0	1	1,100	8,7	10,2	4	0,966
983	72,2	1	1,080	13,6	16	4	0,999
44	12,9	2	0,984	8,7	16	5	1,038
72	21,16	2	0,989	13,6	25	5	1,062
99	28,16	2	0,989				

ного электрона по импульсам, к борновскому сечению ионизации. Как видно из таблицы, отношение этих сечений близко к единице.

Близость борновского сечения ионизации атома и классического сечения, полученного в пренебрежении связью валентного электрона с ионом, подтверждается данными, представленными

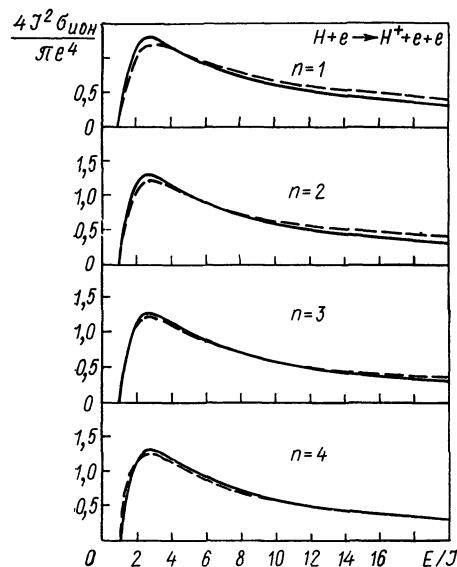


Рис. 1.9. Сечение ионизации атома водорода в различных возбужденных состояниях электронным ударом [69]:

— расчет в рамках классической теории; — — — расчет в борновском приближении.

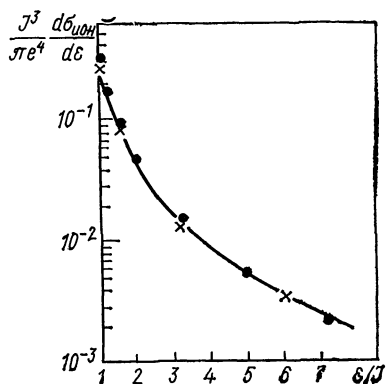


Рис. 1.10. Распределение освобожденных электронов по энергиям при ионизации атома водорода электронным ударом для энергии налетающего электрона $E=9J$: — — — классическая теория [69]; ● — борновское приближение для $n=1$; × — борновское приближение для $n=3$ (n — главное квантовое число для связанного электрона).

на рис. 1.9, 1.10. На этих рисунках сравниваются сечения ионизации атома водорода электронным ударом и спектр освобожденных электронов [69].

Более подробно связь между борновским и классическим сечениями ионизации в рассматриваемой постановке была исследована в последующей работе Кингстона [75]. Им было показано, что классическое сечение ионизации водородоподобного атома в пределе больших энергий может быть представлено в виде $\sigma_{\text{клас}} = (\pi \hbar^2 / mE) C_n$, тогда как борновское приближение дает для сечения ионизации

$$\sigma_{\text{борн}} = \frac{\pi \hbar^2}{mE} \left(A_n \lg \frac{\hbar^2 E}{me^4} + B_n \right).$$

Здесь n — главное квантовое число возбужденного атома, и коэффициенты в приведенных выражениях в пределе больших n равны

$$C_n = (10/3) n^2; \quad B_n = 1,06 C_n = 3,5n^2; \quad A_n = 1,46n.$$

При увеличении главного квантового числа n вклад в сечение ионизации за счет логарифмического члена уменьшается и классическое сечение приближается к полученному в борновском приближении.

§ 1.4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОНИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫМ УДАРОМ

В данном параграфе мы опишем физические идеи, лежащие в основе измерения сечений ионизации атомных частиц электронным ударом. Более подробные сведения по этому вопросу и описания экспериментальных установок представлены в работах [92—94]. Надежные измерения сечения ионизации газовой мишени проводятся начиная с 30-х годов. Данные, полученные для газовых мишеней в то время, мало отличаются от современных результатов. Так, современные значения сечений ионизации атомов инертных газов при столкновении с электроном [95, 96] близки к значениям, полученным Тейтом и Смитом [9, 10] в начале 30-х годов.

Поэтому мы опишем схему экспериментальной установки, использованной в ранних работах [9—11, 97—100] для измерения сечений ионизации атомов и молекул электронным ударом, когда атомные частицы образуют газ или пар. В такой установке моноэнергетический пучок электронов впускается в камеру столкновений, представляющую собой наполненный газом цилиндр, и движется по оси цилиндра. Вдоль оси цилиндра включено сильное магнитное поле, которое удерживает электроны на оси. Перпендикулярно оси включено однородное электрическое поле, которое собирает ионы, образующиеся после ионизации частиц газа электронным ударом. Измерение токов электронов и ионов и плотности газа дает возможность определить сечение ионизации.

Если атомы, ионизация которых исследуется, не существуют в свободном состоянии при обычных условиях, измерение сечений их ионизации усложняется. Один из вариантов для исследования ионизации таких атомов связан с использованием пучка этих атомов, который пересекается с пучком электронов. Подобный метод впервые был использован Функом [101] для измерения относительного сечения ионизации атомов натрия и калия, а в настоящее время получил наиболее широкое распространение. Метод пересекающихся пучков позволяет производить измерения сечений ионизации для ионов, а также для атомов, которые не существуют в состоянии газа при нормальных условиях.

В методе пересекающихся пучков пучок ионизируемых атомных частиц пересекается с моноэнергетическим пучком электронов. Для отделения полезного сигнала от фона пучок электронов и пучок атомных частиц модулируются. По току образую-

щихся при этом ионов определяется число актов ионизации в единицу времени, а затем с использованием значения плотности атомных частиц в пучке восстанавливается сечение ионизации при заданной энергии электронов. Основной трудностью данного метода является нахождение плотности атомов в пучке и распределение их по сечению пучка.

Другой метод измерения сечений ионизации для атомов, которые при нормальных условиях не образуют газ, связан с созданием пара исследуемых атомов и пропусканием пучка электронов через пар. Пар создается испарением атомов данного сорта с нагретой поверхности. Основная трудность при таком способе нахождения сечения ионизации состоит в измерении плотности пара. Именно по этой причине абсолютные значения сечений ионизации атомов щелочных металлов были определены лишь недавно [50, 52, 83, 90], тогда как измерение относительных сечений ионизации [97, 102, 103] оказалось более простой задачей.

Последнюю трудность можно частично преодолеть следующим способом. Если с поверхности твердого тела испарять соль какого-либо металла или сплав металлов, то можно найти отношение плотностей паров атомов двух элементов, находящихся в камере столкновений. Если после пропускания через

Т а б л и ц а 1.6

Работы по измерению сечений однократной ионизации атомов электронным ударом

Атом	He, Ne	He, Ne, Ar, Kr, Xe	Be	B	N	O		
Литература	[104, 105]	[9, 10, 95, 96]	[106, 107]	[108, 109]	[110]	[8, 111]		
Атом	Mg	S	Ca	Ti	Cr	Fe	Co	Ni
Литература	[114]	[112, 113]	[91, 114]	[109]	[115]	[119]	[119]	[119]
Атом	Cu	Zn	Se	Sr	Ag			
Литература	[116—118]	[112, 120, 121]	[112]	[91, 114]	[108, 116, 118—120, 122, 123]			
Атом	Cd	Sn	Tl	Ba	Au	Hg	Pb	U
Литература	[112, 120]	[116]	[120, 121]	[91, 114]	[115—117]	[98, 112]	[117]	[113, 122]

такой пар моноэнергетического пучка электронов измерить отношение токов ионов двух сортов, то можно получить отношение между сечениями ионизации атомов, образующих пар. В результате по известному сечению ионизации электронным ударом атома одного сорта при данной энергии электронов можно восстановить сечение ионизации атомов другого сорта. Этот метод широко применяется для нахождения сечения ионизации атомов металлов.

В табл. 1.6 приведены работы, в которых измерялись сечения ионизации атомов электронным ударом. В таблицу не включены работы, данные из которых были использованы для рис. 1.6 и табл. 1.4.

В табл. 1.7 представлена подобная сводка работ, в которых были измерены сечения однократной ионизации ионов электронным ударом.

Таблица 1.7

Работы по измерению сечений однократной ионизации ионов электронным ударом

Ион	He+	Li+	C+	N+	N ⁺⁺	O+	O ⁺⁺	Ne+	Ne ⁺⁺⁺ , Ne ⁺⁺⁺⁺
Литература	[84, 125]	[85—87, 125]	[126]	[127, 134]	[126, 134]	[128]	[128]	[40, 134]	[134]
Ион	Na+	Mg+	Mg ⁺⁺	Ar+	Ar ⁺⁺ , Ar ⁺⁺⁺	K+	Kr+		
Литература	[129, 130]	[131]	[132]	[133]	[134]	[129, 130]	[133]		
Ион	Xe+	Ba+	Hg+	H ⁻					
Литература	[133]	[87, 124]	[133]	[53, 92, 150, 151, 177]					

§ 1.5. ИОНИЗАЦИЯ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ АТОМОВ И ИОНОВ

Один из способов образования ионов в газе связан с прохождением пучка атомов или ионов через газ или пар. В этом случае ионы образуются при однократном столкновении атомных частиц, если энергия столкновения велика по сравнению с потенциалом ионизации. Такая ситуация имеет место в ряде лабораторных систем, а также в некоторых явлениях, происходящих в верхней атмосфере Земли, например при ионизации атомов, испаряющихся с поверхности метеоритов при вхождении их в плотные слои атмосферы, в некоторых типах полярных сияний и т. д.

В высокотемпературных установках, в которых тепловая энергия атомов газа меньше потенциала ионизации атомов, а ионизация обусловлена столкновением между атомами, она обычно носит ступенчатый характер. Ионизация происходит в результате многократных соударений атомных частиц, и атом сначала возбуждается, а затем ионизируется*. Основное время ионизации в таком процессе связано с возбуждением атома, и восстановленное из обработки параметров такой системы сечение ступенчатой ионизации практически совпадает с сечением возбуждения атома. В табл. 1.8 представлены параметры сече-

Т а б л и ц а 1.8

Наклон S сечения ступенчатой ионизации атомов инертных газов (сечение ступенчатой ионизации $\sigma_{\text{ион}} = S(E - E^*)$, где E — энергия столкновения, E^* — энергия возбуждения атома)

Атом	Ne	Ar	Kr	Xe
$S, 10^{-20} \text{ см}^2 \cdot \text{эВ}^{-1}$	5—50 [138]	12 [135] 2,6 [136, 137]	14 [135] 2,2 [137]	0,6 [138] 1,8 [136]

ния ступенчатой ионизации атомов инертных газов, полученные из анализа экспериментальных данных. В дальнейшем мы будем рассматривать ионизацию, происходящую при однократном соударении атомных частиц.

Ионизация при медленном соударении двух атомов может происходить по двум причинам. Во-первых, терм квазимолекулы, отвечающий при больших расстояниях между ядрами сталкивающимся атомам в начальном состоянии, пересекается с границей непрерывного спектра. Во-вторых, этот терм сближается или пересекается с другим термом, который при разведении ядер на большое расстояние соответствует автоионизационному состоянию. В первом случае ионизация атома связана с распадом автоионизационного состояния квазимолекулы, во втором случае в результате перехода между двумя термами квазимолекулы после столкновения образуется автоионизационное состояние атома, распад которого приводит к освобождению электрона.

У атома имеется бесконечное число возбужденных состояний. Поэтому для выхода терма квазимолекулы, составленной из атомов, в непрерывный спектр этому терму нужно пересечь бесконечное число уровней возбужденного атома. На первый взгляд такая возможность кажется противоестественной. Далее мы покажем, что такое пересечение возможно.

* Ионизация возбужденного атома при соударении с другим атомом рассмотрена в гл. 11.

Сначала покажем, что в случае больших расстояний между ядрами всегда имеется тенденция сближения термов квази-молекулы при уменьшении расстояния между ядрами. Действительно, если атомные уровни энергии при их сближении не расщепляются вследствие взаимодействия атомов, то дальнедействующий потенциал взаимодействия атомных частиц (атома и атома, атома и иона) отвечает их притяжению и тем больше при заданном расстоянии между ядрами, чем в более возбужденных состояниях находятся взаимодействующие частицы. Если атомные уровни расщепляются в результате взаимодействия атомных частиц, то это утверждение тем более справедливо для нижнего из возбужденных уровней и верхнего из менее возбужденных уровней квази-молекулы, составленной из данных атомных частиц. Таким образом, при сближении атомных частиц терм квази-молекулы, отвечающий при большом расстоянии между атомами основному состоянию атомных частиц, сближается с термами возбужденных состояний.

Покажем в конкретных случаях возможность пересечения терма основного состояния квази-молекулы с границей непрерывного спектра. Проследим за состоянием квази-молекулы, которое при бесконечном расстоянии между ядрами отвечает основному состоянию атомных частиц, и всякое псевдопересечение этого терма с другими термами будем рассматривать как пересечение. Наиболее простой случай, когда наблюдается пересечение основного терма квази-молекулы с другими термами, которые могут выйти в непрерывный спектр, — взаимодействие иона с собственным атомом [139]. В этом случае при сближении ядер уровня основного состояния разбивается на два — четный и нечетный.

Терм нечетного состояния, в котором имеет место отталкивание иона и атома, поднимается вверх и пересекается с другими термами, а возможно, и с границей непрерывного спектра.

При взаимодействии иона со своим атомом возможность пересечения основного терма с другими термами связана с вырождением энергии основного состояния при бесконечном расстоянии между ядрами. Рассмотрим взаимодействие двух атомов гелия [140, 141]. Это достаточно простой случай, чтобы можно было проследить за поведением терма. В то же время пересечение термов и выход терма основного состояния в непрерывный спектр обусловлены здесь перекрыванием электронных оболочек атомов и поэтому носят общий характер.

Исследуем поведение термов квази-молекулы, образованной из двух атомов гелия, при их сближении. Если два атома находятся в основном состоянии, при их сближении образуется квази-молекула с электронной оболочкой $He_2(1\sigma_g^2 1\sigma_u^2)$. Наинизшим состоянием атома бериллия, который обладает такой симметрией и образуется при совмещении ядер атомов гелия, является состояние с электронной оболочкой $Be(1s^2 2p^2)^1S$. Таким обра-

зом, основное состояние двух атомов гелия переходит в возбужденное состояние бериллия, если пренебречь малым расщеплением между двумя псевдопересекающимися термами и считать его пересечением. Покажем, что указанное состояние бериллия является автоионизационным. Энергия возбуждения одного из электронов в атоме бериллия с переходом из основного состояния ($1s^2 2s^2$) в состояние ($1s^2 2s 2p$) составляет 5,3 эв. Энергия возбуждения другого электрона $2s$ в состоянии $2p$ должна быть большей, так как этот электрон находится в поле не экранированного другим электроном заряда атомного остатка и поэтому больше связан с ядром, чем электрон в первом случае. Следовательно, энергия возбуждения атома бериллия до состояния ($1s^2 2p^2$) по крайней мере не меньше 10,6 эв, что превышает энергию ионизации атома бериллия, которая составляет 9,32 эв.

Другой подход позволяет более точно оценить величину энергии возбуждения состояния $Be(1s^2 2p^2)^1S$. Поскольку $2p$ -электроны расположены далеко от атомного остатка и их проникновением внутрь оболочки $1s^2$ можно пренебречь, то энергия связи этих электронов совпадает с энергией связи электронов в атоме He с подобной оболочкой ($2p^2$) 1S , которая равна [142] 16,12 эв. Это соответствует энергии возбуждения состояния ($1s^2 2p^2$) 1S , равной 11,4 эв. Таким образом, обе оценки показывают, что терм электронного состояния, которое при большом расстоянии между ядрами соответствует двум атомам в основном состоянии, при сближении атомов пересекается с границей непрерывного спектра.

Проследим за поведением термов квазимолекулы гелия, образуемой при сближении атомов, когда по одному электрону в каждом атоме находится в $1s$ -состоянии, а второй электрон одного из атомов находится в $2s$ -состоянии. Рассмотрим четное состояние квазимолекулы, в котором волновая функция электронов не меняет знака при отражении электронов относительно плоскости симметрии; эта плоскость перпендикулярна соединяющему ядра отрезку и делит его пополам. В данном состоянии квазимолекулы три электрона, два из которых соответствуют атому гелия в основном состоянии, а третий — $2s$ -электрону во втором атоме гелия, образуют конфигурацию $1\sigma_g^2 2\sigma_g$. Такая конфигурация электронов отвечает электронной оболочке иона бериллия в основном состоянии, который получается при совмещении ядер гелия.

Следовательно, если четвертый электрон поместить в возбужденном атоме гелия в любое состояние, при совмещении ядер мы получим возбужденный атом бериллия с невозбужденным атомным остатком. Это означает, что при сближении атомов гелия терм, соответствующий основному состоянию двух атомов гелия, пересекается с большим числом термов, которые соответствуют при значительных расстояниях между ядрами возбужденному

состоянию обоих атомов. В частности, основное состояние бериллия образуется при совмещении ядер у атомов гелия, которые находятся в метастабильном $(1s2s)^1S$ - или $(1s2s)^3S$ -состояниях.

Таким образом, мы получили, что при сближении атомов гелия терм квазимолекулы, соответствующий двум атомам гелия в основном состоянии, пересекается с границей непрерывного спектра и находящимся

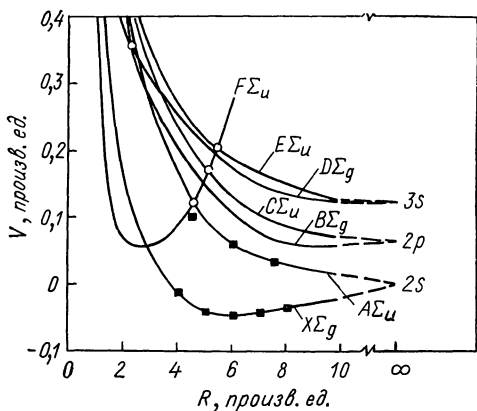


Рис. 1.11. Термы молекулярного иона лития Li_2^+ в зависимости от расстояния R между ядрами иона и атома лития [145].

вблизи нее большим числом термов, соответствующих при больших расстояниях между ядрами одному атому в основном и одному в автоионизационном состоянии.

Приведем пример другой системы, на которой можно проследить выход основного терма в непрерывный спектр. На рис. 1.11 приводятся термы системы Li_2^+ [145], полученные в результате расчетов [143, 144] и подтвержденные экспериментальными измерениями дифференциальных сечений рассеяния иона на атоме

лития. Как видно, оба терма, отвечающих основному состоянию иона и атома лития при бесконечном расстоянии между ядрами, пересекаются с термом $F\Sigma_u$, который при бесконечном расстоянии между ядрами переходит в автоионизационное состояние атома лития $Li(1s2s^2)$. Образование такой квазимолекулы в процессе столкновения частиц приводит в конечном счете к ионизации атома.

Как было указано, взаимодействие атомных частиц, приводящее к пересечению термов и выходу основного терма в непрерывный спектр, тем сильнее, чем большее число валентных электронов в этом участвует. Подобное заключение лишний раз подтверждается измерениями сечений процессов, происходящих при соударении атома и иона щелочного металла с атомами инертных газов [146—148]. В частности, согласно указанным измерениям, полные сечения образования медленных электронов при соударении атома щелочного металла с атомом инертного газа и иона щелочного металла с атомом инертного газа при одной и той же энергии столкновения близки. Это свидетельствует о слабой роли валентного электрона атома щелочного металла. Пересечение термов определяется взаимодействием

валентных электронов атома инертного газа с валентными электронами иона щелочного металла. Достаточное количество таких электронов приводит к сильному взаимодействию, связанному с пересечением оболочек валентных электронов. Поэтому процессы ионизации и неупругих переходов при соударении рассматриваемых атомных частиц определяются пересечением заполненных электронных оболочек.

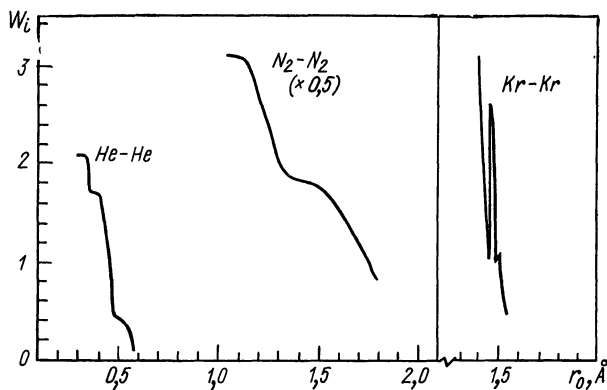


Рис. 1.12. Зависимость относительной вероятности ионизации W_i от наименьшего расстояния r_0 сближения ядер [149].

Следовательно, ионизация при столкновении атомных частиц связана с пересечением основного термина квазимолекулы с другими терминами и выходом его в непрерывный спектр. Если при соударении атомных частиц не достигаются расстояния между ядрами, при которых имеет место пересечение термов, то при таком соударении ионизация адиабатически маловероятна, т. е. практически равна нулю. Если же расстояние пересечения R_0 основного термина с границей непрерывного спектра достигается, то в течение времени, пока расстояние между ядрами меньше R_0 , квазимолекула находится в автоионизационном состоянии. Если за это время автоионизационное состояние успевает распасться, вероятность ионизации остается постоянной и при меньших прицельных параметрах соударения, пока не произойдет пересечения с границей непрерывного спектра, отвечающей освобождению двух электронов.

Рассматриваемый механизм ионизации приводит к тому, что вероятность ионизации как функция наименьшего расстояния сближения ядер может быть представлена в виде ступеньки или совокупности ступенок. На рис. 1.12 приводится экспериментально измеренная В. Б. Леонасом и А. В. Сермягиным [149] вероятность ионизации атомных частиц как функция наименьшего расстояния сближения в случае столкновения двух атомов.

В работе [149] было измерено дифференциальное сечение ионизации, а также дифференциальные сечения упругого рассеяния атома на атоме и иона на атоме, что позволило восстановить потенциал взаимодействия атомных частиц и найти связь вероятности ионизации с прицельным параметром соударения, а следовательно, и с наименьшим расстоянием сближения ядер. Измеренные зависимости графически можно представить одной ступенькой или совокупностью ступенек. Это означает, что вероятность ионизации равна нулю, если сталкивающиеся атомы не сближаются до определенных расстояний, которые соответствуют пересечению данного терма квазимолекулы, составленной из двух атомов в основном состоянии, с границей непрерывного спектра и группой термов, отвечающих одному из атомов в автоионизационном состоянии. Если такие расстояния между атомами достигаются, то переходы совершаются в узкой области расстояний между атомами, так что дальнейшее уменьшение наименьшего расстояния сближения не приведет к изменению вероятности ионизации (абсолютная величина последней зависит от энергии столкновения атомов). При этом вероятность ионизации не изменяется с уменьшением наименьшего расстояния сближения атомов, пока основной терм не пересечется с новой группой автоионизационных термов. Тогда на графике зависимости вероятности ионизации от наименьшего расстояния сближения появится новая ступенька.

Если автоионизационное состояние квазимолекулы, которое образуется при расстоянии между ядрами, меньшем R_0 , полностью распадается, то вероятность ионизации отлична от единицы. Поскольку основной терм квазимолекулы пересекает бесконечное число термов до выхода в непрерывный спектр, то до выхода основного терма в непрерывный спектр возможны переходы в другие состояния квазимолекулы, которые ограничивают ионизацию. Вероятность перехода в каждое из состояний мала, но таких состояний много, так что этот эффект изменяет вероятность ионизации.

§ 1.6. СПЕКТР ЭЛЕКТРОНОВ ИОНИЗАЦИИ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ АТОМОВ И ИОНОВ

Важную информацию о механизме ионизации сталкивающихся атомных частиц дает исследование спектра освобожденных электронов. Спектр электронов ионизации может быть двух видов в соответствии с двумя возможными механизмами ионизации, которые были рассмотрены ранее. Один из них связан с пересечением основного терма квазимолекулы с границей непрерывного спектра. В процессе соударения образуется автоионизационное состояние квазимолекулы, распад которого приводит к освобождению электронов. При этом механизме ионизации число электронов, вылетевших с данной энергией, монотонно убывает с увеличением энергии вылетевших электронов.

Другой механизм ионизации связан с пересечением основного термина квазимолекулы с терминами, которые отвечают автоионизационному состоянию одной из сталкивающихся частиц при бесконечном расстоянии между ядрами. Переход на этот терм соответствует возбуждению внутреннего электрона или возбуждению двух внешних электронов для одной из сталкивающихся частиц. Если бы разлет сталкивающихся атомов происходил быстро, то при данном механизме ионизации спектр вылетевших электронов состоял бы из ряда узких линий, отвечающих распаду автоионизационных состояний атомов. Однако поскольку такие состояния распадаются при конечном расстоянии между ядрами и взаимодействие между атомами заметно меняет как ширину автоионизационных уровней, так и энергию освобождающихся электронов, на кривой спектра электронов наблюдаются широкие линии. Эти линии могут включать в себя целую группу автоионизационных состояний.

Первый механизм ионизации приводит к появлению медленных электронов, причем число освободившихся электронов монотонно убывает с увеличением энергии электрона. В результате второго механизма ионизации образуются быстрые электроны, и кривая спектра электронов имеет резонансный характер. Оба типа спектров наблюдаются в измеряемых функциях распределения освободившихся электронов по энергиям, нахождению которых посвящено большое число экспериментальных работ [152—169]. Так, на рис. 1.13 представлен спектр электронов ионизации при соударении атома и иона криптона с атомом криптона для энергий соударения порядка килоэлектронвольта [154, 155]. На приведенных кривых имеются участки, отвечающие каждому из механизмов ионизации. На рис. 1.14 дается измеренный Мое и Петчем [153] спектр электронов, освобождающихся в результате столкновения атомов неона, аргона и криптона с ионом калия, обладающим энергией в несколько сот электронвольт. Спектры электронов состоят из совокупности широких резонансов. Резонансы можно идентифицировать, отнеся их к определенным автоионизационным уровням сталки-

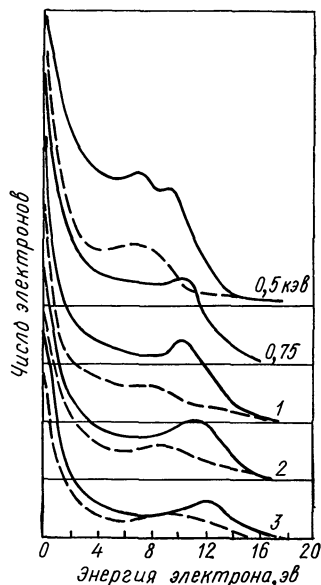


Рис. 1.13. Спектр электронов ионизации, освобождающихся при столкновении иона (сплошная кривая) и атома криптона (пунктирная кривая) с атомом криптона. На кривой указана энергия налетающей частицы в лабораторной системе координат.

вающихся частиц. Эти уровни уширены в результате взаимодействия частиц.

Рассмотрим последовательно каждый механизм ионизации и его влияние на спектр освобожденных электронов. В первом случае отрыв электронов связан с распадом автоионизационного состояния квазимолекулы, и если $\Gamma(R)$ — ширина этого уровня

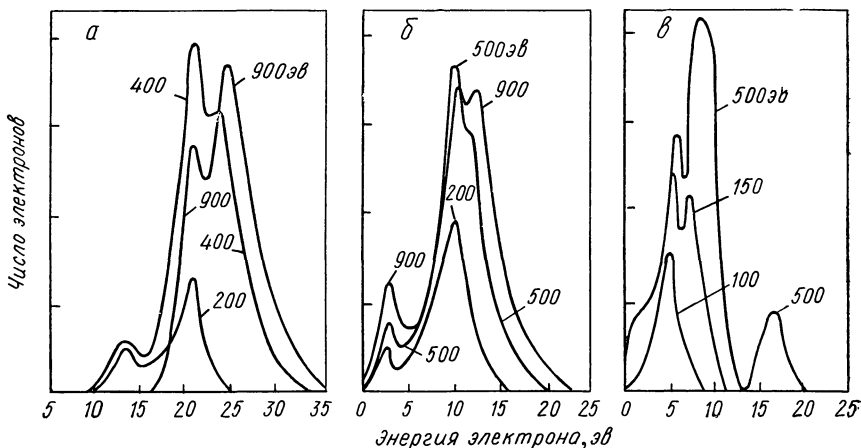


Рис. 1.14. Спектр электронов ионизации [153], освобождающихся при соударении иона калия с атомами неона (а), аргона (б) и криптона (в), при различных энергиях столкновения. На кривых указана энергия иона калия в лабораторной системе координат.

при расстоянии R между ядрами, то вероятность $W(t)$ распада квазимолекулы к моменту времени t дается уравнением

$$\frac{d(1-W)}{dt} = -\frac{\Gamma}{\hbar}(1-W).$$

Решение этого уравнения имеет вид $W = 1 - \exp\left(-\int_0^t \frac{\Gamma}{\hbar} dt'\right)$, где $t=0$ соответствует точке пересечения рассматриваемого термина с границей непрерывного спектра. Поскольку при заданном расстоянии R между ядрами освобождаются электроны со строго заданной энергией ϵ , равной превышению термина квазимолекулы над границей непрерывного спектра, то относительное число электронов, освобожденных с энергией в интервале от ϵ до $\epsilon + d\epsilon$, равно

$$\frac{dW}{d\epsilon} = \frac{\Gamma}{\hbar} \cdot \frac{dt}{d\epsilon} \exp\left(-\int_0^{\epsilon} \frac{\Gamma}{\hbar} \cdot \frac{dt'}{d\epsilon'} d\epsilon'\right). \quad (1.27)$$

Вероятность распада автоионизационного состояния молекулы в единицу времени, т. е. вероятность вылета электрона в единицу времени при заданном расстоянии между ядрами квазимолекулы, определяется формулой

$$\frac{\Gamma}{\hbar} = \frac{2\pi}{\hbar} \int |\langle \Psi | V | \psi_+ \psi_q \rangle|^2 \delta\left(\epsilon_a - \frac{\hbar^2 q^2}{2m}\right) dq. \quad (1.28)$$

Здесь Ψ — точная функция квазимолекулы при заданном расстоянии R между ядрами; ψ_+ , ψ_q — волновые функции молекулярного иона и электрона при этом же расстоянии между ядрами, причем волновая функция освобожденного электрона нормирована следующим образом:

$$\int \psi_q^*(\mathbf{r}) \psi_{q'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}');$$

\mathbf{q} — волновой вектор освобожденного электрона; V — оператор взаимодействия атомных частиц, приводящего к распаду автоионизационного состояния; ϵ_a — энергия возбуждения автоионизационного состояния квазимолекулы, отсчитанная от границы непрерывного спектра.

В случае однократной ионизации при малых энергиях вылетающего электрона волновая функция для медленного электрона в кулоновском поле при выбранном способе нормировки имеет вид $\psi_q \sim q^{-1/2}$. Используя это в формуле (1.28), находим, что ширина автоионизационного уровня квазимолекулы не зависит от энергии вылетевшего электрона при малых значениях этой энергии по сравнению с характерной атомной величиной. Тогда согласно формуле (1.27) для распределения вылетевших электронов по энергиям получаем

$$\frac{dW}{d\epsilon} = \frac{\Gamma}{\hbar v_R a} \exp(-\Gamma \Delta\tau).$$

Здесь $v_R = dR/dt$ — радиальная компонента скорости столкновения; $a = \left. \frac{dE}{dR} \right|_{R_0}$ — производная от разности термов основного состояния квазимолекулы и границы непрерывного спектра в точке выхода основного терма в непрерывный спектр; $\Delta\tau$ — промежуток времени от момента выхода основного терма в непрерывный спектр до момента вылета электрона; в течение указанного времени квазимолекула находится в автоионизационном состоянии. В случае закона свободного движения ядер $R^2 = \rho^2 + v^2 t^2$ и малых скоростей соударения, когда квазимолекула распадается вблизи точки пересечения термов, эта формула дает ($\Delta\tau = \Delta R/v_R$):

$$\frac{dW}{d\epsilon} = \frac{\Gamma}{\hbar v_R a} \exp\left(-\frac{\Gamma \epsilon}{\hbar a v_R}\right). \quad (1.29)$$

Экспоненциальная зависимость (1.29) числа вылетевших электронов от их энергии была получена впервые Ю. Н. Демковым и И. В. Комаровым [170].

Формула (1.29) дает для дифференциального сечения ионизации, приводящего к вылету электрона с энергией ϵ :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\epsilon} &= \int_0^{R_0} 2\pi\rho d\rho \frac{\Gamma}{\hbar\nu\sqrt{1-\frac{\rho^2}{R_0^2}}} \exp\left(-\frac{\Gamma\epsilon}{\hbar\nu\sqrt{1-\frac{\rho^2}{R_0^2}}}\right) = \\ &= 2\pi R_0^2\alpha \int_0^1 dx \exp\left(-\frac{\alpha\epsilon}{x}\right), \quad \alpha = \Gamma / \hbar\nu \frac{dE}{dR} \Big|_{R_0}. \end{aligned} \quad (1.30)$$

Здесь использован закон свободного движения ядер и учтено, что распад автоионизационного состояния происходит в окрестности точки пересечения термов. Как видно, средняя энергия освобождающихся при данном механизме ионизации электронов порядка $\hbar\nu \frac{dE}{dR} \Big|_{R_0} / \Gamma$, т. е. при медленных столкновениях освобождаются медленные электроны.

В случае многократной ионизации, когда при распаде автоионизационного уровня может вылетать несколько электронов, ширина автоионизационного уровня по отношению к такому распаду равна

$$\Gamma_n = 2\pi \int |\langle \Psi | V | \psi_{n+} \prod_i \Psi_{q_i} \rangle|^2 \delta\left(\epsilon_a - \sum_i \frac{\hbar^2 q_i^2}{2m}\right) \prod_{i=1}^n dq_i.$$

Здесь n — число освобождающихся электронов; q_i — волновой вектор соответствующего электрона; ψ_{n+} — волновая функция образующегося молекулярного иона; Ψ_{q_i} — волновая функция i -го освобожденного электрона. Поскольку $\Psi_{q_i} \sim q_i^{-1/2}$, то из написанной формулы следует [140]:

$$\Gamma_n \sim \epsilon_a^{n-1}. \quad (1.31)$$

Если возможна n -кратная ионизация при столкновении атомных частиц, имеем следующее уравнение баланса для вероятности $W_n(t)$ того, что к моменту времени t произошла n -кратная ионизация:

$$dW_n/dt = \Gamma_n(1 - W_1).$$

При этом мы считаем, что разрушение квазимолекулы происходит в основном в результате однократной ионизации ($W_n \ll W_1$), так как ширина автоионизационного уровня для однократной

ионизации значительно превышает ширину, отвечающую другим процессам ионизации.

Вылетающий при распаде автоионизационного уровня электрон уносит с собой всю энергию возбуждения автоионизационного состояния, так что ионизация прекращается. Используя ранее найденное выражение для вероятности W_1 вылета одного электрона, получим для вероятности n -кратной ионизации с освобождением n электронов, полная энергия которых равна ϵ [140]:

$$\frac{dW_n}{d\epsilon} d\epsilon \sim \epsilon^{n-1} \exp\left(-\frac{\Gamma\epsilon}{\hbar\nu a}\right) d\epsilon. \quad (1.32)$$

Другой механизм ионизации связан с переходом квазимолекулы в состояния, которые при разведении ядер переводят одну из сталкивающихся частиц в автоионизационное состояние. Например, при столкновении иона лития с атомом лития (см. рис. 1.11) переход системы в состояние $F\Sigma_u$ приводит к образованию автоионизационного состояния атома лития $\text{Li}(1s2s^2)$ после разлета частиц. Данный механизм ионизации происходит эффективно, если сталкивающиеся частицы обладают большим числом валентных электронов. Для его осуществления достаточно перевести на более возбужденные орбиты два валентных электрона.

Образующееся в процессе столкновения состояние квазимолекулы, которое при бесконечном удалении ядер переходит в автоионизационное состояние одного из атомов, является устойчивым состоянием в момент образования. В процессе удаления ядер соответствующий этому состоянию терм пересекает границу непрерывного спектра. Таким образом, квазимолекула оказывается в автоионизационном состоянии и может распасться еще до разлета ядер, что приведет к освобождению медленных электронов. Для выяснения вопроса, успеет ли произойти распад данного состояния до разлета ядер или же будет распадаться автоионизационное состояние атома, необходимо знать ширину уровня автоионизационного состояния квазимолекулы. Для изолированных атомов ширина автоионизационного уровня оказывается малой. Так, в случае атома гелия ширина автоионизационного уровня $(2s^2)^1S$ равна $0,2 \text{ эв}$ [171, 172], для уровня $(2s2p)^1P$ — $0,04 \text{ эв}$ [172], для других состояний она еще меньше.

Ширина автоионизационного уровня не содержит никаких буквенных малых множителей по сравнению с атомной величиной, т. е. ширина автоионизационного уровня в принципе должна быть порядка атомной величины. Малая ширина автоионизационных уровней атомов связана, видимо, со сферической симметрией системы, что приводит к слабой корреляции между электронами. В случае квазимолекулы эта симметрия пропадает, так что можно ожидать большую ширину автоионизационного состояния квазимолекулы, если расстояние между ее яд-

рами порядка атомных размеров. Например, расчеты, выполненные Л. М. Кишиневским и Э. С. Парилисом для автоионизационных состояний молекулярных ионов [173—175], приводят к значениям ширины этих уровней, более чем на порядок превышающим ширину автоионизационных уровней атомов.

Спектр электронов, освобождающихся при данном механизме ионизации, состоит из ряда резонансов, соответствующих распаду автоионизационных состояний атомов. Поэтому исследование спектра освободившихся электронов при столкновении атомов может иметь самостоятельное значение как способ изучения автоионизационных состояний. С этой целью М. Радд [156, 157] исследовал спектр электронов ионизации гелия в результате бомбардировки его протонами и ионами H_2^+ с энергией 75 кэв. Некоторые автоионизационные состояния гелия, найденные по резонансам в спектре вылетевших электронов и соответствующие состояниям $(2sns)^1S$ и $(2snp)^3P$, представлены в табл. 1.9. Кроме того, описанным способом были обнаружены

Таблица 1.9

Энергия возбуждения автоионизационных состояний гелия, обнаруженных по спектру электронов ионизации атомов гелия при бомбардировке их протонами и ионами молекулы водорода

Главное квантовое число состояния n		2	3	4	5
Энергия возбуждения, эв	Состояние $(2sns)^1S$	57,82	62,95	64,22	64,17
	Состояние $(2snp)^3P$	58,34	63,08	64,22	64,71

автоионизационные состояния гелия $(2p^2)^1S$ с энергией возбуждения 62,15 эв, $(sp)^1P$ с энергией 63,65 эв и $(sp)^1P$ с энергией 62,78 эв, которые ранее были получены другими способами. Исследование Раддом и др. [157, 158] спектра распада автоионизационных состояний при столкновении иона и атома аргона с энергиями 50—150 кэв дало возможность обнаружить целый ряд автоионизационных состояний аргона, связанных с возбуждением s -электронов внешней M -оболочки атомов аргона. Энергии возбуждения этих автоионизационных состояний составляют приблизительно 21,8; 25,3; 25,8; 26,6; 27,6; 28,7; 29,3; 30,3; 31,2 эв. Энергия электронов, освобождающихся при распаде указанных автоионизационных состояний, получается из приведенных величин в результате вычитания потенциала ионизации атома аргона (15,7 эв). Второй и третий резонансы в спектре электронов ионизации при соударении иона калия и атома аргона (см. рис. 1.13) могут быть объяснены как результат возбуждения автоионизационных уровней атома аргона.

Если автоионизационное состояние атома образуется при возбуждении ионом, то наблюдаемые резонансы в спектре вылетевших электронов будут сдвинуты и уширены по сравнению со спектром электронов при распаде автоионизационного состояния, образованного другим способом (электронным ударом или при поглощении фотонов). В рассматриваемом случае атом распадается в основном при большом расстоянии от иона, но в автоионизационном состоянии имеет место слабое поляризационное взаимодействие иона с атомом, а в конечном состоянии — сильное кулоновское взаимодействие образовавшегося иона с ионом. Поэтому если распад автоионизационного состояния атома происходит при расстоянии R между ядрами, то энергия вылетевшего электрона на e^2/R меньше, чем при распаде изолированного атома, находящегося в автоионизационном состоянии. В основном распад совершается при расстоянии между ядрами r_0 , на которое они удаляются за время жизни $\tau_0 \sim \hbar \nu / \Gamma$, где Γ — ширина изолированного автоионизационного состояния. Предполагается, что время жизни автоионизационного состояния при рассматриваемых больших расстояниях между ядрами совпадает со временем жизни изолированного атома.

Отсюда следует, что ширина резонанса в спектре вылетевших электронов, который определяется распадом автоионизационного состояния атома, оказывается порядка $e^2/r_0 \sim \Gamma e^2 / \hbar \nu$. Уменьшение энергии вылетевших электронов оказывается порядка $(\Gamma e^2 / \hbar \nu) \ln(\hbar \nu / \Gamma a)$, где a — величина порядка размера атома. Такой механизм уширения и сдвига резонансов в спектре электронов, освобождающихся при столкновении атомных частиц, проявляется при малых скоростях столкновения. При больших скоростях столкновения атомных частиц размытие и сдвиг резонансов в спектре электронов обусловлены движением ядер в момент отрыва электрона [176]. Последним механизмом, например, объясняется [176] характер резонансов в спектре электронов, который наблюдался в эксперименте Баркера и Берри [159] при исследовании ионизации в результате соударения иона гелия с атомами гелия и неона при энергиях соударения 1—4 кэВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
2. Давыдов А. С. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
3. Мотт Н., Мессис Г. Теория атомных столкновений. М., «Мир», 1969.
4. Друкарев Г. Ф. Теория столкновений электронов с атомами. М., Физматгиз, 1963.
5. Massey H. S., Mohr C. B. Proc. Roy. Soc., 1933, v. A140, p. 613.
6. Бете Г. Квантовая механика простейших систем. Л.—М., ОНТИ, 1935.
7. Seaton M. J. Phys. Rev., 1959, v. 113, p. 814.
8. Fite W. L., Brackman R. T. Phys. Rev., 1959, v. 113, p. 815.
9. Smith P. T. Phys. Rev., 1930, v. 35, p. 1293.
10. Tate J. P., Smith P. T. Phys. Rev., 1932, v. 39, p. 270.

11. Bleakney W. Phys. Rev., 1929, v. 34, p. 157; 1930, v. 35, p. 139; 1930, v. 35, p. 1180, 1930, v. 36, p. 1303; 1932, v. 40, p. 496.
12. Harrison H. Thesis, Cath. Univ. Press, Washington, 1956.
13. Tozer B. A., Craggs J. D. J. Electr. Contr., 1960, v. 8, p. 103.
14. Lampe F. W., Franklin J. L., Field F. H. J. Amer. Chem. Soc., 1957, v. 79, p. 6129.
15. Hooper J. P. e. a. Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 2000.
16. Peterson W. K., Beatty E. C., Opal C. B. Phys. Rev., 1972, v. 5A, p. 712.
17. Очкур В. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 47, с. 1746.
18. Oppenheimer J. Phys. Rev., 1928, v. 32, p. 361.
19. Kingston A. E. Proc. Phys. Soc., 1965, v. 86, p. 467.
20. Schram B. L. e. a. Physica, 1965, v. 31, p. 94.
21. Wannier G. H. Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 1180.
22. Geltman S. Phys. Rev., 1956, v. 102, p. 171.
23. Rudge M. R. H., Seaton M. J. Proc. Phys. Soc., 1964, v. 83, p. 680.
24. Wannier G. H. Phys. Rev., 1953, v. 90, p. 817.
25. Vinkalns I., Gailitis M. Proc. of 5-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Leningrad, «Наука», 1967, p. 648.
26. Винкалнс И., Гайлитис М. В сб. статей. Рига, «Зинатне», 1969.
27. Петеркоп Р. К., Цукерман П. Б. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1970, т. 58, с. 699.
28. Peterkop R. K. J. Phys., 1971, v. B4, p. 513.
29. Rudd M. E., Sauteter C. A., Bailey C. L. Phys. Rev., 1966, v. 151, p. 20.
30. McCowan J. W., Clarke E. M. Phys. Rev., 1968, v. 167, p. 43.
31. Brion C. E., Thomas G. E. Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 241.
32. Vriens L., Bensen T. F. M., Smith J. A. Physica, 1968, v. 40, p. 229.
33. Marchand P., Paquet C., Marmet P. Phys. Rev., 1969, v. 180, p. 123.
34. Fox R. E., Hickam W. M., Kjeldaa T. Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 555.
35. Dibeler V. H., Reese R. M. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 282.
36. Morrison J. D., Nicholson A. J. C. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1320.
37. Dorman F. H., Morrison J. D., Nicholson A. J. C. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1335.
38. Kraus M., Reese R. M., Dibeler V. H. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1959, v. A63, p. 201.
39. Dolder K. T., Harrison M. F. A., Thonemann P. C. Proc. Roy. Soc., 1961, v. 264, p. 367.
40. Dolder K. H., Harrison M. F. A., Thonemann P. C. Proc. Roy. Soc., 1963, v. 274, p. 546.
41. Harrison M. F. A., Dolder K. T., Thonemann P. C. Proc. Phys. Soc., 1963, v. 82, p. 368.
42. McGowan J. W., Kerwin L. Canad. J. Phys., 1963, v. 41, p. 1535.
43. Grujić P. A. J. Phys., 1972, v. 5B, p. L137.
44. Nygaard K. I., Hahn G. B. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 3494.
45. Lossing F. P. e. a. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 5431.
46. Nottingham W. B. Adv. Energy Convers., 1963, v. 3, p. 245.
47. Корчевой Ю. П., Пржонский А. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1966, т. 51, с. 1617.
48. Neil H., Scott B. Phys. Rev., 1966, v. 145, p. 279.
49. Nygaard K. J. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 1995.
50. Запесочный И. П., Алексахин И. С. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1968, т. 55, с. 76.
51. Nygaard K. J., Hahn Y. B. Proc. of 7-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis., Amsterdam, 1971, p. 896.
52. Девятов А. М., Соловьев Т. Н., Волкова Л. М. Proc. of 10-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases, Oxford, 1971, p. 31.
53. Tisone G. C., Branscomb L. M. Phys. Rev. Lett., 1966, v. 17, p. 236; Phys. Rev., 1968, v. 170, p. 169.
54. Thomson J. Philos. Mag., 1912, v. 23, p. 449.
55. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М., Физматгиз, 1958. с. 72.
56. Thomas L. Proc. Cambridge Philos. Soc., 1927, v. 28, p. 713.

57. Webster D., Hansen W., Duveneck F. Phys. Rev., 1933, v. 43, p. 833.
58. Gerjuoy E. Phys. Rev., 1966, v. 148, p. 54.
59. Bethe H. Ann. phys., 1930, v. 4, p. 325.
60. Gryzinski M. Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 374.
61. Gryzinski M. Phys. Rev., 1965, v. 138A, p. 322, 326.
62. Drawin H. W. Z. Phys., 1961, Bd. 164, S. 513.
63. Prasad S., Prasad K. Proc. Phys. Soc., 1963, v. 82, p. 655.
64. Очкур В. И., Петрунькин А. «Оптика и спектроскопия», 1963, т. 14, с. 457.
65. Vriens L. Phys. Lett., 1964, v. 8, p. 260; v. 9, p. 295; v. 10, p. 170.
66. Stabler R. Phys. Rev., 1964, v. 133A, p. 1268.
67. Kingston A. E. Phys. Rev., 1964, v. 135A, p. 1537.
68. Kingston A. E. Proc. Phys. Soc., 1966, v. 87, p. 193.
69. Garcia J. D. Phys. Rev., 1967, v. 177, p. 223.
70. Garcia J. D., Gerjuoy E. Proc. of 5-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Leningrad, «Наука», 1967, p. 655.
71. Abrines R., Percival I. C., Valentine N. A. Proc. Phys. Soc., 1966, v. 89, p. 515.
72. Братцев В. Ф., Очкур В. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1967, т. 52, с. 955.
73. Prasad S. S. Proc. Phys. Soc., 1967, v. 92, p. 871.
74. McFahrland R. H. Phys. Rev., 1967, v. 159, p. 20.
75. Kingston A. E. J. Phys., 1968, v. B1, p. 559.
76. Rudge M. R. H. Rev. Mod. Phys., 1968, v. 40, p. 564.
77. Thomas B. K., Garcia J. D. Phys. Rev., 1969, v. 179, p. 94.
78. Mathur K. C., Tripathi A. N., Joshi S. K. Phys. Rev., 1969, v. 184, p. 242.
79. Tripathi A. N., Mathur K. S., Joshi S. K. J. Phys., 1969, v. B2, p. 155.
80. Fite W. L., Brackman R. T. Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 1141.
81. Rapp D., Englander-Golden P. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2462.
82. Boyd R. L. F., Green G. W. Proc. Phys. Soc., 1958, v. 71, p. 351.
83. McFahrland R. H., Kinney J. D. Phys. Rev., 1965, v. 137A, p. 1058.
84. Dolder K., Harrison M. F. A., Thonemann P. C. Proc. Roy. Soc., 1961, v. 264, p. 367.
85. Ljneberger W. C., Hooper J. W., McDaniel E. W. Phys. Rev., 1966, v. 141, p. 151.
86. Wareing J. B., Dolder K. T. Proc. Phys. Soc., 1967, v. 91, p. 887.
87. Peart B., Dolder K. T. J. Phys., 1968, v. B1, p. 872.
88. Vriens L., Bonsen T. F. M., Smith J. A. Physica, 1968, v. 40, p. 229.
89. Long D. R., Geballe R. Phys. Rev., 1970, v. A1, p. 260.
90. Brink G. O. Phys. Rev., 1964, v. 134A, p. 345.
91. Okuno Y. J. Phys. Soc. Japan, 1971, v. 31, p. 1189.
92. Danke D. F., Harrison M. F. A., Rundel R. D. Proc. Roy. Soc., 1967, v. A299, p. 525.
93. Хастед Дж. Физика атомных столкновений. Пер. с англ. М., «Мир», 1965.
94. Очкур В. И., Раховский В. И., Степанов А. М. Возбуждение и ионизация электронным ударом. М., «Наука», 1973.
95. Asundi R. K., Kurepa M. V. J. Electr. Contr., 1963, v. 15, p. 41.
96. Rapp D., Englander-Golden P. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1464.
97. Tate J., Smith P. T. Phys. Rev., 1934, v. 46, p. 773.
98. Bleakney W., Smith P. T. Phys. Rev., 1936, v. 49, p. 402.
99. Tate J. P., Palmer. Phys. Rev., 1932, v. 40, p. 731.
100. Tate J. P., Smith P. T., Vaughan A. L. Phys. Rev., 1935, v. 48, p. 525.
101. Funk I. Ann. phys., 1930, v. 4, p. 149.
102. Kaneko Y. J. Phys. Soc. Japan, 1961, v. 16, p. 2288.
103. Brink G. O. Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 1204.
104. Schram B. L., Boerboom A. J. H., Kistemaker J. Physica, 1966, v. 32, p. 125.
105. Adamczyk B. e. a. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4640.
106. Theard L. P., Hildebrand D. L. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 3416.
107. Chupka W. A., Berkowitz J., Giese C. F. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 827.
108. Verhaegen G., Drowart J. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 1367.

109. Searcy A. W., Williams W. S., Schissel P. O. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 957.
110. Smith A. C. H. e. a. Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 1647.
111. Rothe E. W. e. a. Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 582.
112. Goldfinger P., Jeunehomme M. Trans. Faraday Soc., 1963, v. 59, p. 2851.
113. Cater D., Rauch E. G., Thorm R. J. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 619.
114. Вайнштейн Л. А. и др. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1971, т. 51, с. 511.
115. Ackerman M. e. a. J. Chem. Phys. 1962, v. 36, p. 1560.
116. Ackerman M. e. a. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1557.
117. Ackerman M., Stafford F. E., Drowart J. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1784.
118. Павлов С. И., Раховский В. И., Федорова Г. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1967, т. 52, с. 21.
119. Cooper J. L., Pressley G. A., Stafford F. E. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 3946.
120. Pottie R. T. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 916.
121. Colin R. Ind. chim. belge., 1961, v. 26, p. 51.
122. De Maria G. e. a. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 1373.
123. Crawford C. K., Wang K. I. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 4667.
124. Feeney R. K., Hooper J. W., Elford M. T. Phys. Rev., 1972, v. 6A, p. 1469.
125. Peart B., Walton D. S., Dolder K. T. J. Phys., 1969, v. B2, p. 1347.
126. Aitken K. L., Harrison M. F. A., Rundel R. D. J. Phys., 1971, v. 4B, p. 1189.
127. Harrison M. F. A., Dolder K. T., Thonemann P. C. Proc. Phys. Soc., 1963, v. 82, p. 368.
128. Aitken K. L., Harrison M. F. A. J. Phys., 1971, v. 4B, p. 1176.
129. Hooper J. W., Lineberger W. C., Bacon F. M. Phys. Rev., 1966, v. 141, p. 165.
130. Peart B., Dolder K. T. J. Phys., 1968, v. B1, p. 240.
131. Martin S. O., Peart B., Dolder K. T. J. Phys., 1968, v. B2, p. 537.
132. Peart B., Martin S. O., Dolder K. T. J. Phys., 1969, v. B2, p. 1176.
133. Куприянов С. Е., Латыпов З. З. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1963, т. 45, с. 816.
134. Hasted J. B., Awad G. L. J. Phys., 1972, v. B5, p. 1719.
135. Kelly A. J. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 1723, 1733.
136. McLaren T. J., Hobson R. M. Phys. Fluids, 1968, v. 11, p. 2162.
137. Hobson R. M. In: Physics of Ionized Gases, Belgrade, 1969, p. 75.
138. Merilo M., Morgan E. J. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 2192.
139. Lichten W. Phys. Rev., 1963, v. 131, p. 229.
140. Смирнов Б. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1967, т. 53, с. 1400.
141. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
142. Пропин Р. Х. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 308.
143. Fischer C. R., Kemmey P. J. Phys. Rev., 1969, v. 186, p. 272.
144. Peek J. M. e. a. Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 1419.
145. Aberth W. e. a. Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 345.
146. Кикиани Б. И. и др. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1965, т. 49, с. 379.
147. Флакс И. П., Кикиани Б. И., Огурцов Г. И. «Ж. техн. физ.», 1965, т. 35, с. 2076.
148. Огурцов Г. И., Кикиани Б. И., Флакс И. П. «Ж. техн. физ.», 1966, т. 36, с. 491.
149. Леонас В. Б., Сермягин А. В. «Ж. техн. физ.», 1967, т. 37, с. 1547.
150. Peart B., Walton D. S., Dolder K. T. J. Phys., 1970, v. B3, p. 1346.
151. Walton D. S., Peart B., Dolder K. T. J. Phys., 1970, v. B3, p. L148.
152. Blauth E. Z. Phys., 1957, Bd. 147, S. 228.
153. Moe D. E., Petsch O. H. Phys. Rev., 1958, v. 110, p. 1358.
154. Berry H. W. Phys. Rev., 1961, v. 121, p. 1714.
155. Berry H. W. Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 1634.
156. Rudd M. E. Phys. Rev. Lett., 1964, v. 13, p. 503.
157. Rudd M. E. Phys. Rev. Lett., 1965, v. 15, p. 580.
158. Rudd M. E., Jorgensen T., Volz D. J. Phys. Rev. Lett., 1966, v. 16, p. 929.

159. Barker R. B., Berry H. W. Phys. Rev., 1966, v. 151, p. 14.
160. Rudd M. E., Jorgensen T., Volz D. Phys. Rev., 1966, v. 151, p. 28.
161. Огурцов Г. Н. и др. «Письма ЖЭТФ», 1968, т. 8, с. 541.
162. Огурцов Г. Н., Флакс И. П., Авакян С. В. «Ж. техн. физ.», 1969, т. 39, с. 1293.
163. Огурцов Г. Н., Флакс И. П., Авакян С. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1969, т. 57, с. 27.
164. Огурцов Г. Н., Флакс И. П., Авакян С. В. «Ж. техн. физ.», 1970, т. 40, с. 1133.
165. Gerber G., Morgenstern R., Niehaus A. Phys. Rev. Lett., 1969, v. 23, p. 511.
166. Nicolai R. Z. Phys., 1969, Bd. 228, S. 16.
167. Огурцов В. И. Диссертация, Ленинград, 1970.
168. Peterson W. K., Beatty E. S., Oral C. V. Phys. Rev., 1972, v. 5A, p. 712.
169. Grissom J. T., Compton R. N., Garrett W. R. Phys. Rev., 1972, v. 6A, p. 977.
170. Демков Ю. Н., Комаров И. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1966, т. 50, с. 286.
171. Проппин Р. Х. «Оптика и спектроскопия», 1961, т. 10, с. 308.
172. Burke P. G., McVicar D. D., Smith K. Proc. Phys. Soc., 1964, v. 84, p. 749.
173. Кишиневский Л. М., Парилис Э. С. «Ж. техн. физ.», 1968, т. 38, с. 760.
174. Кишиневский Л. М., Парилис Э. С. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1968, т. 55, с. 2032.
175. Парилис Э. С. Эффект Оже. Ташкент, ФАН, 1969.
176. Гордеев Ю. С., Огурцов Г. Н. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1971, т. 60, с. 2051.
177. Walton D. S., Peart B., Dolder K. T. J. Phys., 1971, v. B4, p. 1343.

§ 2.1. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ ЭЛЕКТРОНА В ОТРИЦАТЕЛЬНОМ ИОНЕ

Отрицательные ионы играют важную роль в процессах, происходящих в низкотемпературной плазме. Если температура плазмы достаточно мала, так что присутствие отрицательного иона в ней термодинамически более выгодно, нежели электрона, отрицательный заряд в такой плазме связан с отрицательным ионом. Поэтому различные явления, происходящие в низкотемпературной плазме, такие, например, как рекомбинация положительного и отрицательного зарядов, и многие химические реакции определяются свойствами отрицательного иона. Отрицательные ионы представляют интерес для физики газового разряда и физики верхних слоев атмосферы.

Если температура плазмы достаточно велика, так что отрицательный заряд плазмы связан с электронами, отрицательные ионы могут образовываться в результате фотоприлипания электрона к атому или молекуле. Это существенно отражается на характере выходящего из плазмы излучения. Так, излучение с поверхности Солнца связано с радиационным захватом электрона атомом водорода.

Наиболее важной характеристикой отрицательного иона является энергия связи электрона в нем. Определению этой величины посвящены обзоры [1—7], один из которых [7] принят здесь за основу.

Методы фотоотрыва электрона и поверхностной ионизации. Наиболее точным методом определения энергии сродства атомов к электрону является нахождение ее по спектру поглощения отрицательных ионов. Минимальная энергия фотона, при которой еще возможен фотораспад отрицательного иона, соответствует энергии связи электрона в отрицательном ионе. В работе Берри и Раймона [8] энергия сродства атома галогенов была определена по спектру поглощения отрицательных ионов, образующихся в парах щелочногалогенидных солей за фронтом ударной волны. Эксперименты, проведенные в серии работ Бранскамба и сотр. [9—12], различались способом получения отрицательных ионов. Измерения проводили в пучке отрицательных ионов. Моррисон и др. [13] исследовали фотоионизацию молекул Br_2 и I_2 вблизи порога, когда происходит распад молекулы

на положительный и отрицательный ионы, а Мьер и Самсон [14] провели подобные измерения для молекулы иода. Энергия сродства восстанавливается по порогу ионизации. Подобные измерения для кислорода были выполнены Элдером и др. [15]. Вайснер и Армстронг [16] нашли энергию сродства к атому водорода, сравнивая полученную экспериментально зависимость сечения фотоотрыва от энергии [17] с теоретической. Результаты перечисленных работ, а также данные других работ, в которых энергия сродства атома к электрону была восстановлена по порогу фотораспада отрицательного иона, приведены в табл. 2.1. В эту таблицу не включены данные работ [254, 255].

Таблица 2.1

Энергии связи электрона в отрицательных ионах, найденные методом фотораспада ионов

Отрицательный ион	Энергия связи электрона, эв	Литература	Отрицательный ион	Энергия связи электрона, эв	Литература
H ⁻ (1S)	0,77 ± 0,02 0,776 ± 0,02	[16] [20]	Cl ⁻ (1S)	3,613 ± 0,003	[8]
He ⁻ (4P)	0,08 ± 0,002	[18]			
C ⁻ (4S)	1,25 ± 0,03	[11]	Br ⁻ (1S)	3,363 ± 0,003	[8]
C ⁻ (2D)	< 0,05	[20]			
O ⁻ (2P)	1,465 ± 0,005 1,461	[9] [15]			
F ⁻ (1S)	3,448 ± 0,005	[8]	I ⁻ (1S)	3,063 ± 0,003 3,076 ± 0,005 3,13 ± 0,12 3,073 ± 0,014	[8] [12] [13] [14]
S ⁻ (2P)	2,07 ± 0,07	[10]			
Si ⁻ (2D)	0,56	[21]			

Порог фотораспада отрицательного иона зависит от состояния атома, образующегося в результате этого процесса. В табл. 2.2 представлены положения порогов фотораспада отрицательных ионов галогенов [19], приводящих к образованию атомов в ${}^2P_{3/2}$ - и ${}^2P_{1/2}$ -состояниях. Как видно, пороги отстоят на величину тонкого расщепления уровней в атоме галогена.

Отметим, что приведенная в табл. 2.1 энергия связи электрона в атоме фтора неправильно идентифицировалась [8] как порог фотораспада F с образованием атома в состоянии ${}^2P_{1/2}$.

Пороги фоторазрушения отрицательных ионов галогенов

Ион	1-й порог, эв	2-й порог, эв	Погрешность, эв
F ⁻	3,400	3,448	±0,002
Cl ⁻	3,616	3,727	±0,003
Br ⁻	3,366	3,825	±0,002

Другой надежный экспериментальный метод определения энергии связи электрона в отрицательном ионе основан на поверхностной ионизации атомов. Для газа, находящегося в термодинамическом равновесии около нагретой поверхности, устанавливается определенное соотношение между числом электронов, атомов, положительных и отрицательных ионов, образующихся в результате испарения с поверхности. Отношение между их токами не зависит от работы выхода поверхности.

Первоначальное определение энергии сродства атома к электрону на основе поверхностной ионизации было связано с измерением отношения тока термоэлектронов к току отрицательных ионов в приборе типа магнетрона [22—26]. Такое определение недостаточно точно [27—28], так как средняя характеристика поверхности — работа выхода — зависит от знака заряда ионов. Однако при получении соотношения между энергией связи электрона в атоме и отрицательном ионе этим пренебрегают.

Наиболее надежный способ определения энергии сродства атома к электрону методом поверхностной ионизации основан на измерении отношения токов отрицательных ионов двух различных элементов [29—31]. Если на нагретую до температуры T поверхность поступают одновременно потоки n_1 и n_2 атомов, то отношение токов их отрицательных ионов определяется соотношением

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1 g_1}{n_2 g_2} \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T}\right); \quad \varphi - \varepsilon_{1,2} \gg T,$$

где g_1, g_2 — отношения статистических весов ионного и атомного состояний; $\varepsilon_{1,2}$ — энергия сродства соответствующего атома к электрону; φ — работа выхода поверхности; температура T берется в единицах энергии. Этот способ позволяет определить разность энергий сродства двух атомов к электрону.

В табл. 2.3 приводится сравнение разности энергий сродства к электрону для атомов галогенов, полученных этим методом [29] и по спектру поглощения отрицательных ионов [8, 19]. Хорошее совпадение результатов демонстрирует надежность метода.

Сравнение энергий сродства атомов к электрону, полученных методом поверхностной ионизации и по спектру поглощения отрицательных ионов

Пара	Разность энергий сродства, <i>эв</i>		Пара	Разность энергий сродства, <i>эв</i>	
	[8, 19]	[29]		[8, 19]	[29]
$\varepsilon(\text{Cl}) - \varepsilon(\text{F})$	$0,216 \pm 0,005$	$0,20 \pm 0,03$	$\varepsilon(\text{Cl}) - \varepsilon(\text{Br})$	$0,250 \pm 0,006$	$0,25 \pm 0,06$
$\varepsilon(\text{F}) - \varepsilon(\text{Br})$	$0,034 \pm 0,004$	$0,02 \pm 0,02$	$\varepsilon(\text{Cl}) - \varepsilon(\text{I})$	$0,550 \pm 0,006$	$0,53 \pm 0,03$
$\varepsilon(\text{F}) - \varepsilon(\text{I})$	$0,337 \pm 0,007$	$0,29 \pm 0,04$	$\varepsilon(\text{Br}) - \varepsilon(\text{I})$	$0,300 \pm 0,006$	$0,27 \pm 0,02$

В табл. 2.4 представлены результаты измерений энергий сродства атомов к электрону, выполненных методом поверхностной ионизации [22—29, 32—36], который позволяет надежно определить энергию связи электрона в отрицательном ионе, если она не мала (≥ 1 эв). Кроме того, в этой таблице представлены значения энергии связи электрона в отрицательном ионе [30, 31], полученные из расчетов по энергии решетки.

Расчет энергии сродства атомов к электрону. Энергия связи электрона в отрицательном ионе может быть рассчитана вариационным методом, подобно тому как это делается при нахождении потенциала ионизации атома. Вариационным методом с высокой точностью была найдена энергия связи электрона в отрицательном ионе водорода, которая равна 0,75416 эв.

Харт и Герцберг [39] использовали пробную волновую функцию с 20 варьируемыми параметрами, Хилераас и Мидтал [40] — с 24, Пекерис [41, 42] — с 161 и 444. Холиен и Мидтал [43], используя пробную функцию с четырьмя варьируемыми параметрами, вычислили вариационным методом энергию связи электрона в отрицательном ионе гелия, находящемся в состоянии $(1s2s2p)^4P$. Найденное ими значение равно 0,075 эв. Рассчитанная энергия фотона для перехода $(2s2p^2)^4P \rightarrow (1s2s2p)^4P$ лишь на 0,2% (0,083 эв) отличается от наблюдаемой. Дальнейшие расчеты этих авторов [44, 45, 66] для отрицательного иона гелия с использованием 15 варьируемых параметров привели к значению энергии связи электрона в отрицательном ионе гелия, лежащему в пределах $0,067 \div 0,1$ эв. Точность расчета сравнима с этой величиной. Вайс [46] использовал вариационный метод для определения энергии сродства атома лития к электрону и нашел, что она больше 0,48 эв и, вероятнее всего, равна 0,62 эв.

Следует отметить, что точность вариационного метода очень медленно увеличивается с ростом числа варьируемых параметров и пробной функции, причем чем меньше энергия связи электрона, тем большая точность пробной волновой функции необходима для ее надежного определения. По этой причине непосредственное использование вариационного метода для нахож-

Энергии связи электрона в отрицательных ионах, полученные методом поверхностной ионизации

Отрицательный ион	Энергия связи электрона, эв	Метод определения (измеряемое отношение токов I)	Литература
H ⁻ (1S)	0,8 ± 0,1	I_{H^-} / I_{H^+}	[28]
Li ⁻ (1S)	0,65 < ϵ < 1,05	I_{Li^-} / I_{Li^+}	[34]
F ⁻ (1S)	3,39	I_{F^-} / I_{Br^-} , если $\epsilon_{Br^-} = 3,37$ эв	[29]
	3,56 ± 0,10	I_{F^-} / I_{F^+}	[27]
	3,48 ± 0,17	$I_{F^-} / I_{эл}$	[22—26]
	3,48 ± 0,04	Расчет по энергии решетки	[30, 31]
S ⁻ (2P)	2,14 ± 0,05	I_{S^-} / I_{Br^-} , если $\epsilon_{Br^-} = 3,37$ эв	[32]
Cl ⁻ (1S)	3,62	I_{Cl^-} / I_{Br^-} , если $\epsilon_{Br^-} = 3,37$ эв	[29]
	3,75 ± 0,09	I_{Cl^-} / I_{F^-}	[27]
	3,62 ± 0,04	$I_{Cl^-} / I_{эл}$	[22—26]
	3,68 ± 0,04	Расчет по энергии решетки	[30, 31]
Cu ⁻ (1S)	1,5 ± 0,5	I_{Cu^-} / I_{I^-} , $\epsilon_{I^-} = 3,08$ эв (принимается)	[33]
	1,78 ± 0,16	$I_{Cu^-} - I_{Ag^+} / I_{Cu^+} + I_{Ag^-}$	[35]
As ⁻	≈ 2	Оценка	[29]
Se ⁻	~ 2	То же	[29]
Br ⁻ (1S)	3,50 ± 0,07	I_{Br^-} / I_{F^-}	[27]
	3,49 ± 0,02	$I_{Br^-} / I_{эл}$	[22—25]
	3,40 ± 0,04	Расчет по энергии решетки	[30, 31]
Ag ⁻ (1S)	2,0 ± 0,2	I_{Ag^-} / I_{I^-} , если $\epsilon_{I^-} = 3,08$ эв	[33]
	1,90 ± 0,15	I_{Ag^-} / I_{Ag^+}	[36]
Sn ⁻	1,76 ± 0,16	$I_{Sn^-} - I_{Ag^+} / I_{Sn^+} + I_{Ag^-}$	[35]
Sb ⁻	1,50 ± 0,17	$I_{Sb^-} - I_{Ag^+} / I_{Sb^+} + I_{Ag^-}$	[36]
Pb ⁻	1,65 ± 0,17	$I_{Pb^-} - I_{Ag^+} / I_{Pb^+} + I_{Ag^-}$	[35]
	≈ 2	Оценка	[29]
Te ⁻	~ 2	То же	[29]
I ⁻ (1S)	3,10	I_{I^-} / I_{Br^-} , если $\epsilon_{Br^-} = 3,37$ эв	[29]
	3,17 ± 0,08	I_{I^-} / I_{F^-}	[34]
	3,13 ± 0,07	$I_{I^-} / I_{эл}$	[22—26]
	3,14 ± 0,04	Расчет по энергии решетки	[30, 31]
Au ⁻ (1S)	2,8 ± 0,1	I_{Au^-} / I_{I^-} , если $\epsilon_{I^-} = 3,08$ эв	[33]
Bi ⁻	1,76 ± 0,16	$I_{Bi^-} - I_{Ag^+} / I_{Bi^+} + I_{Ag^-}$	[36]

дения энергии сродства к электрону многоэлектронных атомов весьма сложно.

При вычислении энергии связи электрона в отрицательных ионах, содержащих много электронов, используются разумные упрощения вариационного метода. Поскольку такие упрощения необоснованны, это отражается на надежности полученного результата. Вариационный метод в приближении Хартри —

Фока был применен Клементи и др. [47—49] для определения энергии сродства к электрону некоторых атомов, находящихся в первых рядах таблицы Менделеева. Одноэлектронные пробные функции, используемые ими, недостаточно точны; например, в первом ряду таблицы Менделеева в используемом ими приближении энергетически стабильными оказываются только отрицательные ионы C^- и F^- . Чтобы скомпенсировать неточность метода, к полученной вариационным методом полной энергии электронов добавляются корреляционная и релятивистская поправки. Таким способом вычисляется полная энергия электрона атома и его отрицательного иона, находящихся в основном состоянии, а энергия сродства электрона к атому определяется как разность этих энергий.

Однако уже для отрицательных ионов второго ряда таблицы Менделеева вычисление корреляционных и релятивистских добавок затруднительно. Поэтому для некоторых элементов используется еще одно предположение, а именно то, что разность между указанными поправками для отрицательного иона и атома такая же, как для атома и положительного иона с зарядами, большими на единицу. Результаты расчетов [47—49] приведены в табл. 2.5 и 2.6.

Точность вариационного метода, используемого в различных упрощенных вариантах при расчете энергии сродства атома к электрону, составляет десятые доли электронвольта и может оказаться сравнимой с самой энергией сродства. В табл. 2.5

Таблица 2.5

Энергии связи электрона в отрицательных ионах, полученные на основе полуэмпирических расчетов

Отрицательный ион	Энергия связи, эв						
	[47—49]	[50]	[51]	[52]	[53]	[54]	[55]
$Li^-(1S)$	$0,58 \pm 0,06$	—	—	0,82	—	0,59	—
Be^-	Не существует	—	—	—	—	—	—
$B^-(3P)$	$0,30 \pm 0,06$	0,2	0,82	0,33	0,33	0,16	0,39
$C^-(4S)$	$1,17 \pm 0,06$	1,35	1,21	1,24	1,38	1,33	1,46
N^-	Не существует	0,15	0,54	0,05	Не существует	Не существует	0,19
$O^-(2P)$	$1,22 \pm 0,14$	2,00	1,47	1,47	1,46	1,39	2,06
$F^-(1S)$	$3,37 \pm 0,08$	4,1	3,62	3,50	3,47	3,45	4,18
$Na^-(1S)$	$0,78 \pm 0,06$	—	—	0,47	—	0,22	—
$Al^-(3P)$	$0,49 \pm 0,14$	0,75	1,19	0,52	0,28	0,27	—
$Si^-(4S)$	1,39	1,60	—	1,46	1,36	1,40	—
$P^-(3P)$	0,78	1,10	1,33	0,77	0,72	0,62	—
$S^-(2P)$	2,12	2,55	2,79	2,15	2,08	2,03	—
$Cl^-(1S)$	3,56	4,25	3,84	3,70	3,69	3,61	—

Энергии сродства атомов к электрону

Отрицательный ион	Энергия связи электрона, эВ	Способ определения	Литература
H ⁻ (1S)	0,75416	Расчет вариационным методом	[42]
He ⁻ (4P)	0,078	Порог фотораспада и распад в электрическом поле	[18, 89]
Li ⁻ (1S)	0,6	Обобщение результатов расчета и поверхностная ионизация	[46, 56, 92], табл. 2.5
Be ⁻	0,61 Не существует	Порог фотораспада Обобщение результатов расчета	[254] Табл. 2.5
B ⁻ (3P)	0,3	То же	Табл. 2.5
C ⁻ (4S)	0,05	Порог фотораспада	[254]
C ⁻ (2D)	1,25	Фотораспад отрицательного [иона	[11]
N ^{-*}	0,035 Не существует	Распад в электрическом поле Обобщение результатов расчета	[91] Табл. 2.5
O ⁻ (2P)	1,46	Отсутствие N ⁻ в разряде азота Фотораспад отрицательного иона	[9, 93]
F ⁻ (1S)	3,40	Порог фотоионизации O ₂ Обобщение результатов эксперимента	Табл. 2.1, 2.2, 2.4
Ne ⁻	Не существует	То же	
Na ⁻ (1S)	0,35	Резонансная перезарядка	[94, 95]
Mg ⁻	0,54 Не существует	Порог фотораспада Разряд в парах галоидных солей магния	[254, 255] [96]
Al ⁻ (3P)	0,5	Обобщение результатов распада	Табл. 2.5
Si ⁻ (4S)	1,4	То же	Табл. 2.5
Si ⁻ (2D)	0,56	Порог фотораспада	[21]
P ⁻ (3P)	0,8	Обобщение результатов расчета	Табл. 2.5
S ⁻ (2P)	0,74 2,1	Порог фотораспада Обобщение результатов эксперимента	[254] Табл. 2.1, 2.4
Cl ⁻ (1S)	3,62	То же	Табл. 2.1, 2.2, 2.4
Ar ⁻	Не существует	»	
K ⁻ (1S)	0,30	Резонансная перезарядка	[94, 95]
Ca ⁻	0,50 Не существует	Порог фотораспада Разряд в парах галоидных солей кальция	[254, 255] [96]
Sc ⁻	То же	Упрощенный метод Хартри—Фока	[49]
Ti ⁻ (4F)	0,4 Не существует	То же Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[49] [67]
V ⁻ (5D)	0,9 0,6	Упрощенный метод Хартри—Фока Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[49] [62, 67]
Cr ⁻ (6S)	1,0 0,65	Упрощенный метод Хартри—Фока Порог фотораспада	[49] [254]

Отрицательный ион	Энергия связи электрона, эВ	Способ определения	Литература
Mn ⁻ (⁵ D)	0,8	Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[67]
	Не существует	Упрощенный метод Хартри—Фока	[49]
Fe ⁻ (⁴ F)	0,6	Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[67]
	0,4	Упрощенный метод Хартри—Фока	[49]
Co ⁻ (³ F)	0,9	Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[67]
	1,0	Упрощенный метод Хартри—Фока	[49]
Ni ⁻ (² D)	1,3	Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[67]
	1,6	Упрощенный метод Хартри—Фока	[49]
Cu ⁻ (¹ S)	1,8	Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[67]
	1,23	Поверхностная ионизация	[35]
	1,8	Фотораспад	[68]
	1,8	Упрощенный метод Хартри—Фока	[49]
Ga ⁻	0,5	Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[67]
	1,2	Фотораспад	[254]
Ge ⁻	≈ 2	Порог фотораспада	[254]
As ⁻	0,77	Поверхностная ионизация	[29]
Se ⁻	≈ 2	Порог фотораспада	[254]
	3,37	Поверхностная ионизация	[29]
Br ⁻ (¹ S)		Обобщение результатов эксперимента	Табл. 2.1., 2.2, 2.4
Kr ⁻	Не существует	То же	
Rb ⁻ (¹ S)	0,27	Резонансная перезарядка	[94, 95]
	0,2	Порог образования положительного иона при соударении возбужденного атома с атомом	[97]
Sr ⁻ (² S)	0,49	Порог фотораспада	[255]
	Не существует	Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[62, 67]
Y ⁻ (³ F)	0,3	То же	[62]
	Не существует	»	[67]
Zr ⁻ (⁴ F)	1,0	»	[62]
	0,6	»	[67]
Nb ⁻ (⁵ D)	1,3	»	[62]
	1,2	»	[67]
Mo ⁻ (⁶ S)	1,3	»	[62]
	1,2	»	[67]
Tc ⁻ (⁵ D)	1,0	»	[62]
	0,9	»	[67]
Ru ⁻ (⁴ F)	1,4	»	[62]
	1,5	»	[67]
Rh ⁻ (³ F)	1,3	»	[62]
	1,7	»	[67]
Pd ⁻ (² D)	1,4	»	[62]
	1,0	»	[67]

Отрицательный ион	Энергия связи электрона, эв	Способ определения	Литература
Ag ⁻ (¹ S)	2,0	Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[67]
	1,3	Фотораспад	[68]
	1,9	Поверхностная ионизация	[33, 36]
In ⁻	<0,5	Порог фотораспада	[254]
Sn ⁻ (⁴ S)	1,8	Поверхностная ионизация	[35]
	1,1	Порог фотораспада	[254]
Sb ⁻ (³ P)	1,5	Поверхностная ионизация	[36]
	1,05	Порог фотораспада	[254]
Te ⁻ (² P)	≈ 2	Поверхностная ионизация	[29]
	1,9	Порог фотораспада	[254]
	≈ 2,3	Столкновение электронов с молекулой	[98]
I ⁻ (¹ S)	3,08	Обобщение экспериментальных данных	Табл. 2.1, 2,4
Xe ⁻	Не существует	То же	
Cs ⁻ (¹ S)	0,23	Резонансная перезарядка	[94, 95]
	0,47	Порог фотораспада	[255]
Ba ⁻	Не существует	Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[67]
La ⁻ (³ F)	0,6	То же	[67]
Hf ⁻ (⁴ F)	Не существует	«	[67]
Ta ⁻ (⁵ D)	0,15	«	[67]
W ⁻ (⁶ S)	1,2	«	[67]
Re ⁻ (⁵ D)	0,4	«	[67]
Os ⁻ (⁴ F)	1,4	«	[67]
Ir ⁻ (³ F)	2,0	«	[67]
Pt ⁻ (² D)	2,6	«	[67]
	2,1	Фотораспад	[90]
Au ⁻ (¹ S)	2,8	Экстраполяция по изоэлектронным сериям	[67]
	2,8	Поверхностная ионизация	[33]
	2,3	Фотораспад	[90]
Hg ⁻	1,5	Прилипание электрона	[99]
Tl ⁻ (³ P)	2,1	Расчет по электроотрицательности	[64]
	0,5	Порог фотораспада	[254]
Pb ⁻ (⁴ S)	1,6	Поверхностная ионизация	[35]
	1,2	Порог фотораспада	[254]
Bi ⁻ (³ P)	1,8	Поверхностная ионизация	[36]
	0,85	Порог фотораспада	[254]

приведены результаты работы [55], где вариационным методом было решено двухчастичное уравнение Бете — Голдстейна с использованием приближения Хартри — Фока для атомов и ионов. Из представленных результатов следует, что точность подобного расчета ограничена. Он приводит к связанному состоянию N⁻, которое не существует, и в случае O⁻ дает результат, на 0,6 эв превышающий точное значение. Парная корреляция электронов была учтена Вайсом [56] при расчете энергии сред-

ства атомов щелочных металлов к электрону, где этот эффект наиболее существен. Расчет Вайса привел к значениям энергии связи электронов в отрицательных ионах, равных 0,62 эв для Li^- , 0,54 эв для Na^- и 0,47 эв для K^- .

Гораздо менее точным способом определения энергии сродства атомов к электрону является способ, основанный на статистической модели атома, который использован в работе [57]. Поскольку приближение Хартри—Фока при определении энергии сродства сопряжено с серьезными трудностями в связи с необходимостью учета корреляции между электронами, полученные в [57] результаты еще менее надежны. Авторы [57] нашли, что энергия связи электрона в Na^- равна 0,84 эв, в P^- —1,12 эв, в S^- —1,25 эв, в Cl^- —3,1 эв и в K^- —0,82 эв.

Разумный полуэмпирический способ определения энергии сродства атомов основан на экстраполяции по электронным сериям. Идея метода состоит в том, что ионы с одинаковыми количествами электронов и одинаковыми электронными оболочками должны обладать одинаковыми свойствами. На основании этого Глокер [58] предложил искать потенциал ионизации атомов и ионов с одинаковым числом электронов и одинаковыми электронными оболочками в виде $J = \alpha Z^2 + \beta Z + \gamma$, где Z —заряд атомного остатка; α , β , γ —коэффициенты разложения. Это соотношение хорошо выполняется для сильно ионизованных атомов. Данная формула была усовершенствована авторами работ [50, 51, 59—61]. Эдлен [52] использовал для коэффициента α его асимптотическое значение R/n^2 , где R —постоянная Ридберга и n —главное квантовое число слабосвязанного электрона. Энергию связи электрона в атоме и ионах с одинаковыми электронными оболочками можно записать в виде [53]

$$J = \frac{R}{n^2} (Z - \sigma)^2 + \gamma' + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{a_n}{(Z - \sigma)^n}, \quad (2.1)$$

где эффективный заряд σ выбирается так, чтобы коэффициент при линейном члене обратился в нуль. Эдлен ограничился тремя членами ряда $J = (R/n^2) (Z - \sigma)^2 + \gamma' + a_1/(Z - \sigma)$ и нашел энергию связи электрона в отрицательном ионе, используя потенциал ионизации атома и первых двух ионов с данным числом электронов и одинаковыми электронными оболочками. Ту же операцию с использованием четырех членов ряда проделали Эдай и Рорлих [53]. Дальнейшее развитие этого метода [52, 53, 67] позволило обобщить формулу (2.1) и получить соотношение между энергиями связи валентных электронов, заполняющих одну и ту же электронную оболочку (например, для $2p$ -электрона). Следует помнить, что энергия связи, приходящаяся на один валентный электрон, зависит от числа валентных электронов. Значения энергии сродства атомов второго и третьего рядов таблицы Менделеева к электрону, полученные различными

авторами экстраполяцией по изоэлектронным сериям, приведены в табл. 2.5. Кроме того, в табл. 2.6 приведены значения энергии сродства ряда атомов к электрону, полученные О. П. Чаркиным и М. Е. Дяткиной [62] экстраполяцией по изоэлектронным сериям, а также с помощью расчетов Золвега [67].

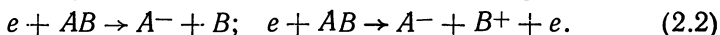
Описанный метод экстраполяции по изоэлектронным оболочкам годится лишь для атомов с большой энергией сродства к электрону. Только в этих случаях ряд (2.1) или подобный ему ряд хорошо сходятся, так что для нахождения энергии сродства можно ограничиться его первыми членами. Как показывает анализ [51], для отрицательного иона водорода ряд (2.1) не сходится. Поэтому применение описанного метода экстраполяции по изоэлектронным сериям для получения энергий сродства атомов, меньших 1 эв, может привести к большой погрешности, величина которой сравнима с величиной результата. Кроме того, экстраполяция тем точнее, чем большее число электронов содержится во внешней электронной оболочке. Погрешность рассматриваемого полуэмпирического метода оценивается в десятые доли электронвольта. Она во всяком случае больше, чем погрешность используемого в табл. 2.9 упрощенного метода Хартри—Фока. Однако дальнейшее усложнение расчета, основанного на методе Хартри—Фока или вариационном методе другого типа, не увеличивает точность результата. При усложнении метода экстраполяции по изоэлектронным сериям, как и любого другого полуэмпирического метода, точность полученного результата не улучшается.

Другой способ экстраполяции для нахождения энергии сродства к электрону атомов щелочных металлов предложил В. М. Дукельский [63]. Он предположил, что отношение энергии связи электрона в отрицательном ионе водорода и щелочного металла (H^- , Li^- , Na^- , K^- , Rb^- , Cs^-) к потенциалу ионизации атома с тем же числом электронов (He, Be, Mg, Ca, Sr, Ba) — величина постоянная. Используя $\epsilon(H^-) = 0,754$ эв, получаем таким способом величину энергии сродства 0,29 эв для лития, 0,23 эв для натрия, 0,19 эв для калия, 0,18 эв для рубидия и 0,16 эв для цезия.

К другим теоретическим методам определения энергии сродства атомов к электрону следует отнести расчеты по энергии решетки и по электроотрицательности атомов. Первый из них трудоемок, так как связан с использованием многих параметров решетки, и может дать надежные результаты лишь для атомов с большой энергией сродства к электрону. Энергии связи электрона в отрицательных ионах галогенов, полученные в работах [30, 31] таким способом, приведены в табл. 2.6. Эмпирический способ вычисления энергии сродства атомов по электроотрицательности менее обоснован, и его результат резко зависит от способа аппроксимации. Из выполненных расчетов заслуживают внимания результаты Альтшулера [64] (энергия сродства

к электрону атома меди — 2,4 эв, серебра — 2,5 эв, золота — 2,1 эв и таллия — 2,1 эв) и Клауза [65] (энергия сродства атома селена — $3,7 \pm 2$ эв, атома теллура — $3,6 \pm 1,7$ эв).

Другие методы определения энергии связи электрона в отрицательном ионе и сводка результатов. Один из способов получения отрицательных ионов основан на столкновении электронов с молекулами, при котором происходят реакции



Написанные реакции можно использовать при нахождении энергии сродства атомов к электрону. Для этого необходимо измерить наименьший потенциал (т. е. наименьшую кинетическую энергию электронов), при котором возможна данная реакция. Тогда энергия связи электрона в отрицательном ионе выразится через потенциалы появления частиц A^- и B^+ (наименьшую энергию электронов, при которой возможна реакция с образованием частиц A^- , B^+) следующим образом:

$$\epsilon_{A^-} = D - V_{A^-}; \quad \epsilon_{A^-} = D + J - V_{B^+}. \quad (2.3)$$

Здесь D — энергия диссоциации молекулы AB , а J — потенциал ионизации частицы B . Потенциалы появления соответствующих частиц V_{A^-} , V_{B^+} могут быть найдены двумя способами: 1) порог каждой из реакций (2.2) может быть измерен непосредственно и 2) при каждой данной энергии налетающего электрона может быть найдена кинетическая энергия образующихся частиц (A^- в первом и B^+ во втором случае), которая связана с энергией электронов линейным законом. Экстраполяцией определяют энергию электронов, при которой кинетическая энергия образующихся частиц равна нулю (порог реакции).

Одна из трудностей рассматриваемого метода связана с недостаточно надежным измерением потенциала появления ионов. Так как сечение образования ионов резко убывает вблизи порога, непосредственное измерение порога реакции неточно, так же как и определение малой кинетической энергии образовавшихся ионов. Еще более существенный недостаток метода — немонохроматичность пучка электронов, используемого в экспериментах. Например, Краггс и Тозер [76] считают, что для компенсации погрешности, возникающей из-за немонохроматичности пучка, найденную по формуле (2.3) величину энергии сродства атомов к электрону следует уменьшить на 0,4 эв.

Данный метод был использован ранее для нахождения энергии связи электронов в отрицательных ионах кислорода, углерода, серы [69—84]. Более подробно процесс (2.2) и его отношение к нахождению энергии связи электрона в отрицательном ионе рассмотрены в гл. 9. Поскольку точность данного метода ниже, чем точность методов определения энергии сродства атомов к электрону по порогу фотораспада отрицательных ионов или на основе поверхностной ионизации, то использование процесса (2.2) для определения энергии сродства атомов к электро-

ну имеет смысл лишь в тех случаях, когда невозможно использование более точных методов. Поэтому мы приведем здесь лишь результаты работы Эбингхауза и Нойерта [85], которые определили энергию сродства атомов щелочных металлов к электрону по потенциалу появления отрицательных ионов щелочных металлов при столкновении электронов с молекулами галлоидных солей щелочных металлов. Они получили энергию связи электрона в отрицательном ионе лития $0,4 \pm 0,2$ эв, в ионе натрия — $0,34 \pm 0,20$ эв, калия — $0,55 \pm 0,20$ эв, рубидия — $0,63 \pm 0,20$ эв и цезия — $0,58 \pm 0,20$ эв.

Другой эффективный метод нахождения энергии сродства атомов к электрону связан с измерением времени распада отрицательного иона в сильном электрическом поле [86—88].

Время жизни отрицательного иона, находящегося в однородном электрическом поле, однозначно связано простыми соотношениями [87, 88] с напряженностью электрического поля и энергией связи электрона в отрицательном ионе. В реальном эксперименте [89—91] пучок отрицательных ионов пропускается между обкладками конденсатора, где поле велико. По относительному изменению тока отрицательных ионов и по времени, которое отрицательный ион проводит в области, где действует сильное электрическое поле, восстанавливается частота распада отрицательного иона в электрическом поле. Это позволяет восстановить энергию связи электрона в отрицательном ионе.

Рассмотренный метод нахождения энергии сродства электрона в отрицательном ионе позволяет определить ее с высокой точностью, ибо время жизни отрицательного иона резко (экспоненциально) зависит от энергии связи электрона. Реально он может быть использован для отрицательных ионов с малой энергией связи электронов ($\leq 0,1$ эв), так как в практически достижимых полях только такие ионы успевают распасться за время пролета с заметной вероятностью. Подобный метод был использован в работах [89—91] для определения энергии связи электрона в отрицательном ионе гелия $\text{He}^- (^4P)$ и возбужденном отрицательном ионе углерода $\text{C}^- (^2D)$. Найденные значения энергий связи составляют $0,076 \pm 0,002$ эв для $\text{He}^- (^4P)$ и $0,035 \pm 0,002$ эв для $\text{C}^- (^2D)$. Возможности и точность этого метода для отрицательных ионов с малой энергией связи электрона выше, чем точность других методов.

Весьма распространен метод оценки или определения энергии связи электрона в отрицательных ионах, связанный с изменением сечений процессов перезарядки отрицательного иона на атоме или молекуле. Такой метод часто применяется для оценки сродства молекулы к электрону, ибо по наличию или отсутствию процесса перезарядки отрицательного иона на молекуле можно сразу установить, у какой из двух частиц выше энергия сродства к электрону. Результаты, полученные данным методом, приведены в сводных табл. 2.6, 2.8.

Методы обнаружения отрицательных ионов атомов

Отрицательный ион	Метод	Литература
B ⁻	Разряд в парах BF ₃	[100]
	Перезарядка атома бора на атомах инертных газов	[101]
	Перезарядка B ⁺ в криптоне, ксеноне и водороде	[102]
N ^{-*}	Двухэлектронная перезарядка N ⁺ в инертном газе	[103]
Al ⁻	e + AlCl ₃	[108]
	Масс-спектрометрическое исследование разряда	[110]
P ⁻	Разряд в парах фосфора	[105]
Cr ⁻	Cr + Bi ⁻ → Bi + Cr ⁻	[106]
Fe ⁻	e + FeCl ₂	[107]
Co ⁻	e + CoCl ₂	[107]
Ni ⁻	e + NiCl ₂	[107]
Ga ⁻	e + GaI ₃	[108]
Ge ⁻	Ge + Bi ⁻ → Bi + Ge ⁻	[104]
In ⁻	e + InBr	[108]
Tl ⁻	Разряд в парах галоидных солей таллия	[105]

* Этот ион не наблюдается в разряде, так что, видимо, в указанном здесь эксперименте отрицательный ион азота находился в автоионизационном состоянии. Время жизни автоионизационного состояния значительно превышает время пролета ($\sim 10^{-7}$ сек) иона в данном эксперименте. В частности, это может быть отрицательный ион, находящийся в состоянии N⁻(⁴P).

В табл. 2.6 даются энергии сродства атомов к электрону, полученные в результате обобщения данных различных методов. Это наиболее надежные данные или же статистически обработаны результаты ряда работ, точность которых оценивается одинаково. В табл. 2.7 представлены методы обнаружения отрицательных ионов, которые наблюдались экспериментально, но энергии связи которых не были измерены. В табл. 2.8 приведены энергии сродства молекул к электрону и указаны методы, которыми эти величины были получены.

Представляет принципиальный интерес вопрос о возможности существования возбужденных отрицательных ионов. Так как потенциал взаимодействия электронов с атомом — короткодействующий, таких состояний может быть конечное число [1]. Пекерис [42], используя пробную волновую функцию с 1078 варьируемыми параметрами, доказал, что возбужденных состояний отрицательного иона водорода не существует. Анализ Бранскомба [107] показывает, что наличие стабильных возбужденных состояний маловероятно. Исключение могут составлять элементы четвертой группы, в которой электроны могут находиться как в ⁴S-, так в ²D-состоянии.

Клементи и др. [48] утверждают, что наряду с состояниями отрицательных ионов Al⁻(³P), Si⁻(⁴S), P⁻(³P), которые соответствуют их основному состоянию, существуют возбужденные состояния Al⁻(¹D), Si⁻(²D), Si⁻(²P) и, возможно, P⁻(¹D).

Энергия средства электрона к молекуле

Молекула	Энергия средства, эв	Метод определения	Литература
O ₂	0,43	Зависимость константы равновесия для процесса $e + O_2 \rightleftharpoons O_2^-$ от температуры	[111]
	0,45	Перезарядка I^- , O^- , S^- на O ₂	[112]
	0,43	Фотораспад O ₂ ⁻	[113]
	0,44	То же	[115]
	0,46	Сечение процесса $Cs + O_2 \rightarrow Cs + O_2^-$	[114]
F ₂	3,0	Потенциал появления F ₂ ⁻	[116]
	2,9	Реакции типа $RF_2 + e \rightarrow F_2^- + R$ (R — радикал)	[117]
	3,1	Образование при перезарядке	[118]
Cl ₂	2,5	Реакция типа $RCl_2 + e \rightarrow Cl_2^- + R$	[117]
	2,4	Перезарядка	[118]
	2,5	То же	[37]
	2,5	»	[121]
	2,45	»	[138]
Br ₂	2,9	Реакции типа $RBr_2 + e \rightarrow Br_2^- + R$	[117]
	2,2	Порог реакции $Cs + Br_2 \rightarrow Cs^+ + Br_2^-$	[119]
	2,5	Образование при перезарядке	[118]
	2,6	Перезарядка	[121]
	2,55	То же	[138]
I ₂	2,6	Реакция типа $RI_2 + e \rightarrow I_2^- + R$	[117]
	2,6	Образование при перезарядке	[118]
	2,0	Сечение процесса $Cs + I_2 \rightarrow CsI + I$	[120]
	2,4	Перезарядка	[121]
	2,55	То же	[138]
NO	0,02	Порог фотораспада	[122]
	0,054	Рассеяние электрона на молекуле NO	[189]
	≥0,09	Образование при перезарядке	[123]
	0,026	Зависимость от температуры для констант образования и разрушения NO ⁻	[251]
	0,02	То же	[253]
SO	1,1	Порог фотораспада	[20]
	1,0	Потенциал появления иона и энергии диссоциации молекулы	[137]
CH	0,74	Порог фотораспада	[20]
C ₂	3,5	То же	[20]
OH	1,83	»	[124]
NS	1,3	Расчет энергии диссоциации NS ⁻	[125]
SH	2,32	Порог фотораспада	[126]
O ₃	1,9	То же	[127]
	2,1	»	[239]
	»	»	[240]
	2,0	»	[123]
	≥1,96 >1,46	Образование при перезарядке Экзотермичность процесса $O^- + O_3 \rightarrow O_3^- + O$	[128]

Молекула	Энергия срод-ства, эв	Метод определения	Литература
CO ₂	1,0	Порог фотораспада	[20]
NH ₂	0,76	То же	[21]
	0,74	»	[252]
NO ₂	2,5	Перезарядка	[129, 130]
	2,4	То же	[37]
	≥2,0	»	[123]
	>1,8	Экзотермичность процесса OH ⁻ +NO ₂ → →NO ₂ ⁻ +OH	[131]
	<2,3	Эндотермичность процесса SH ⁻ +NO ₂ → →SH+NO ₂ ⁻	[132]
C ₂ H	3,1	Фотораспад	[199]
	3,7	Фотораспад	[20]
PH ₂	1,25	То же	[198]
	1,26	»	[252]
NO ₃	≥2,5	Образование при перезарядке	[123]
	≥3,1	Эндотермичность процесса NO ₂ ⁻ +NO ₂ → →NO ₃ ⁻ +NO	[133]
CO ₄	3,9	Ион-молекулярные реакции	[38]
	1,2	Температурная зависимость константы реакции для образования CO ₄ ⁻	[134]
SF ₆	~1,4	Перезарядка O ⁻ на SF ₆	[135, 136]

Экспериментально доказано существование возбужденного состояния отрицательного иона углерода [11, 20, 91, 109]. Впервые возможность существования возбужденного отрицательного иона углерода экспериментально была установлена в работе Земана и Бранскомба [11], где изучался фотораспад отрицательного иона углерода. В работе Паульсона [109] исследовалась перезарядка отрицательного иона углерода на молекуле кислорода. Зависимость сечения перезарядки от энергии отрицательного иона при разных способах получения отрицательного иона свидетельствует о существовании возбужденного отрицательного иона углерода. Фельдман [20] измерял сечение фотораспада отрицательного иона. Им было обнаружено, что сечение фоторазрушения отрицательного иона углерода и порог этого процесса зависят от способа получения отрицательного иона, т. е. доказывалось существование возбужденного отрицательного иона углерода, для которого порог фотораспада ниже 0,05 эв.

Более точно энергия связи электрона в отрицательном ионе углерода была измерена в работе [91], где исследовалось разрушение отрицательных ионов в электрическом поле. Отрицательные ионы углерода образовывались в результате перезарядки быстрых (с энергией около 100 кэВ) положительных ионов угле-

рода на молекулах воздуха. Благодаря большому статистическому весу возбужденных отрицательных ионов углерода $C^-(^2D)$ [он равен 10, тогда как для основного состояния $C^-(^4S)$ статистический вес равен 4] возбужденные отрицательные ионы получались в результате этого процесса в относительно большом количестве и составляли около 70% полного числа отрицательных ионов в пучке. Была измерена вероятность распада возбужденных отрицательных ионов в результате прохождения через область с постоянным электрическим полем в зависимости от напряженности электрического поля. Обработка полученных данных позволила восстановить энергию связи электрона в отрицательном ионе, которая оказалась равной $0,035 \pm 0,002$ эв. Кроме того, подтвердилась структура 2D возбужденного состояния.

Еще больше энергия связи электрона в возбужденном отрицательном ионе кремния. Ее значение, равное 0,56 эв, было найдено Фельдманом [21] по порогу фотораспада отрицательного иона кремния. Фотораспад Si^- вблизи порога приводит к образованию атома кремния в состоянии 3P . Энергия возбуждения атома кремния в состоянии 1D составляет 1,34 эв. То, что распадающиеся в эксперименте Фельдмана отрицательные ионы кремния находятся в возбужденном 2D -состоянии, можно установить по зависимости сечения фотораспада от энергии фотона. При энергии фотона, отличающейся от пороговой примерно на 1,4 эв, сечение фотораспада испытывает очередной скачок, что свидетельствует о появлении канала процесса, приводящего к образованию атома в 1D -состоянии. Если бы отрицательный ион кремния находился в основном 4S -состоянии, то был бы невозможен одноэлектронный переход с отрывом электрона, приводящий к образованию атома в 1D -состоянии.

§ 2.2. ПОВЕДЕНИЕ СЛАБОВСЯЗАННОГО ЭЛЕКТРОНА В ОТРИЦАТЕЛЬНОМ ИОНЕ

Волновая функция валентного электрона в отрицательном ионе. Для определения некоторых свойств отрицательного иона и изучения процессов, происходящих при его столкновении с атомными частицами и электронами, необходимо прежде всего знать волновую функцию электрона.

Рассмотрим свойства волновой функции слабо связанного электрона и подберем модели для ее описания.

Пусть волновая функция электронов в отрицательном ионе является решением уравнения Шредингера $\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n+1}) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{n+1})$, а волновая функция соответствующего этому иону атома удовлетворяет уравнению $\hat{H}_0\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = E_0\Psi_0(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$. Здесь \mathbf{r}_i — расстояние i -го электрона до ядра; E, E_0 — энергии электронов в отрицательном ионе и атоме, так что $(E - E_0) = -\varepsilon = \hbar^2\gamma^2/(2m)$ соответствует энергии сродства

атома к электрону. Гамильтониан электронов в отрицательном ионе

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n - \frac{Ze^2}{r_n} + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{e^2}{|r_i - r_n|},$$

где Z — заряд ядра ($n-1=Z$); Δ_n — лапласиан в пространстве n -го электрона.

Поскольку энергия сродства атома к электрону намного меньше потенциала его ионизации, можно ожидать, что размеры отрицательного иона значительно превышают размеры атома. Поэтому имеет смысл рассмотреть волновую функцию электронов отрицательного иона для случая, когда один из электронов находится от ядра на расстоянии, значительно превышающем атомные размеры. В этом случае переменные в уравнении Шредингера разделяются:

$$\left. \begin{aligned} \Psi &= \Psi_{\text{ат}}(r_1, \dots, r_{n-1}) \chi(r_n); \\ \left[\hat{H}_0 + \sum_{i=1}^{n-1} \frac{e^2}{|r_i - r_n|} - \frac{e^2(n-1)}{r_n} \right] \Psi_{\text{ат}} &= \left(E_0 - \frac{\beta e^2}{2r_n^4} \right) \Psi_{\text{ат}}; \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_n - \frac{\beta e^2}{2r_n^4} \right) \chi &= \varepsilon \chi, \end{aligned} \right\} \quad (2.4)$$

где β — поляризуемость атома. При разделении переменных в уравнении Шредингера предполагалось, что оператор $\sum_i \frac{e^2}{|r_i - r_n|} - \frac{e^2(n-1)}{r_n}$ можно рассмотреть как возмущение, дей-

ствующее на атом. Это справедливо, если r_n значительно больше атомных размеров \bar{r} . Кроме того, предполагается, что $r_n > \bar{r}$ ($i=1, \dots, n-1$). Для этого достаточно, чтобы $r_n > \bar{r}$, так как при $r_i \sim r_n \gg \bar{r}$ волновая функция мала, и область значений r_i не внесет вклада в величину исследуемых эффектов.

Таким образом, вдали от атома для слабосвязанного электрона можно воспользоваться одноэлектронным приближением. Его радиальная волновая функция при больших расстояниях от электрона до атома $[\chi(r) = r \mathcal{P}_l(r) Y_{lm}(\theta, \varphi)]$ имеет вид

$$\mathcal{P}_l \xrightarrow{r \rightarrow \infty} \sqrt{\gamma r} K_{l+1/2}(\gamma r), \quad (2.5)$$

где Y_{lm} — угловая волновая функция электрона; l — орбитальный момент электрона; K — функция Макдональда. Если электрон находится в s -состоянии, то асимптотическое поведение его волновой функции дается выражением

$$\mathcal{P}_0 = B \sqrt{2\gamma} \exp(-\gamma r); \quad \gamma r \gg 1. \quad (2.6)$$

Воспользуемся одноэлектронным приближением для радиальной волновой функции слабосвязанного электрона. В соответст-

вии с уравнением (2.4) будем считать, что она удовлетворяет уравнению Шредингера:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \mathcal{P}_l'' + V(r) \mathcal{P}_l + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} \mathcal{P}_l - \frac{\beta e^2}{2r^4} \mathcal{P}_l = -\frac{\hbar^2 \gamma^2}{2m} \mathcal{P}_l, \quad (2.7)$$

и проследим за ходом волновой функции при приближении электрона к ядру. Здесь $V(r) = \beta e^2 / 2r^4$ — эффективный потенциал взаимодействия электрона с атомом, в который включены само-согласованное поле атома и обменное взаимодействие. Рассмотрим сначала случай, когда слабосвязанный электрон находится в s -состоянии ($l=0$). Как следует из уравнения (2.7),

$$\dot{} = - \int_r^\infty \left(\gamma^2 + \frac{2Vm}{\hbar^2} - \frac{\beta}{r^4 a_0} \right) \mathcal{P}_0 dr, \quad (2.8)$$

где $a_0 = \hbar^2 / me^2$ — радиус Бора.

Пока r намного больше атомных размеров, потенциалом V в последнем соотношении можно пренебречь. Из формулы (2.8) следует, что поляризационное взаимодействие приводит к увеличению \mathcal{P}'_0 с уменьшением r , а следовательно, и к уменьшению волновой функции. В силу резкой зависимости поляризацион-

ного взаимодействия от r член $\int_r^\infty \frac{\beta}{2r^4 a_0} \mathcal{P}_0 dr$ скомпенсирует член

$-\gamma^2 \int_r^\infty \mathcal{P}_0 dr$ в (2.8) при $\beta/r^4 > a_0 \gamma^2$ [для $\gamma r \gg 1$ это произойдет

при $\beta/r^4 = a_0 \gamma^2 \cdot (3\gamma r)$]. При таких значениях r величина \mathcal{P}'_0 становится большой, так что \mathcal{P}'_0 быстро увеличивается, а \mathcal{P}_0 сильно уменьшается при дальнейшем уменьшении r . Это происходит на расстояниях порядка атомных размеров, при которых становится существенным потенциал V . При больших r этот потенциал отрицателен, так как притяжение электрона атомом должно быть достаточно сильным, чтобы было возможно существование связанного состояния системы. Поэтому включение потенциала V приведет к еще более резкому падению радиальной волновой функции электрона при приближении электрона к ядру. При дальнейшем приближении электрона к ядру, когда взаимодействие его с атомом приводит к отталкиванию, волновая функция продолжает уменьшаться, сохраняя свой знак. Это связано с тем, что рассматривается основное состояние электрона в поле атома и волновая функция его не имеет узлов при конечном, отличном от нуля расстоянии до ядра.

Таким образом, радиальная волновая функция электрона, которая вдали от атома описывается уравнением (2.6), в относительно небольшой области значений r под действием сил притяжения и обменных сил резко уменьшается. Так, если считать,

что начиная с некоторого расстояния r_0 волновая функция обращается в нуль, то волновую функцию можно представить в виде

$$\varphi_0 = \begin{cases} B \sqrt{2\gamma} \exp(-\gamma r); & r > r_0, \\ 0 & r < r_0. \end{cases} \quad B = \exp(\gamma r_0), \quad (2.9a)$$

Такое представление носит название модели конечного радиуса. Другое простое аналитическое выражение для волновой функции, приводящее к правильному асимптотическому виду (2.6) при $r \rightarrow \infty$ и хорошо отражающее ход точной волновой функции, может быть записано следующим образом:

$$\varphi_0 = B \sqrt{2\gamma} [\exp(-\gamma r) - \exp(-\delta r)]; \quad B = \sqrt{\delta(\delta + \gamma)/(\delta - \gamma)}. \quad (2.9b)$$

Простой аналитический вид этих модельных волновых функций делает их удобными для конкретных расчетов.

Параметрами, через которые выражается волновая функция электрона в отрицательном ионе, являются размер отрицательного иона $1/\gamma$ и расстояние электрона от ядра ($r_0, 1/\delta$), начиная с которого волновая функция отличается от своего асимптотического выражения. Как следует из уравнения Шредингера для слабосвязанного электрона (2.7), это расстояние может быть оценено из условия, что потенциал взаимодействия электрона с остатком — порядка энергии связи электрона. Поэтому характерное расстояние ($r_0, 1/\delta$) в моделях (2.9) несколько превышает размер атома. Следовательно, хотя размер отрицательного иона значительно превышает размер атома, коэффициент B в асимптотическом выражении волновой функции (2.6) может заметно отличаться от единицы. Это обусловлено как тем, что размер отрицательного иона ненамного превышает расстояние его от ядра, при котором проявляется действие поля атома, так и тем, что коэффициент B резко зависит от отношения этих расстояний.

В табл. 2.9 приведены значения коэффициента B в случае, когда учитывается лишь поляризационное взаимодействие электрона с атомным остатком. При этом уравнение Шредингера (2.7) для валентного электрона может быть представлено в

Таблица 2.9

Асимптотический коэффициент для отрицательного иона в случае поляризационного взаимодействия электрона с атомным остатком*

$\kappa = \beta\gamma^2/a_0$	0,01	0,03	0,1	0,2	0,4	0,7	1,0	1,5	2,0
B	1,13	1,17	1,26	1,36	1,49	1,64	1,76	1,92	2,05

* Эта таблица составлена А. А. Радцигом.

виде $d^2 \mathcal{P}_0/dx^2 = \mathcal{P}_0(1 - \kappa/x^4)$, где $x = r\gamma$, $\kappa = \beta\gamma^2/a_0$, и асимптотический коэффициент B зависит от безразмерного параметра $\kappa = \beta\gamma^2/a_0$. Для отрицательного иона водорода $\kappa = 1/4$ и, согласно данным табл. 2.9, $B = 1,4$, что отличается от значения $B = 1,15 \div 1,18$, отвечающего отрицательному иону водорода. Такое отличие объясняется тем, что потенциал взаимодействия электрона с атомом в области координат, где указанное взаимодействие искажает волновую функцию электрона, меньше поляризациионного. По этой причине к результатам, представленным в табл. 2.9, следует относиться как к верхней границе значений B .

Во многих прикладных задачах результат для взаимодействия отрицательного иона или для процессов, происходящих с ним, обусловлен той частью распределения валентного электрона по координатам, для которой справедливо асимптотическое выражение (2.6). В этом случае результат выражается через параметр B . Асимптотический коэффициент B можно найти, сравнивая асимптотическое выражение волновой функции (2.6) с полученной вариационным методом при r порядка размеров отрицательного иона. Вариационный метод позволяет найти волновую функцию, хорошо совпадающую с точной в основной области распределения электронов. Поэтому, если полученную вариационным методом волновую функцию Ψ разложить по системе точных волновых функций Ψ_i , найдем $\Psi = \sum_{i=0}^{\infty} c_i \Psi_i$,

$1 - c_0^2 = \sum_k c_k^2 \ll 1$. Поскольку волновая функция основного состоя-

ния Ψ_0 при удалении электрона от ядра затухает резче, чем волновые функции возбужденных состояний Ψ_i , волновая функция Ψ вдали от атома определяется примесью возбужденных состояний и не дает асимптотически правильного выражения. Асимптотически точный вид волновой функции дается формулой (2.6). Если пробная вариационная функция Ψ достаточно близка к Ψ_0 , то существует область расстояний до ядра, при которых $(|\Psi|^2 - |\Psi_0|^2)/|\Psi_0|^2 \ll 1$, но Ψ_0 уже совпадает со своим асимптотическим выражением. Сравнивая в области этих расстояний до ядра вариационную волновую функцию с асимптотически точным выражением волновой функции, найдем интересующие нас параметры. Практически при определении параметра B удобно сравнивать плотность слабосвязанного электрона $\rho(\mathbf{r}) = \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)|^2 \prod_i d\mathbf{r}_i$ с ее асимптотическим выражением $2\gamma n B^2 r^{-2} \exp(-2\gamma r)$, где n — число валентных электронов в отрицательном ионе. Интегрирование в выражении для $\rho(\mathbf{r})$ проведено по координатам всех электронов, кроме расстояния до ядра того электрона, который расположен дальше других от атома.

На рис. 2.1 сравнивается плотность слабосвязанного электрона в отрицательном ионе водорода, которая найдена с по-

мощью модельных волновых функций (2.9) и на основе волновой функции Чандрасекара [140], построенной вариационным методом с использованием трех варьируемых параметров. Волновая функция Чандрасекара хорошо описывает распределение электронов H^- в основной области, так как с ее помощью получают для энергии связи электронов значение 0,5259 эв, что не сильно отличается от точного значения 0,5277 эв. Сравнение плотности слабосвязанного электрона, найденной с помощью

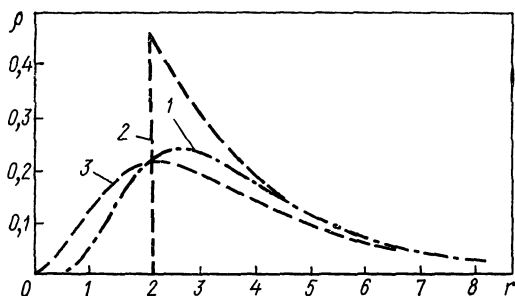


Рис. 2.1. Плотность слабосвязанного электрона в отрицательном ионе водорода:

1 — использована волновая функция Чандрасекара с тремя варьируемыми параметрами; 2 — модель (2.9а); 3 — модель (2.9б).

функции Чандрасекара, с ее асимптотическим выражением $4\gamma B^2 \exp(-2\gamma r)$ при $5 < r < 8$ дает $B^2 = 1,40$ [95]. Сопоставляя волновую функцию (2.6) с одноэлектронной волновой функцией Джельтмана [141] для H^- , Армстронг [142] нашел $B^2 = 1,32$. Тот же результат получил Омура [143] на основании более точной волновой функции, требуя, однако, чтобы $\Psi(r_1=0, r_2=r) \rightarrow B \sqrt{2\gamma} \exp(-\gamma r)$ при $r \rightarrow \infty$. Эта операция необоснованна*.

На рис. 2.2 приведен асимптотический коэффициент B отрицательного иона водорода, который получен с помощью простой волновой функции Чандрасекара [140]

$$\Psi = C [\exp(-\alpha r_1 - \beta r_2) + \exp(-\alpha r_2 - \beta r_1)].$$

Здесь r_1, r_2 — расстояния от соответствующего электрона до ядра; C — константа нормировки; α, β — варьируемые параметры (электронная энергия имеет минимум при значениях этих параметров $\alpha = 1,039, \beta = 0,283$). Представленная на рис. 2.2 величина B была найдена из соотношения $B^2 = (1/2\gamma) r_1^2 \cdot \exp(2r_1\gamma) \times$

* Некоторую информацию о величине B^2 для H^- можно получить на основании расчетов [42, 144], согласно которым $\langle r_>^2 + r_<^2 \rangle / 2 = 11,9$. Так как $\langle r_>^2 \rangle \leq nB^2/4\gamma^2$, то $nB^2 \geq 47,6 \gamma^2 - 2\gamma^2 \langle r_<^2 \rangle = 2,64 - 0,11 \langle r_<^2 \rangle$ ($r_>$ — расстояние от ядра до более дальнего электрона, $r_<$ — до более близкого).

$\times \int \Psi^2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2$. При таком определении она зависит от расстояния до ядра, а вдали от ядра совпадает со значением асимптотического коэффициента. Поскольку мы используем довольно грубое приближение для волновой функции, которая при больших расстояниях электрона от ядра имеет вид, отличный от (2.6), полученное с ее помощью значение асимптотического коэффициента B для больших расстояний от ядра не совпадает с

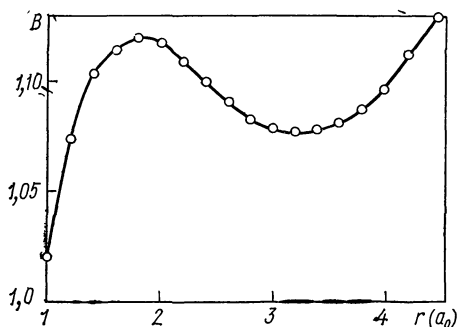


Рис. 2.2. Асимптотический коэффициент $B(r)$ для отрицательного иона водорода, полученный на основе волновой функции Чандрасекара с двумя варьируемыми параметрами.

точным значением. Тем не менее на основании рис. 2.2 можно убедиться в возможности использования асимптотического выражения (2.6) для волновой функции. Действительно, в рассматриваемой области расстояний до ядра $r = (1 \div 4,5) a_0$ величина $B(r)$ изменяется в пределах 10%.

Для отрицательного иона лития сравнение асимптотического выражения волновой функции (2.6) с полученной вариационным методом одноэлектронной волновой функцией [145] дает $B^2 = 2,4$. Сопоставляя функ-

цию (2.6) с волновыми функциями для Na^- и K^- , найденными в приближении Хартри—Фока [146], получаем $B^2 = 1,4$ и $B^2 = 1,8$. Для Rb^- и Cs^- величины B равны соответственно 2,9 и 2,4 [95].

Если $\rho_0 \rightarrow 0$, первая модель конечного радиуса (2.9) переходит в модель δ -функции. В последней предполагается, что эффективное поле взаимодействия электрона с атомом отлично от нуля в малой области по сравнению с размерами отрицательного иона. При этом наличие атомного поля можно заменить граничным условием, налагаемым на волновую функцию. Радиальная волновая функция электрона определяется соотношениями (2.9) для $\rho_0 = 0$ и $B = 1$. Модель δ -функции, использованная в расчетах [147—149] для отрицательного иона, видимо, плохо подходит для описания поведения электрона в отрицательном ионе и лучше всего годится для описания отрицательных ионов легких атомов, ибо поляризуемость атомов в этом случае мала. Например, для отрицательного иона водорода $nB^2 = 2,80$ и $\gamma\rho_0 = 0,17$, так что в данном случае использование этой модели разумно.

Для p -электрона в уравнении для волновой функции электрона следует учитывать центробежную энергию $1/r^2$. Обычно при уменьшении r волновая функция слабо связанного электрона резко увеличивается за счет центробежной энергии до тех

пор, пока не станут существенными самосогласованное поле атома и обменное взаимодействие. Таким образом, p -электрон в основном сосредоточен в области, где важную роль играют самосогласованное поле атома и обменное взаимодействие, а одноэлектронное приближение неприменимо (в противоположность случаю s -электрона). Поэтому для нахождения ряда характеристик отрицательного иона нужно определить волновую функцию электрона именно в указанной области. Для определения волновой функции p -электрона разумно использовать приближение Хартри — Фока, в котором были определены волновые функции отрицательных ионов азота и кислорода [150], фтора [151—153], серы и хлора [154]. Удобную аппроксимацию для волновой функции предложил Ю. В. Москвин [155]. Он разлагает волновую функцию в хорошо сходящийся ряд

$$\mathcal{P}_i(r) = r^2 \sum_i B_i \exp(-b_i r). \quad (2.10)$$

Коэффициенты B_i , b_i определяются из сравнения выражения (2.10) с решением в приближении Хартри — Фока.

Хартри [156] установил, что для электронов, находящихся в одинаковых состояниях nl в разных атомах, в основной области распределения электронной функции $\bar{r}^{1/2} \mathcal{P}_i(r/\bar{r})$ приблизительно совпадают ($\bar{r} = \int_0^\infty r \mathcal{P}_i^2 dr$). Кроме того, он показал, что зависи-

мость эффективного числа экранирования от среднего размера электронной оболочки является плавной функцией как для атомных частиц с одинаковыми зарядами ядра, так и для атомных частиц одинакового заряда. Эти свойства позволяют определить волновые функции электронов в атомах, для которых расчеты не производились, на основании свойств ряда родственных ему атомов (по заряду иона и по заряду ядра атома). Таким способом Ю. В. Москвин [155] определил волновую функцию S -Найденные им коэффициенты разложения в ряд (2.10) для волновых функций слабосвязанного электрона в отрицательных ионах углерода, азота, кислорода и фтора даны в табл. 2.10.

Таблица 2.10

Параметры отрицательных ионов с валентным p -электроном

Отрицательный ион	Коэффициент разложения				Отрицательный ион	Коэффициент разложения				
		$i=1$	$i=2$	$i=3$			$i=1$	$i=2$	$i=3$	$i=4$
C ⁻	b_i	0,737	1,59	3,44	O ⁻	b_i	0,850	1,87	4,14	—
	B_i	0,265	2,01	2,18		B_i	0,237	3,44	8,89	—
N ⁻	b_i	0,708	1,56	3,45	F ⁻	b_i	0,644	1,44	3,08	5,97
	B_i	0,150	2,18	5,64		B_i	0,809	1,30	8,64	7,05

Таким образом, модельные функции (2.9) и (2.10) правильно описывают поведение электрона в основной области их распределения. Простой аналитический вид этих функций делает удобным их использование в конкретных расчетах.

Поляризуемость отрицательного иона. В качестве одной из задач, для решения которой необходимо знать волновую функцию отрицательного иона, вычислим поляризуемость отрицательного иона в случае, когда слабосвязанный электрон находится в s -состоянии. Поляризуемость системы определяется соотношением

$$\beta = 2e^2 \sum_{n \neq 0} \frac{|z_{0n}|^2}{E_n - E_0},$$

где z — оператор дипольного момента системы; индекс n характеризует состояние системы. Для отрицательного иона в этой сумме разумно пренебречь той частью, которая соответствует возбужденным атомным состояниям. Эта часть суммы характеризует поляризуемость внутренних электронов и вносит малый вклад в сумму. При вычислении суммы

$$\beta = 2e^2 \sum_n \frac{z_{0n} z_{n0}}{E_n - E_0}, \quad (2.11)$$

взятой по возбужденным состояниям слабосвязанного электрона, воспользуемся правилом сумм Далгарно и Левиса [157]. Введем оператор \hat{f} , так что

$$z_{0n} = (E_n - E_0) f_{0n}. \quad (2.12)$$

Поскольку $z = \hat{d}\hat{f}/dt$, то оператор \hat{f} удовлетворяет соотношению [158]:

$$\hat{H}\hat{f}\Psi_0 - \hat{f}\hat{H}\Psi_0 = z\Psi_0, \quad (2.13)$$

где \hat{H} — гамильтониан электрона и Ψ_0 — собственная функция этого гамильтониана. Если это соотношение умножить слева на Ψ_n^* и проинтегрировать по координатам электрона, получим соотношение (2.12). Подставив соотношение (2.12) в сумму (2.11), найдем

$$\beta = 2e^2 (fz)_{00}, \quad (2.14)$$

где f удовлетворяет уравнению

$$-\frac{1}{2} \Delta f - \nabla f \nabla \ln \Psi_0 = \frac{m}{\hbar^2} z.$$

Граничные условия в этом уравнении получаем из требования, чтобы интегралы по граничным поверхностям, возникающие при получении соотношения (2.12) из (2.13), обращались в нуль. Получим $r f \Psi_0 \Psi_n \rightarrow 0$ при $r \rightarrow 0, \infty$.

Для слабосвязанного электрона отрицательного иона, находящегося в s -состоянии, ищем его волновую функцию в виде $\Psi_0 = B \sqrt{\gamma/2\pi} \Phi(r) \exp(-\gamma r)/r$, так что $\Phi \leq 1$ и $\Phi \rightarrow 1$ при $r \rightarrow \infty$. Вводя $f = \varphi(r) \cos \theta$, получаем

$$-\frac{1}{2} \varphi'' + \gamma \varphi' - \frac{\varphi'}{a_0} + \frac{\Phi'}{r a_0 \Phi} + \frac{1}{r^2} \varphi = \frac{m}{\hbar^2} r. \quad (2.15)$$

Если $\Phi = 1$, решение этого уравнения имеет вид

$$\varphi = \frac{m}{\hbar^2} \frac{r^2}{2\gamma} + C_1 \frac{r\gamma + 1}{r\gamma} + C_2 \exp(2r\gamma) \frac{r\gamma - 1}{r\gamma},$$

причем из граничных условий следует $C_1 = C_2 = 0$, так что выполняется матричное соотношение

$$(r \cos \theta)_{0n} = \frac{m}{\hbar^2} (E_n - E_0) \left(\frac{r^2}{2\gamma} \cos \theta \right)_{0n}.$$

Подставив это соотношение в уравнение (2.14), получаем [88, 95]

$$\beta = nB^2/4\gamma^4, \quad (2.16)$$

где n — число валентных электронов.

Для нахождения поляризуемости при произвольном $\Phi \leq 1$ удобно воспользоваться соотношением, которое получается из уравнения (2.15):

$$\frac{\hbar^2}{m} (r \cos \theta)_{0n} = (E_n - E_0) \left(\frac{r^2}{2\gamma} \cos \theta \right)_{0n} + \left(\frac{r \cos \theta}{\gamma} \cdot \frac{\Phi'}{\Phi} \right)_{0n}.$$

При этом оказывается, что значение поляризуемости электрона отрицательного иона не сильно отличается от значения, даваемого формулой (2.16). Поляризуемость отрицательного иона водорода, найденная из формулы (2.16), равна 226 (берется в атомных единицах). Более точные расчеты поляризуемости Н-были выполнены в работах [144, 159, 160]. Используя пробную функцию с 18 [159] и с 70 варьируемыми параметрами [160], Шварц получил $\beta = 212 \pm 7$.

Джельтман [160] на основе волновой функции Шварца с 70 варьируемыми параметрами нашел $\beta < 202$, а Чанг и Харст [144] на основе волновой функции с 96 варьируемыми параметрами получили $\beta = 206$.

§ 2.3. ФОТОРАСПАД ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИОНА И РАДИАЦИОННЫЙ ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНА АТОМОМ

Сечение фоторазрушения отрицательного иона. Важную роль в явлениях, происходящих в слабоионизованной плазме, играет процесс фотоприлипания электрона к атому или молекуле

$$A + e \rightarrow A^- + \hbar\omega. \quad (2.17)$$

Этим процессом может определяться интенсивность излучения слабоионизованной плазмы в сплошном спектре. Обратный процесс — фотораспад отрицательного иона

$$A^- + \hbar\omega \rightarrow A + e \quad (2.18)$$

используется для нахождения параметров отрицательного иона. Сечения процессов фотоприлипания электрона к атому $\sigma_{\text{прил}}$ и фоторазрушения отрицательного иона $\sigma_{\text{расп}}$ связаны принципом детального равновесия:

$$\sigma_{\text{прил}} = \frac{g_i}{g_a} \cdot \frac{k^2}{q^2} \sigma_{\text{расп}}, \quad (2.19)$$

где g_a , g_i — статистический вес атома и отрицательного иона соответственно; k — волновой вектор фотона, связанный с частотой фотона дисперсионным соотношением $k = \omega/c$; q — волновой вектор свободного электрона.

Сечение фоторазрушения отрицательного иона равно [161—163]

$$d\sigma_{\text{расп}} = (mq\omega/\hbar^2c) |(D_x)_{ji}|^2 dO_q/2\pi. \quad (2.20)$$

Здесь j — начальное состояние атомной системы — состояние отрицательного иона; i — конечное состояние атомной системы, соответствующее освободившемуся электрону и атому; \mathbf{q} — волновой вектор вылетевшего электрона; dO_q — элемент телесного угла, в который вылетает электрон; $\hbar\omega$ — энергия фотона; D_x — проекция оператора дипольного момента электронов атомной системы на направление поляризации фотона. Волновые функции начального состояния в формуле (2.20) нормированы на единицу, волновые функции конечного состояния нормированы следующим образом:

$$\int \Psi_{\mathbf{q}'}^*(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \Psi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) \prod_{i=1}^n d\mathbf{r}_i = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}'),$$

где \mathbf{r}_i — координата i -го электрона; \mathbf{q} , \mathbf{q}' — волновые вектора свободного электрона.

Заметим, что из формулы (2.20) вытекает важное интегральное соотношение для сечения фотораспада. Именно, воспользуемся тем, что сумма сил осцилляторов равна числу валентных электронов: $\sum_j \frac{2m\omega}{e^2\hbar} |(D_x)_{ji}|^2 = n$ ($\hbar\omega$ — разность энергий соот-

ветствующих состояний; n — число валентных электронов, которые, как мы считаем, принимают участие в рассматриваемых переходах). На основе приведенного правила сумм получим

$$\int_0^\infty q dq d\sigma_{\text{расп}} = 2\pi^2 n \cdot e^2/\hbar c. \quad (2.21)$$

Мы воспользовались тем, что у отрицательного иона имеется только одно связанное состояние.

Рассмотрим фотораспад отрицательного иона атома. В этом случае, учитывая сферическую симметрию атомной системы в начальном и конечном состояниях, можно упростить общую формулу (2.20) для сечения фотораспада и выполнить интегрирование по углам. При вычислении матричного элемента в выражении (2.20) для сечения фотоотрыва электрона мы воспользуемся одноэлектронным приближением для волновой функции валентных электронов, которые участвуют в переходе. Тогда волновая функция электронов может быть представлена в виде суммы произведений одноэлектронных волновых функций. Для отрицательного иона волновая функция валентных электронов, находящихся в состоянии с одинаковым значением главного квантового числа, имеет вид [164, 165]

$$\Psi_{LM_L SM_S}(1, 2, \dots, n) = \hat{P} \sum_{\substack{L', s, \mu, m_s, \\ m, \sigma}} G_{LS}^{L's} \begin{bmatrix} s & \frac{1}{2} & S \\ m_s & \sigma & M_S \end{bmatrix} \times \\ \times \begin{bmatrix} L' & l & L \\ \mu & m & M_L \end{bmatrix} \Psi_{L'\mu sm_s}(1, \dots, n-1) \Psi_{lm \frac{1}{2} \sigma}(n). \quad (2.22)$$

Здесь $LM_L SM_S$ — орбитальный момент, его проекция на выделенное направление, спиновый момент и его проекция на выделенное направление для отрицательного иона; $L'\mu sm_s$ — те же квантовые числа для атома; $lm \frac{1}{2} \sigma$ — те же квантовые числа для валентного электрона. В аргументе волновых функций указаны номера валентных электронов (всего отрицательный ион содержит n электронов); \hat{P} — оператор перестановки электронов местами, сохраняющий правильную симметрию волновой функции; $G_{LS}^{L's}$ — генеалогический коэффициент; квадратными скобками обозначены коэффициенты Клебша — Гордана, отвечающие сложению спинов электрона и атома в спин отрицательного иона, а также орбитальных моментов электрона и атома в орбитальный момент отрицательного иона.

Волновую функцию конечного состояния, описывающую атом и освободившийся электрон, в одноэлектронном приближении представим в виде

$$\Psi_{\mathbf{q}} = \frac{1}{\sqrt{n}} \hat{P} \sum_{m_s, \sigma} \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & s & S \\ \sigma & m_s & M_S \end{bmatrix} \Psi_{L'\mu sm_s}(1, \dots, n-1) \varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_n) \chi_{\sigma}(n). \quad (2.23)$$

Здесь $\Psi_{L'\mu sm_s}$ — волновая функция валентных электронов атома, состояние которого описывается квантовыми числами $L'm sm_s$;

$\varphi_{\mathbf{q}}(\mathbf{r}_n)$ — координатная волновая функция освобождающегося электрона, обладающего волновым вектором \mathbf{q} ; $\chi_{\sigma}(n)$ — спиновая волновая функция этого электрона. Мы учли, что полный спин и его проекция для системы, состоящей из атома и электрона, не изменяются в процессе фотоотрыва электрона.

Используя приведенные волновые функции электронов атомной системы, вычислим матричный элемент оператора дипольного момента $\mathbf{D} = \sum_k e \mathbf{r}_k$, где \mathbf{r}_k — координата k -го электрона.

Представим волновую функцию выделенного валентного электрона отрицательного иона в виде произведения координатной и спиновой функций:

$$\Psi_{lm \frac{1}{2} \sigma}(n) = \varphi_{lm}(\mathbf{r}_n) \chi_{\sigma}(n).$$

Учитывая выражения для волновых функций и оператора дипольного момента, получим для искомого матричного элемента в одноэлектронном приближении:

$$(D_x)_{ij} = \sqrt{n} G_{LS}^{L's} \begin{bmatrix} L' & l & L \\ \mu & m & M_L \end{bmatrix} e \langle \varphi_{lm} | x | \varphi_{\mathbf{q}} \rangle,$$

где x — проекция радиуса-вектора электрона на направление поляризации волны; $\langle \varphi_{lm} | x | \varphi_{\mathbf{q}} \rangle$ — одноэлектронный матричный элемент, взятый по координатным волновым функциям φ_{lm} и $\varphi_{\mathbf{q}}$. При получении этого соотношения было использовано правило сумм для коэффициентов Клебша — Гордана

$$\sum_{\sigma, m_s} \left[\begin{array}{ccc} \frac{1}{2} & s & S \\ \sigma & m_s & M_S \end{array} \right]^2 = 1.$$

Просуммируем величину $|(D_x)_{ij}|^2$, входящую в выражение для сечения фотораспада, по конечным состояниям системы, т. е. по проекции орбитального момента атома. Усредним эту величину по начальному состоянию — проекции орбитального момента отрицательного иона. Получим

$$\begin{aligned} \overline{|(D_x)_{ij}|^2} &= n (G_{LS}^{L's})^2 \frac{1}{2L+1} \sum_{m M_L} \left[\begin{array}{ccc} L' & l & L \\ \mu & m & M_L \end{array} \right]^2 e^2 |\langle \varphi_{lm} | x | \varphi_{\mathbf{q}} \rangle|^2 = \\ &= \frac{n}{2l+1} (G_{LS}^{L's})^2 e^2 \sum_m |\langle \varphi_{lm} | x | \varphi_{\mathbf{q}} \rangle|^2. \end{aligned}$$

Мы воспользовались общими правилами суммирования коэффициентов Клебша — Гордана [158].

Усредним выражение для квадрата матричного элемента по направлению поляризации фотона:

$$\overline{|\langle \varphi_{lm} | x | \varphi_q \rangle|^2} = \frac{1}{3} |\langle \varphi_{lm} | r | \varphi_q \rangle|^2.$$

В результате получим для сечения фоторазрушения отрицательного иона с образованием атома в данном состоянии (L', s), выразив это сечение через одноэлектронные матричные элементы, следующее выражение:

$$\sigma_{\text{расп}} = \frac{\omega}{6\pi a_0 c} \cdot \frac{n}{2l+1} \sum_{L', s} q (G_{LS}^{L's})^2 \sum_m \int |\langle \varphi_{lm} | r | \varphi_q \rangle|^2 dO_q, \quad (2.24)$$

где $a_0 = \hbar^2 / me^2$ — радиус Бора. Координатная волновая функция валентного электрона в отрицательном ионе φ_{lm} нормирована на единицу, а координатная волновая функция φ_q освобожденного электрона нормирована следующим образом: $\int \varphi_q^*(\mathbf{r}) \varphi_q(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$, так что вдали от атома $\varphi_q(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r})$.

Проинтегрируем полученное выражение по углам вылета освобожденного электрона, вычислив матричные элементы по угловым волновым функциям этого электрона. Выберем в качестве направления, от которого мы будем отсчитывать все углы, направление \mathbf{k} таким способом, чтобы проекция момента связанного электрона на это направление была равна нулю. Тогда волновая функция валентного электрона в отрицательном ионе может быть представлена в виде

$$\varphi_{lm}(\mathbf{r}) = \frac{1}{r} \mathcal{P}_l(r) \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} P_l(\cos \theta_{rk}).$$

Здесь $\mathcal{P}_l(r)$ — радиальная волновая функция связанного электрона, нормированная на единицу ($\int_0^\infty \mathcal{P}_l^2(r) dr = 1$); $P_l(z)$ — полином Лежандра; θ_{rk} — угол между векторами \mathbf{r} и \mathbf{k} . Разложим по сферическим гармоникам волновые функции освобожденного электрона, записав их в виде

$$\varphi_q(\mathbf{r}) = \sum_p i^p (2p+1) P_p(\cos \theta_{qr}) \frac{u_p(q, r)}{r}.$$

Здесь θ_{qr} — угол между векторами \mathbf{q} и \mathbf{r} , а радиальная волновая функция $u_p(q, r)$ имеет асимптотический вид при $r \rightarrow \infty$:

$$u_p(q, r) = (1/q) \sin(qr - \pi p/2 + \delta_p),$$

где δ_p — фаза рассеяния электрона с моментом p на атоме.

Подставив угловые функции в выражение для матричного элемента, получим для искомой величины:

$$\int |\langle \varphi_{lm} | \mathbf{r} | \varphi_q \rangle|^2 dO_q = \int r r' \cos \theta_{rr'} \mathcal{P}_l(r) \mathcal{P}_l(r') \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \theta_{rk}) \times \\ \times P_l(\cos \theta_{r'k}) \sum_p i^p (2p+1) P_p(\cos \theta_{qr}) u_p(q, r) \sum_{p'} i^{-p'} (2p'+1) \times \\ \times P_{p'}(\cos \theta_{q'r'}) u_{p'}(q, r') dr dr' dO_r dO_{r'} dO_q = (2l+1) \times \\ \times \int \cos \theta_{rr'} P_l(\cos \theta_{rk}) P_l(\cos \theta_{r'k}) \sum_p (2p+1) K_{lp}^2 P_p(\cos \theta_{rr'}) dO_r dO_{r'}$$

Здесь матричный элемент равен $K_{lp} = \int \mathcal{P}_l(r) u_p(q, r) r dr$, в полученном выражении проведено интегрирование по углам вылета электрона, причем использована теорема сложения для полиномов Лежандра [158, 166]:

$$P_p(\cos \theta_{r'q}) = P_p(\cos \theta_{r'r}) P_p(\cos \theta_{rq}) + 2 \sum \frac{(p-m)!}{(p+m)!} \times \\ \times P_p^m(\cos \theta_{r'r}) P_p^m(\cos \theta_{rq}) \cos m\varphi_q$$

Проинтегрировав по углам вылета электрона с помощью теоремы сложения и воспользовавшись при этом рекуррентным соотношением для полиномов Лежандра $(2p+1)xP_p(x) = (p+1) \times P_{p+1}(x) + pP_{p-1}(x)$, найдем для интересующей нас величины:

$$\int |\langle \varphi_{lm} | \mathbf{r} | \varphi_q \rangle|^2 dO_q = \frac{16\pi^2}{(2l+1)} [lK_{l,l-1}^2 + (l+1)K_{l,l+1}^2]$$

В результате получаем для сечения фотораспада атома, приводящего к образованию атома в заданном состоянии [167]:

$$\sigma_{\text{расп}} = \frac{8\pi\omega}{3a_0c} \sum_{l's} q [C_{l-1}K_{l-1}^2 + C_{l+1}K_{l+1}^2], \quad (2.25a)$$

где

$$C_{l\pm 1} = \frac{n(G_{LS}^{l's})^2}{2l+1} \left[\left(l + \frac{1}{2} \right) \pm \frac{1}{2} \right], \quad (2.25b)$$

а $K_{l\pm 1}$ обозначено $K_{l, l\pm 1}$.

Таким образом, задача вычисления сечения фотораспада отрицательного иона сводится к нахождению матричных элементов, взятых по радиальным волновым функциям валентного электрона. При этом мы полагали, что волновые функции остальных электронов не изменяются в результате отрыва валентного электрона от отрицательного иона.

Суммирование в формуле (2.25) проводится по состояниям атома, которые образуются в результате фотоотрыва электрона. Образование возбужденного состояния атома при фоторазруше-

нии отрицательного иона имеет более высокий порог, чем в случае образования атома в основном состоянии. Поэтому на кривой зависимости сечения фотораспада иона от энергии фотона при прохождении очередного порога будет наблюдаться ступенчатое увеличение сечения, отвечающее появлению нового канала процесса. Выясним, в каких состояниях может образоваться атом после отрыва электрона.

Для этого проследим за схемой, которую мы заложили в основу вывода формулы (2.25). Мы использовали одноэлектронное приближение, согласно которому действие остальных электронов на выделенный пробный валентный электрон можно заменить самосогласованным полем. В такой схеме отрыв одного электрона не влияет на состояние остальных электронов. Одноэлектронное приближение хорошо выполняется для атомной системы, так что рассматриваемый процесс — фотоотрыв электрона — полностью определяется переходом только одного из валентных электронов. Однако полная волновая функция электронов обладает определенной симметрией. Следовательно, если ее составить в виде суммы произведений волновой функции одного из валентных электронов и атомного остатка [формула (2.22)], то в такую комбинацию может войти несколько состояний атомных остатков. Поэтому фотоотщепление электрона, отвечающее одноэлектронному переходу, может приводить к образованию нескольких состояний атома. Возбужденные состояния атома при фоторазрушении отрицательного иона образуются в том случае (энергия фотона превышает пороговую для данного процесса энергию), если генеалогический коэффициент $G_{LS}^{L's}$ для этого перехода отличен от нуля. В противном случае процесс связан с двухэлектронным переходом и соответствующее ему сечение на порядки отличается от величины, связанной с одноэлектронным переходом.

В табл. 2.11 представлены значения входящих в формулу (2.25) коэффициентов $C_{l\pm 1}$ в случае, когда валентные электроны отрицательного иона находятся в p -состоянии. Данные взяты из статьи Бейтса [168].

Ниже будут рассмотрены процессы фотоотрыва s - и p -электронов отрицательного иона, представляющие практический интерес.

Фотоотрыв s -электрона от отрицательного иона. Наиболее тщательные расчеты по фотораспаду были проделаны для отрицательного иона водорода. Бейтс и Месси [169] вычислили сечение фотораспада, используя волновую функцию в виде плоской волны для вылетевшего электрона и симметризованную волновую функцию атома водорода для отрицательного иона. Подобный расчет для фотораспада отрицательного иона натрия выполнен Янгом [170]. Чандрасекар [171] предложил использовать соотношения между матричными элементами операторов

Коэффициенты, определяющие сечение фотораспада отрицательного иона с валентными s- и p-электронами

Начальное состояние	Конечное состояние	C_{l-1}	C_{l+1}	Начальное состояние	Конечное состояние	C_{l-1}	C_{l+1}
s^2S	$1S$	—	1	$p^4 3P$	$\left\{ \begin{array}{l} p^3 4S \\ p^3 2D \\ p^3 2P \end{array} \right.$	4/9	8/9
$s^2 1S$	$s^1 2S$	—	2			5/9	10/9
p^2P	$s^2 1S$	1/3	2/3			1/3	2/3
$p^2 3P$	p^2P	2/3	2/3	$p^4 1D$	$\left\{ \begin{array}{l} p^3 4S \\ p^3 2D \\ p^3 2P \end{array} \right.$	0	0
$p^2 1D$	p^2P	2/3	2/3			1	2
$p^2 1S$	p^2P	2/3	2/3			1/3	2/3
$p^3 4S$	$\left\{ \begin{array}{l} p^2 3P \\ p^2 1D \\ p^2 1S \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right.$	$p^4 1S$	$\left\{ \begin{array}{l} p^3 4S \\ p^3 2D \\ p^3 2P \end{array} \right.$	0	0
						0	0
							4/3
$p^3 2D$	$\left\{ \begin{array}{l} p^2 3P \\ p^2 1D \\ p^2 1S \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 0 \end{array} \right.$	$p^5 2P$	$\left\{ \begin{array}{l} p^4 3P \\ p^4 1D \\ p^4 1S \end{array} \right.$	1	2
						5/9	10/9
						1/9	2/9
$p^3 2P$	$\left\{ \begin{array}{l} p^2 3P \\ p^2 1D \\ p^2 1S \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1/2 \\ 5/18 \\ 2/9 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 5/9 \\ 4/9 \end{array} \right.$	$p^6 1S$	$p^5 2P$	2	4

дипольного момента, скорости и ускорения при вычислении сечения фотораспада:

$$\langle 0 | \sum_i z_i | n \rangle = \frac{\hbar}{im\omega} \langle 0 | \sum_i \frac{\partial}{\partial z_i} | n \rangle = \frac{1}{\omega^2} \langle 0 | \sum_i \frac{z_i}{r_i^3} | n \rangle,$$

где r_i — координата электрона и ω — частота перехода. Разобьем пространство, занятое электронами, при исследовании фотораспада отрицательного иона водорода на три области:

$$\left. \begin{array}{l} \text{I. } r_< < 3a_0, \quad r_> < 3a_0; \\ \text{II. } r_< < 3a_0, \quad 3a_0 < r_> < 10a_0; \\ \text{III. } r_< < 3a_0, \quad r_> > 10a_0; \end{array} \right\} \quad (2.26)$$

$$r_< = \min(r_1, r_2), \quad r_> = \max(r_1, r_2).$$

Чандрасекар [172] показал, что в «интеграл ускорения» основной вклад вносит область I, в «интеграл скорости» — область II, в «интеграл длины» — область III. При этом сечения фотораспада, выраженные через интегралы длины, скорости и ускорения, отличаются друг от друга, что связано с неточностью определения волновых функций электрона в областях I, II, III.

Одним из направлений, характерных для дальнейших расчетов сечения фотораспада отрицательного иона водорода, было увеличение точности расчета волновых функций электронов. Было показано [173], что использование в качестве волновой

функции связанного состояния пробной функции с 20 варьируемыми параметрами приводит к тому же результату, что и использование волновой функции [174] с 11 варьируемыми параметрами. Поэтому для дальнейшего уточнения результата необходимо более правильно определить волновую функцию электронов в непрерывном спектре. Чандрасекар и Эльберт [175] находили волновую функцию свободного электрона, считая, что электрон движется в самосогласованном поле атома водорода. Джон [176] увеличил точность расчета, численно решая уравнение Хартри — Фока с обменом для волновой функции электрона в непрерывном спектре. Джелътман и Краус [177] предложили искать волновую функцию электронов в непрерывном спектре на основе вариационного метода Хюльтена — Кона.

Наиболее точные расчеты сечения фотораспада отрицательного иона водорода были выполнены Джелътманом [160]. Он использовал для связанного состояния двухэлектронную волновую функцию Шварца с 70 варьируемыми параметрами, а волновую функцию состояния непрерывного спектра выбирал с 6 варьируемыми параметрами, которые находил на основе метода Хюльтена — Кона. Анализ Джелътмана показывает, что так как используемые им функции наиболее точны в области II согласно делению на области (2.26), то наиболее правильный результат соответствует выражению сечения фотораспада через интеграл скорости.

Расчет сечения фотораспада, использованный в перечисленных работах, производился с помощью волновых функций связанного состояния, полученных вариационным методом. Поэтому хотя данный метод и обеспечивает самую высокую точность, он подходит лишь для случая отрицательного иона водорода и очень трудоемок. В связи с этим важную роль играет расчет сечения фотораспада, основанный на использовании простых функций связанного состояния. Джелътман [141] вычислил коэффициент поглощения H^- и Li^- , найдя волновые функции связанного состояния как решение уравнения Шредингера для электрона в обрезанном кулоновском поле. При определении некоторых параметров таких волновых функций был использован вариационный метод. Таким же образом, но на основе другого эффективного потенциала для электрона был сделан расчет сечения фотораспада отрицательного иона водорода в работе [178].

Более удачный способ вычисления сечения фотораспада отрицательного иона водорода, который может быть использован при изучении фотоотрыва s -электрона от любого отрицательного иона, был предложен Армстронгом [142]. На основе предложенного им метода может быть получена формула для сечения фотоотрыва s -электрона от любого отрицательного иона. Будет выяснено, до каких энергий фотона полученное соотношение дает правильный результат.

Метод Армстронга основан на предположении, что основной вклад в матричный элемент K_1 вносит область больших расстояний от электрона до ядра, при которых для волновых функций свободного и связанного состояний можно воспользоваться их асимптотическими выражениями. Волновая функция слабо связанного электрона выбирается в виде $\mathcal{P}_0 = B \sqrt{2\gamma} \exp(-\gamma r)$, что справедливо вдали от ядра. Эта функция не является нормированной на единицу. Для электрона, находящегося в непрерывном спектре, Армстронг использует асимптотическое выражение функций

$$u_1(q, r) = \frac{1}{q} \left[\cos \delta_1 \left(\cos qr - \frac{\sin qr}{qr} \right) - \sin \delta_1 \left(\sin qr + \frac{\cos qr}{qr} \right) \right].$$

Однако нетрудно показать, что учет фазы приводит к ошибке. Действительно, при учете фазы используемая в данном расчете волновая функция u_1 при $r \rightarrow 0$ имеет особенность $u_1 \sim \sim \sin \delta_1 / r^2$. Значит, в вычисленный указанным способом матричный элемент определенный вклад внесет область малых r , где использованные волновые функции отличаются от точных (Ψ_0 возрастает слабее, чем r^{-1} при $r \rightarrow 0$, а Ψ_k при $r \rightarrow 0$ не возрастает). С другой стороны, пренебрежение сдвигом фазы при больших r в точной волновой функции состояния непрерывного спектра не должно сказаться на величине матричного элемента K_1 . Действительно, $\delta_1 \sim (qa)^3$, где a — величина порядка атомных размеров, так что $\gamma a \ll 1$. Сдвиг для волновых векторов $q \sim \gamma$, при которых сечение имеет максимум, мал, и им можно пренебречь при нахождении части матричного элемента K_1 , отвечающей большим расстояниям от электрона до ядра. Область значений q , где $\delta_1 \sim 1$, соответствует малой величине сечения и не представляет практического интереса.

Таким образом, при небольших энергиях фотона возникает ситуация, когда матричный элемент дипольного момента определяется большими расстояниями от электрона до ядра, так что при его вычислении можно пользоваться асимптотическим видом волновых функций электрона свободного и связанного состояний. Пренебрежение сдвигом фазы в асимптотическом выражении для волновой функции свободного электрона не приводит к заметному изменению результата. Если волновую функцию связанного состояния выбрать в виде $\mathcal{P}_0(r) = = B \sqrt{2\gamma} \exp(-\gamma r)$, а в качестве волновой функции свободного электрона использовать плоскую волну $u_1(q, r) = = \frac{1}{q} \left(\cos qr - \frac{\sin qr}{qr} \right)$, то сечение фотораспада отрицательного иона определится формулой [142]

$$\sigma_{\text{расп}} = \frac{4\pi n}{3} B^2 \frac{e^2}{\hbar c} \cdot \frac{\gamma v^3}{\omega^3}, \quad (2.27)$$

где v — скорость вылетевшего электрона и $\hbar\omega$ — энергия фотона, так что $\hbar\omega = \hbar^2 v^2 / (2m) + \hbar^2 q^2 / (2m)$; n — число валентных электронов в отрицательном ионе. Более точно волновая функция связанного состояния определяется на основании модели конечного радиуса (2.9). В этом случае сечение фотораспада равно (для рассматриваемых отрицательных ионов, у которых валентный электрон находится в s -состоянии, число валентных электронов $n=2$):

$$\sigma_{\text{расп}} = \frac{8\pi}{3c} B^2 \frac{\gamma v^3}{\omega^3} f^2 \left(\frac{q}{\gamma} \right), \quad (2.28)$$

где

$$f(x) = e^{-z_0} \left(1 - z_0 \frac{1+x^2}{2x^2} \right) \cos xz_0 + e^{-z_0} \left(\frac{1+x^2}{2x} z_0 + \frac{1+3x^2}{2x^3} \right) \sin xz_0, \\ z_0 = \rho_0 \gamma = \ln B.$$

При малых значениях параметра z_0 эта функция равна

$$f(x, z_0) = 1 + \frac{z_0^4}{24} (1 - x^2) + O(z_0^5).$$

Например, для отрицательного иона водорода $z_0 = 0,13$, так что написанное разложение может быть представлено в виде $f(x) = 1 + 0,0001(1 - x^2)$, который подтверждает применимость данной формулы для реальных энергий фотона.

Поскольку при получении формулы (2.27) была использована волновая функция свободного электрона, справедливая при больших r , такой результат, как и формула (2.28), является точным, если интеграл z_{0n} определяется большими r . В этом случае значения сечений (2.27) и (2.28) должны совпадать, т. е. критерием применимости формул (2.27) и (2.28) является близость найденных по ним сечений или требование, чтобы $f(k/\gamma)$ мало отличалось от единицы. При слабом нарушении этого условия более точной должна быть формула (2.28). На рис. 2.3 сечение фотораспада H^- , рассчитанное по формулам (2.27) и (2.28), сравнивается с результатами эксперимента [17, 20] и более точного расчета Джелътмана [160].

Фотораспад отрицательных ионов щелочных металлов был рассмотрен Ю. В. Москвиным [179], а также Л. А. Палкиной и Б. М. Смирновым [180]. Ю. В. Москвин волновую функцию связанного электрона нашел на основе метода Хартри—Фока. Метод Хартри—Фока дает возможность правильно определить волновую функцию в области координат, где потенциал взаимодействия электронов с атомным остатком порядка атомных величин. Поэтому основанный на методе Хартри—Фока способ вычисления сечений фотоионизации при удачном выборе волновой функции электрона в непрерывном спектре может дать правильный результат лишь в области энергий фотона порядка потенциала ионизации атома щелочного металла. В работе [180]

при вычислении сечения фотораспада атома щелочного металла предполагалось, что в области энергий фотона, меньших потенциала ионизации атома, матричный элемент дипольного момента для отрицательного иона определяется большими расстояниями электрона до атома. При таких расстояниях от электрона до атома можно воспользоваться одноэлектронным приближением

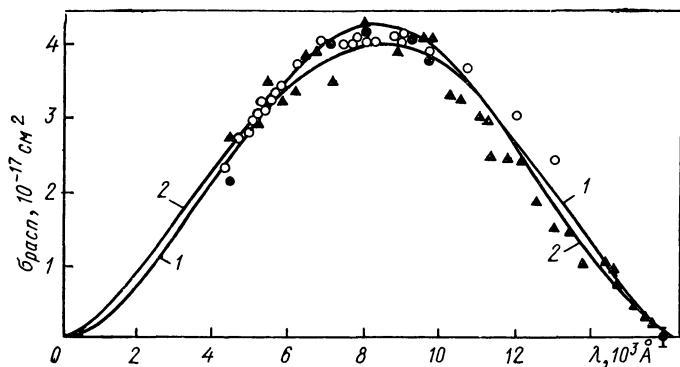


Рис. 2.3 Сечение фотораспада отрицательного иона водорода:

1 — расчет по формуле (2.27); 2 — расчет в соответствии с теоретической работой [38]; экспериментальные данные: ● — [37], ○ — [17], ▲ — [20].

и волновую функцию связанного электрона представить в виде (2.96): $\mathcal{P}_0(r) = B\sqrt{2\gamma}[\exp(-\gamma r) - \exp(-\delta r)]$. Поскольку параметр γ , выражающийся через энергию сродства электрона к атому $\varepsilon(\gamma = (1/\hbar)\sqrt{2m\varepsilon})$, и параметр B , характеризующий асимптотическое поведение волновой функции электрона, известны, параметр β может быть найден из условия нормировки волновой функции. Если в качестве волновой функции электрона в непрерывном спектре выбрать плоскую волну, матричный элемент оператора дипольного момента примет вид (мы пользуемся атомными единицами: $\hbar = m = e = 1$)

$$z_{01} = \frac{4Bq\sqrt{\gamma}}{(\gamma^2 + q^2)^2}. \quad (2.29a)$$

Однако в отличие от случая отрицательного иона водорода для фотораспада отрицательного иона щелочного металла использование в качестве волновой функции свободного электрона плоской волны мало оправдано. Действительно, при энергии электрона порядка энергии сродства атома щелочного металла к электрону фаза рассеяния p -электрона на атоме оказывается порядка единицы. Введение фазы рассеяния в волновую функцию свободного электрона также не исправляет положения, так как в области координат электрона, которая определяет мат-

ричный элемент дипольного момента, волновая функция свободного электрона заметно отличается от своего асимптотического вида.

Чтобы избежать указанной трудности, матричный элемент в работе [180] был представлен в виде

$$z_{0q} = \left[\frac{1}{(\gamma^2 + q^2)^2} - \frac{a}{(\beta^2 + q^2)^2} \right] \cdot 4Bq \sqrt{\gamma}. \quad (2.296)$$

Это выражение отличается от формулы (2.29а) дополнительным варьируемым параметром a . При небольших q , когда результат (2.29а) достаточно точен, результат (2.29б) мало отличается от него, так как $\gamma^2 \ll \delta^2$. Параметр a может быть найден на основе одного из интегральных соотношений:

$$\sum_q f_{0q} = 2 \int_0^\infty (\gamma^2 + q^2) z_{0q}^2 dq = 2;$$

$$\sum_q z_{0q}^2 = \int_0^\infty z_{0q}^2 dq = \frac{1}{3} (r^2)_{00};$$

$$\sum_q \frac{4z_{0q}^2}{(E_q - E_0)} = \int_0^\infty \frac{8z_{0q}^2}{(\gamma^2 + q^2)} dq = \beta.$$

Первое из приведенных соотношений — сумма сил осцилляторов, которая берется для возбуждений иона с энергией, меньшей энергии возбуждения внутренних оболочек, и поэтому равна числу валентных электронов — двум. Вторая и третья суммы, отвечающие квадрату размера слабосвязанного электрона и поляризуемости отрицательного иона, выражаются через волновую функцию связанного электрона, которая известна с большей определенностью, чем волновая функция свободного электрона. При написании приведенных соотношений использовано то, что отрицательный ион щелочного металла и водорода содержит два валентных электрона. В указанном расчете [180] варьируемый параметр был найден из суммы сил осцилляторов, а затем был использован для нахождения двух других сумм с целью выяснения точности представления матричного элемента дипольного момента отрицательного иона формулой (2.29б). Полученные результаты приведены в табл. 2.12, в которой указаны значение параметра a и отношение сумм $(r^2)_{00}$ и β , найденных с использованием параметра a , к значениям этих матричных элементов, полученных с помощью волновой функции связанного электрона. Кроме того, в табл. 2.12 даны максимальные сечения фотораспада отрицательных ионов щелочных металлов.

Параметры фотораспада отрицательных ионов щелочных металлов

Параметры, определяющие сечение фотораспада	H ⁻	Li ⁻	Na ⁻	K ⁻	Rb ⁻	Cs ⁻
γ	0,236	0,21	0,16	0,15	0,14	0,13
B^2	1,4	2,4	1,44	1,8	2,9	2,4
δ	0,75	0,46	0,49	0,38	0,29	0,29
a	0,4	0,7	0,5	0,5	0,8	0,7
$(r^2)_{00}/(r^2)_{\text{точн}}$	1,12	1,16	1,28	1,16	1,14	1,15
$\beta/\beta_{\text{точн}}$	0,97	0,84	0,98	1,02	0,91	1,03
Максимальное сечение фотораспада, 10^{-17} см ²	3,9	8	9	13	20	21

Сечение фотораспада отрицательного иона щелочного металла выражается через матричный элемент z_{0q} формулой

$$\sigma = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{\omega q}{c} \right) z_{0q}^2,$$

а матричный элемент z_{0q} может быть найден из формулы (2.296).

Фотоотрыв p -электрона от отрицательного иона. В этом случае сечение фотораспада, согласно формуле (2.25), имеет вид

$$\sigma_{\text{расп}} = \frac{8\pi}{3a_0c} \omega q (C_0 K_0^2 + C_2 K_2^2), \quad (2.30)$$

где $K_0 = \int_0^\infty \mathcal{P}_1(1, r) u_0(q, r) r dr$ и $K_2 = \int_0^\infty \mathcal{P}_1(1, r) u_2(q, r) r dr$ —

матричные элементы; $u_l(q, r)$ — волновая функция электрона в непрерывном спектре с моментом l ; сумма берется по состояниям образующегося атома, значения коэффициентов C_0, C_2 даны в табл. 2.11. При вычислении матричных элементов в отличие от случая фотоотрыва s -электрона нельзя пользоваться асимптотическим выражением для волновых функций связанного состояния; p -электрон в отрицательном ионе расположен в основном в области, где существенно взаимодействие электрона с атомом, а именно область таких расстояний от электрона до ядра и определяет величину матричных элементов K_0 и K_2 . Клейн и Бракнер [181] определили волновую функцию электрона в отрицательном ионе кислорода, решая уравнение Шредингера для волновой функции электрона, находящегося в самосогласованном поле атома. Обменное взаимодействие электрона с атомом подбирается так, чтобы эффективный потенциал взаимодействия электрона с атомом давал нужную энергию связи. Волновая функция p -электрона в непрерывном спектре определяется численным решением уравнения Шредингера с тем же эффективным потенциалом, что и для p -электрона. Такой же расчет фотораспада O⁻, C⁻, Cl⁻ и F⁻ проведен в работе [182].

Купер и Мартин [182] добиваются лучшего согласия с экспериментально измеренным сечением фотораспада, уточнив асимптотическое поведение волновой функции свободного s -электрона.

Эти расчеты показывают, что матричные элементы K_0 и K_2 определяются областью значений r , при которых волновые функции свободного электрона не сильно отличаются от своего асимптотического вида. Если волновую функцию связанного электрона

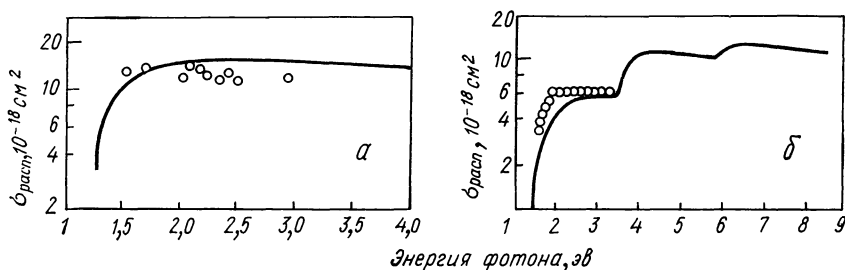


Рис. 2.4. Сечение фотораспада отрицательного иона углерода (а) и кислорода (б) (точки — эксперимент [11, 93, 184], сплошная кривая — расчет [155]).

трона определить формулой (2.10), а для волновых функций свободного электрона воспользоваться их асимптотическими выражениями

$$u_0(q, r) = \frac{1}{q}(qr + \delta_0),$$

$$u_2(q, r) = \frac{1}{q} \left[\sin qr + \frac{3}{qr} \left(\cos qr - \frac{\sin qr}{qr} \right) \right],$$

то получим для матричных элементов K_0 и K_2 , определяющих величину сечения фотораспада [155]:

$$K_0 = - \left\{ 24 \sqrt{q} \left[\sum_i B_i b_i \frac{b_i^2 - q^2}{(b_i^2 + q^2)^4} \right] \cos \delta_0 + \right. \\ \left. + 6 \sqrt{q} \left[\sum_i B_i \frac{4b_i^2 q^2 - (b_i^2 - q^2)^2}{(b_i^2 + q^2)^4} \right] \sin \delta_0; \right.$$

$$K_2 = 24 \sqrt{q} \sum_i B_i b_i \frac{2q^2}{(b_i^2 + q^2)^4}.$$

Сечения фотораспада для O^- и C^- , полученные в работе [155], сравниваются с экспериментальными значениями [74, 93, 184] на рис. 2.4.

Итак, проблема вычисления сечения фотораспада отрицательного иона сводится к нахождению одноэлектронных мат-

ричных элементов K_0 , K_2 . Наиболее точные вычисления этих величин выполнены в работе Робинсона и Джелтмана [183], где использованы одноэлектронные волновые функции, найденные при решении уравнения Шредингера для электрона, который движется в самосогласованном поле атома. Потенциал

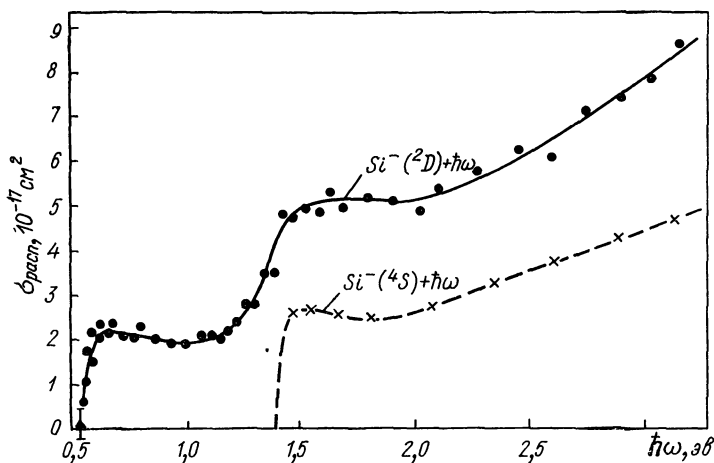


Рис. 2.5. Сечение фотораспада возбужденного отрицательного иона кремния $Si^{-}(^2D)$:
 ● — эксперимент [21], × — расчет [183] для отрицательного иона кремния в основном 4S -состоянии.

самосогласованного поля восстанавливался по параметрам отрицательного иона и атома. Результаты для сечений фотораспада отрицательных ионов представлены в работе [183] в виде таблиц. Некоторые результаты этой работы приведены на рис. 2.5, 2.6.

Согласно формуле (2.25), сечение фотораспада отрицательного иона (см. рис. 2.4—2.6) имеет ступенчатый характер. Появление новой ступеньки на кривой для сечения фотораспада связано с возможностью образования нового состояния продукта реакции — атома. Все состояния, в которых может образоваться атом, имеют одинаковую конфигурацию электронной оболочки, совпадающей с конфигурацией для атома в основном состоянии.

Формула (2.25) справедлива для легких атомов и отрицательных ионов, ибо в ней пренебрегается тонким расщеплением уровней отрицательного иона и атома. Однако спин-орбитальное расщепление уровней нетрудно учесть, если использовать его малость по сравнению с характерными электронными энергиями. Поэтому тонкое расщепление не влияет на волновую функцию валентного электрона в основной области его нахождения, но смещает пороговую энергию фотона, необходимую для

образования данного состояния атома. Учитывая это, можем переписать формулу (2.25) полного сечения фотораспада отрицательного иона в виде

$$\sigma_{\text{расп}} = \frac{8\pi\omega}{3a_0c} \sum_{L', s, J} \frac{(2J+1)q}{(2L'+1)(2s+1)} [C_{l-1}K_{l-1} + C_{l+1}K_{l+1}], \quad (2.31)$$

где L' , s , J — орбитальный момент, спин и полный момент образующегося в результате данного процесса атома; волновой

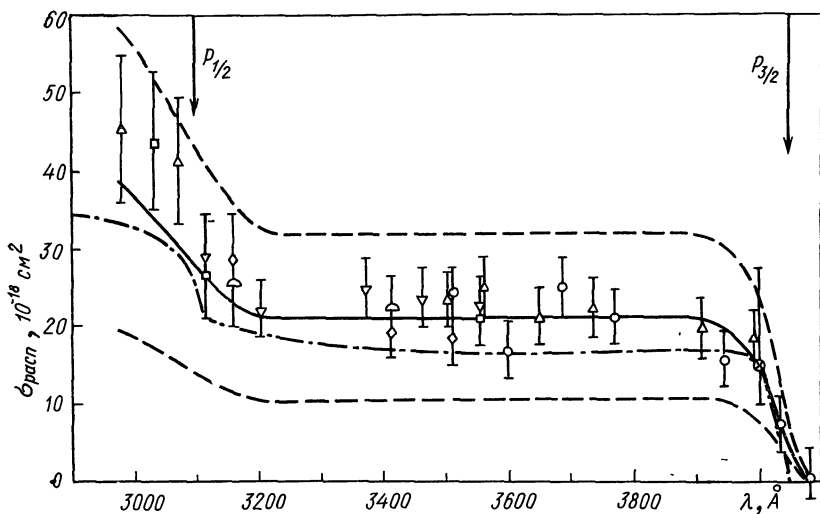


Рис 2.6. Сечение фотораспада отрицательного иона иода.

Эксперимент: \otimes — [189], — — — [198], остальные значки — [185]; теория — — — [183].

вектор q освобождающегося электрона и матричные элементы $K_{l\pm 1}$ берутся с учетом конечного состояния атома.

На рис. 2.6 представлено сечение фотораспада отрицательного иона иода. На приведенных кривых наблюдаются две ступеньки, которые соответствуют появлению атома в разных состояниях тонкой структуры. Подобный вид сечения фотораспада других галогенов, которые измерялись в работах [19, 185—187]. Обширная библиография по сечениям фотораспада отрицательного иона и фотоприлипания электрона к атому собрана в обзоре Бибермана и Нормана [188].

Радиационный захват электрона атомом. Сечение радиационного захвата электрона атомом (фотоприлипания электрона к атому) $\sigma_{\text{прил.}}$, который протекает по схеме (2.17), связано с сечением фотораспада отрицательного иона принципом детального равновесия. Принцип детального равновесия приводит к соотно-

шению (2.19) между сечениями указанных процессов, которое может быть записано в виде

$$\sigma_{\text{прил}} = \frac{(2L+1)(2S+1)}{(2L'+1)(2s+1)} \cdot \frac{\omega^2}{c^2 q^2} \sigma_{\text{расп.}} \quad (2.32)$$

Здесь L, S — орбитальный момент и спин отрицательного иона; L', s — орбитальный момент и спин атома, так что статистический вес отрицательного иона равен $g_i = (2L+1)(2S+1)$, а статистический вес атома $g_a = (2L'+1)(2s+1)$.

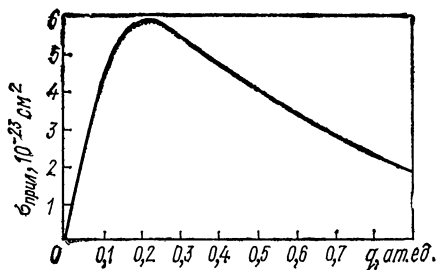


Рис. 2.7. Сечение фотоприлипания электрона к атому водорода.

Представляет интерес проследить за поведением сечений фотораспада отрицательного иона и радиационного захвата электрона атомом вблизи порога реакции. Зависимость сечения от импульса свободного электрона получим, воспользовавшись для свободного электрона асимптотическим

выражением его волновой функции и разложив эту функцию в ряд по малым q . В результате найдем [1, 149, 190]

$$\sigma_{\text{расп}} \sim q^{2l+1}, \quad \sigma_{\text{захв}} \sim q^{2l-1},$$

где l — орбитальный момент свободного электрона. Как видно, для радиационного захвата s -электрона сечение захвата стремится к бесконечности ($\sigma_{\text{захв}} \sim 1/q$) вблизи порога.

Непосредственное измерение сечения радиационного захвата основано на измерении интенсивности излучения слабоионизованной плазмы, которое при определенных условиях целиком определяется фотоприлипанием электрона к атому. Соответствующие измерения были выполнены в газовом разряде [191—193] и в ударной волне [194—197]. Полученные в результате этих измерений сечения менее точны, чем восстановленные по формуле (2.32) на основе сечений фотораспада отрицательного иона. На рис. 2.7 приводится сечение радиационного захвата электрона атомом водорода, полученное с помощью формулы (2.32) на основе представленных на рис. 2.1 данных. На рис. 2.8 дается зависимость от энергии электрона для сечения фотоприлипания электрона к атомам галогенов. Эта зависимость восстановлена в работе [19] на основе измеренных в ней сечений фотораспада отрицательных ионов галогенов с помощью принципа детального равновесия.

Рассматриваемый процесс радиационного захвата электрона атомом может определять характер и интенсивность излучения слабоионизованной плазмы. Так, наиболее интенсивная часть

спектра в излучении Солнца обусловлена фотоприлипанием электронов к атомам водорода. Определим интенсивность фото-рекомбинационного излучения слабоионизованной плазмы, если излучение свободно выходит за пределы системы. Такая ситуация имеет место, во всяком случае для лабораторных систем.

Интенсивность излучения из единицы объема в единицу времени, обусловленная радиационным захватом электронов атомами, равна по определению

$$J = N_e N_a \langle \hbar \omega \sigma_{\text{прил}} \rangle = N_e N_a \frac{g_i}{g_a} \cdot \frac{\hbar^2}{mc^2} \left\langle \frac{\omega^3}{q} \sigma_{\text{расп}} \right\rangle, \quad (2.33)$$

где N_e — плотность электронов; N_a — плотность атомов; угловые скобки означают усреднение по скоростям электронов; при написании этого выражения мы воспользовались соотношением (2.19) между сечением фотоприлипания электрона к атому и сечением фотораспада отрицательного иона.

Формула (2.33) дает для интенсивности фоторекомбинационного излучения плазмы щелочного металла, когда сечение фотораспада соответствующего отрицательного иона определяется формулой (2.27):

$$J = N_e N_a \frac{4\pi}{3} B^2 \frac{e^2 \hbar^2}{m^2} \cdot \frac{\gamma}{c^3} \langle v^2 \rangle.$$

Статистические веса отрицательного иона и атома в рассматриваемом случае равны соответственно $g_i = 1$, $g_a = 2$. Из этой формулы для максвелловского распределения электронов по скоростям получим

$$J = 4\pi B^2 N_e N_a T_e \frac{e^2 \gamma}{\hbar} \left(\frac{\hbar}{mc} \right)^3. \quad (2.34)$$

§ 2.4. РАЗРУШЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИОНА ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ С АТОМОМ

Сечение разрушения отрицательного иона. Один из способов разрушения отрицательных ионов в газе обусловлен соударением отрицательного иона с частицами газа. Этот процесс при

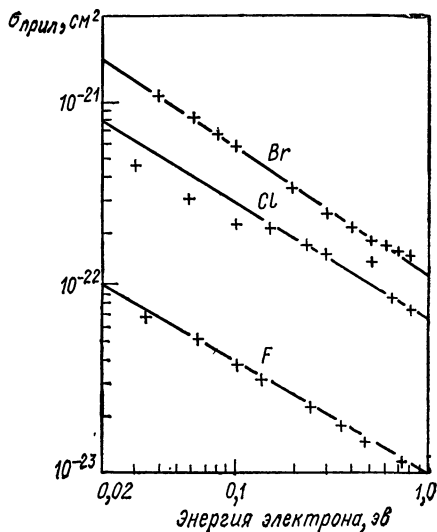


Рис. 2.8. Сечение фотоприлипания электрона к атомам галогенов [19].

тепловых энергиях соударения рассмотрен в гл. 9. Здесь мы остановимся на случае, когда энергия соударения достаточно велика. Нас будет интересовать механизм данного процесса, сечение его, а также спектр электронов, освобождающихся в результате соударения отрицательного иона с атомом или молекулой.

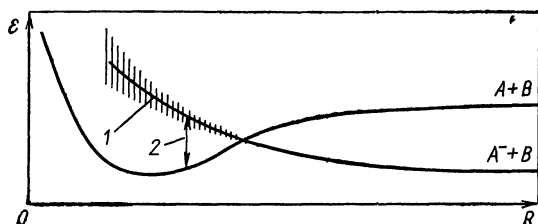


Рис. 2.9. Распад отрицательного иона при соударении с атомом:

1 — автоионизационное состояние; 2 — энергия освободившегося электрона.

При сближении отрицательного иона с атомом терм отрицательного иона молекулы, составленной из рассматриваемых частиц, может пересекаться с границей непрерывного спектра. Так, на рис. 2.9 представлена кривая термов для состояний квазимолекулы, составленной из двух атомов, а также из атома и отрицательного иона. Пересечение термов, соответствующих этим состояниям, и является причиной разрушения отрицательного иона при соударении его с атомом. Если скорость столкновения достаточно мала, то автоионизационное состояние отрицательного иона молекулы успевает распасться, пока расстояние между ядрами меньше расстояния $R_{\text{пер}}$, при котором происходит выход терма в непрерывный спектр. В этом случае можно считать, что разрушение отрицательного иона происходит при любом столкновении, если наименьшее расстояние сближения ядер r_0 меньше расстояния $R_{\text{пер}}$, при котором имеет место пересечение терма отрицательного иона молекулы с границей непрерывного спектра. Тогда вероятность разрушения отрицательного иона равна

$$W = \eta(R_{\text{пер}} - r_0), \quad (2.35)$$

где $\eta(x)$ — единичная функция [$\eta(x) = 1, x > 0$; $\eta(x) = 0, x < 0$]. Отсюда получаем сечения разрушения отрицательного иона [200, 201]:

$$\sigma_{\text{разр}} = \int_0^{r_0=R_{\text{пер}}} 2\pi r dr = \pi R_{\text{пер}}^2 \left[1 - \frac{U(R_{\text{пер}})}{E} \right]. \quad (2.36)$$

Здесь E — кинетическая энергия ядер в системе центра инерции; $U(R)$ — потенциал взаимодействия атома и отрицательного иона; r_0 — наименьшее расстояние сближения ядер при данном прицельном параметре соударения.

На рис. 2.10 приводится сечение разрушения отрицательного иона водорода при соударении с атомом гелия. Сплошная кривая построена на основе формулы (2.36), в которой в соответ-

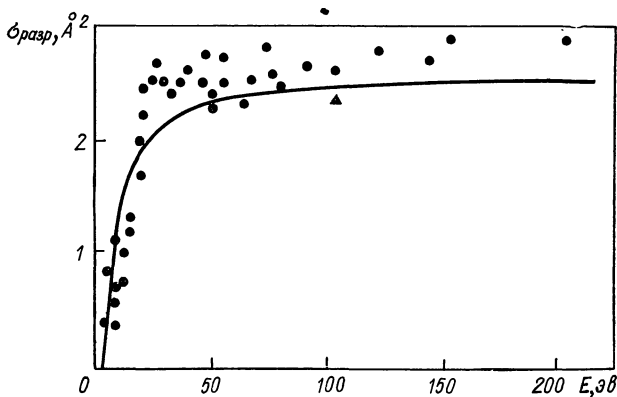


Рис. 2.10. Сечение разрушения отрицательного иона водорода в результате соударения с атомом гелия: — расчет Мэзона и Вандерлайса [201] по формуле (2.36) с $R_0=0,9 \text{ \AA}$; ● — измерения Байлея и др. [205]; ▲ — измерения Хастеда [206].

вии с данными по потенциалу взаимодействия атома гелия с атомом водорода [201, 202] и отрицательным ионом водорода [203, 204] принято $R_{\text{пер}}=0,9 \text{ \AA}$, $U(R_{\text{пер}})=5 \text{ эв}$. Точки на этом рисунке соответствуют экспериментальным данным [205, 206].

На рис. 2.11 измеренные Ю. Ф. Быдиным и В. М. Дукельским [200] сечения разрушения отрицательных ионов брома и иода при соударении с атомом гелия сравниваются с сечениями, рассчитанными по формуле (2.36). Входящие в формулу (2.36) параметры $R_{\text{пер}}$, $U(R_{\text{пер}})$ подбираются таким способом, чтобы различие экспериментальных данных и теоретической кривой было минимальным.

Формула (2.36) перестает быть справедливой при энергиях столкновения, близких к потенциалу отталкивательного взаимодействия иона и атома в точке пересечения терма с границей непрерывного спектра [$U(R_{\text{пер}}) \sim E$]. Причина нарушения формулы (2.36) вблизи порога реакции $A^- + B \rightarrow A + B + e$ связана с тем, что в указанной области энергий столкновения существенными становятся подбарьерные переходы, которые не учитывались при выводе формулы (2.36). Подбарьерные переходы приводят к заметному увеличению сечения распада по сравнению со значением, даваемым формулой (2.36), в области энергий,

где сечение разрушения отрицательного иона мало. По этой же причине экспериментально найденное значение энергии столкновения частиц, отвечающее порогу реакции $A^- + B \rightarrow A + B + e$, должно быть меньше $U(R_{\text{пер}})$.

Поведение сечения разрушения вблизи порога и положение порогов распада для ряда столкновений были экспериментально

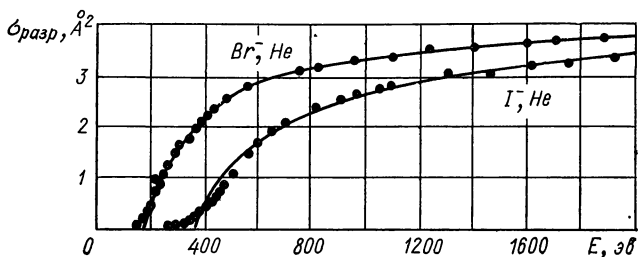


Рис. 2.11. Сечение разрушения отрицательных ионов брома и иода при столкновении этих частиц с атомом гелия:

● — измерения Ю. Ф. Быдина и В. М. Дукельского [200],
 — расчет по формуле (2.36), параметры в которой подбирались. Формула (2.36) для столкновения Br^- и He была представлена в виде $\sigma_{\text{разр}} = 4.1 \text{ \AA}^2 (1 - 180/E)$, а в случае соударения I^- и He — в виде $\sigma_{\text{разр}} = 4 \text{ \AA}^2 [1 - 350/E]$ (E — кинетическая энергия ядер в системе центра инерций, эВ)

получены Ю. Ф. Дукельским и сотр. [200, 207, 208]. Энергия частиц $E_{\text{л}}$ в лабораторной системе координат, в которой первая из частиц покоится, и энергия частиц E в системе центра инерции связаны соотношением

$$E_{\text{л}} = \frac{m_1 + m_2}{m_1} E,$$

где m_1, m_2 — массы частиц. Значит, если при столкновении иона с атомом масса иона намного больше массы атома ($m_2 \gg m_1$), порог реакции в лабораторной системе координат наблюдается при энергиях, значительно превышающих E , может составлять сотни электронвольт и доступен для экспериментального исследования. Это было использовано в работах [200, 207, 208]. В табл. 2.13 приведены экспериментально найденные значения порогов разрушения отрицательных ионов при столкновении с атомом гелия.

Формула (2.36) приводит к слабой зависимости сечения разрушения отрицательного иона от энергии соударения, если энергия столкновения значительно превышает потенциал взаимодействия атомных частиц в области расстояний между ядрами, где происходит отрыв электрона. К настоящему времени выполнено большое количество экспериментальных работ [200, 201, 209—224] по измерению сечения разрушения отрицательного иона

Порог разрушения отрицательных ионов при столкновении с атомом гелия

Ион	Порог распада, эв		Литература
	в лабораторной системе координат	в системе центра инерции	
Te ⁻	180	5,4	[63,208]
Bi ⁻	(200)	(3,8)	[63,208]
I ⁻	290	8,8	[63,208]
	280	8,6	[55,200]
Br ⁻	150	7,2	[55,200]

при соударении с атомом в области энергий столкновения вплоть до килоэлектронвольтных энергий. Измерения тем лучше подтверждают формулу (2.36), чем больше энергия связи электрона у распадающегося отрицательного иона и чем при меньших расстояниях наблюдается выход терма отрицательного иона молекулы в непрерывный спектр*.

При выводе формулы (2.36) мы считали, что вероятность отрыва электрона равна нулю, если расстояние наименьшего сближения больше $R_{\text{пер}}$, и равна единице, если оно меньше $R_{\text{пер}}$. Первое допущение связано с пренебрежением неадиабатическими переходами, а второе — с предположением о малых скоростях соударения и большой ширине автоионизационного уровня отрицательного иона молекулы. Чтобы выяснить точность формулы (2.36) и ее изменение с увеличением скорости соударения частиц, необходимо проследить за вероятностью разрушения отрицательного иона при таких прицельных параметрах соударения его с атомом, когда расстояние минимального сближения r_0 между их ядрами близко к расстоянию $R_{\text{пер}}$, при котором терм отрицательного иона молекулы пересекает границу непрерывного спектра.

А. В. Чаплик [225, 226] рассмотрел случай, когда $r_0 > R_{\text{пер}}$ настолько, что вероятность распада отрицательного иона мала и для ее определения можно воспользоваться адиабатической теорией возмущений. В то же время предполагалось, что при расстоянии между ядрами r_0 энергия связи электрона в квази-молекуле мала, так что ее размеры значительно больше r_0 . Кроме того, предполагалось, что состояние валентного s -электрона отрицательного иона, который освобождается в результате данного процесса, может быть описано на основании модели δ -функции. Полученный при этих предположениях результат

* Т.е. чем больше ширина автоионизационного уровня отрицательного иона молекулы, составленного из сталкивающихся частиц, при расстояниях между ядрами, меньших $R_{\text{пер}}$.

для вероятности отрыва электрона W может быть записан в следующем виде [88]:

$$W = \frac{\sqrt{\pi} g^2 \exp(-\Sigma)}{\sqrt{15\Sigma}}, \quad r_0 > R_{\text{пер}}, \quad \Sigma \gg 1. \quad (2.37a)$$

Здесь g — численный коэффициент порядка единицы, а величина $\Sigma = (f/v)(1 - R_{\text{пер}}/r_0)^{5/2}$, где f не зависит ни от скорости сближения ядер v , ни от минимального расстояния сближения ядер r_0 .

Ю. Н. Демков [227] исследовал случай, противоположный рассмотренному. Минимальное расстояние сближения $r_0 < R_{\text{пер}}$ настолько, что вероятность не распастся для отрицательного иона мала. Волновая функция слабосвязанного электрона описывалась с помощью использованной модели δ -функции и предполагалось, что электрон находится в s -состоянии. Тогда вероятность распада отрицательного иона может быть записана в виде [88]

$$W = 1 - \frac{\pi}{15|\Sigma|}, \quad R_{\text{пер}} > r_0, \quad |\Sigma| > 1. \quad (2.37b)$$

Как следует из формул (2.37 а) и (2.37 б), вероятность перехода зависит от одной и той же комбинации параметров задачи Σ в тех случаях, когда наименьшее расстояние сближения ядер r_0 как больше, так и меньше расстояния пересечения термов $R_{\text{пер}}$. Это позволяет определить зависимость сечения разрушения отрицательного иона от скорости при больших скоростях столкновения. В этом случае формула (2.35) для вероятности отрыва электрона нарушается при значениях r_0 , близких к $R_{\text{пер}}$, для которых параметр $\Sigma \lesssim 1$. Оценим соответствующее изменение сечения разрушения. Считая, что минимальное расстояние сближения r_0 совпадает с прицельным параметром соударения ρ , найдем область прицельных параметров столкновения $\Delta\rho$, при которых формула (2.35) нарушается, из условия

$$\Sigma = (f/v)(\Delta\rho/R_{\text{пер}})^{5/2} \approx 1.$$

Отсюда получим, что изменение сечения разрушения отрицательного иона $\Delta\sigma$, которое обусловлено нарушением формулы (2.35) для прицельных параметров столкновения, близких к $R_{\text{пер}}$, зависит от скорости столкновения по закону $\Delta\sigma \sim v^{2/5}$. Поэтому сечение разрушения отрицательного иона при больших скоростях соударения можем представить в виде

$$\sigma_{\text{разр}} = \pi R_{\text{пер}}^2 [1 + C(v/v_0)^{2/5}]. \quad (2.38)$$

Здесь значение параметра v_0 порядка атомной скорости; численный коэффициент C , вообще говоря, может иметь любой знак в зависимости от состояния отрицательного иона молекулы. В качестве примера формула (2.38) используется на рис. 2.12, на котором представлено сечение разрушения отрицательного

иона водорода при соударении с атомом водорода *. Значения параметров C и v_0 , которые были взяты для этой пары, равны соответственно — 1 и $4 \cdot 10^8$ см/сек. Результаты расчета по формуле (2.38) с указанными значениями параметров представлены на рис. 2.12 крестиками.

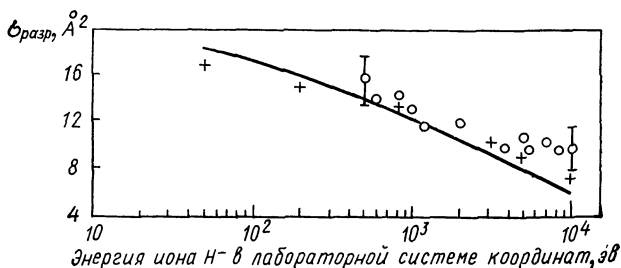


Рис. 2.12. Сечение разрушения отрицательного иона атома водорода при соударении с атомом водорода:

— — расчет Бадсли [243] с использованием вычисленных Бадсли и др. [235] значений для точек пересечения термов и ширины автоионизационных уровней распада в пределе низких энергий ($R_{\text{пер}} = 22 \text{ \AA}^2$); O — измерения Хаммера и др. [210]; + — расчет по формуле (2.38) $\{\sigma_{\text{разр}} = 22 \text{ \AA}^2 [1 - (v/v_0)^{2/5}]\}$, где $v_0 = 4 \cdot 10^8$ см/сек }.

Спектр освобождающихся электронов при разрушении отрицательного иона. На основе рассмотренного механизма разрушения отрицательного иона при соударении с атомом определим спектр вылетевших электронов. Если распад автоионизационного состояния отрицательного иона квазимолекулы происходит при некотором расстоянии $R < R_{\text{пер}}$ между ядрами, то с точностью до ширины автоионизационного уровня энергия вылетевшего электрона равна разности энергии автоионизационного уровня и границы непрерывного спектра (см. рис. 2.9). Введя ширину автоионизационного уровня Γ , имеем для вероятности $W(t)$ того, что отрицательный ион разрушится к моменту времени t :

$$\frac{dW}{dt} = \frac{\Gamma}{\hbar} (1 - W), \quad (2.39)$$

т. е.

$$W = 1 - \exp\left(-\int_{t_{\text{пер}}}^t \frac{\Gamma dt}{\hbar}\right),$$

* Хотя этот процесс протекает по двум независимым каналам, но основной вклад в сечение связан с распадом отрицательного иона, когда освобождающийся электрон находится в нечетном состоянии ($\approx 70-80\%$). Это позволяет использовать формулу (2.38), справедливую для одного канала процесса.

где $t_{\text{пер}}$ — момент времени, в который достигается расстояние между ядрами, соответствующее пересечению терма отрицательного иона молекулы с границей непрерывного спектра.

Поскольку расстояние между ядрами, при котором освобождается электрон, однозначно определяет энергию вылетевшего электрона, то из формулы (2.39) получаем для спектра электронов распада при данном прицельном параметре соударения

$$\frac{dW}{d\varepsilon} = \frac{\Gamma}{\hbar} \cdot \frac{dt}{d\varepsilon} \exp\left(\int_0^{\varepsilon} \frac{\Gamma}{\hbar} \cdot \frac{dt'}{d\varepsilon'} d\varepsilon'\right), \quad (2.40)$$

где ε — энергия вылетевшего электрона.

Как следует из формулы (2.40), функция распределения освобождающихся электронов по энергиям определяется зависимостью ширины автоионизационного уровня от расстояния между ядрами и тем самым от энергии освобождающегося электрона. Пусть эта зависимость имеет вид $\Gamma = a\varepsilon^k$. Тогда, считая ширину уровня малой по сравнению с энергией возбуждения автоионизационного уровня отрицательного иона молекулы, найдем согласно формуле (2.40) для функций распределения вылетающих электронов по энергиям ε :

$$dW/d\varepsilon = C(k+1)\varepsilon^k \exp(-C\varepsilon^{k+1}), \quad (2.41)$$

где $C = a/(v_R \hbar \frac{dE}{dR})$; E — разность терма отрицательного иона молекулы и границы непрерывного спектра; радиальная компонента скорости v_R относительного движения ядер и производная dE/dR берутся в точке пересечения термов.

Определим зависимость ширины автоионизационного уровня отрицательного иона квазимолекулы от энергии освобождающегося электрона в случае, когда $qR_{\text{пер}} \ll 1$, где q — импульс освобождающегося электрона. В данном случае характерный размер, на котором заметно изменяется волновая функция освобождающегося электрона, значительно больше расстояния между ядрами. Поэтому состояние освобождающегося электрона при таких условиях, как и в сферически симметричной системе, можно характеризовать моментом электрона l относительно центра системы.

При рассматриваемых условиях ширина автоионизационного уровня молекулярного отрицательного иона для данного расстояния между ядрами, при котором терм иона находится в непрерывном спектре, определяется формулой [158]

$$\Gamma = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_- | V | \Psi_{\text{мол}} \Psi_q \rangle|^2 g_\varepsilon,$$

где Ψ_- , $\Psi_{\text{мол}}$, Ψ_q — волновые функции отрицательного иона, молекулы и свободного электрона; V — потенциал взаимодействия, приводящий к корреляции между состояниями отрицатель-

ного молекулярного иона и системы, состоящей из молекулы и свободного электрона; g_e — плотность состояний свободного электрона и молекулы, приходящаяся на единичный интервал энергии. При малых импульсах свободного электрона $\hbar q$, нормируя волновую функцию ψ_q на $\delta(\mathbf{q}-\mathbf{q}')$, получаем $g_e \sim q$ и $\psi_q \sim q^l$, так что

$$\Gamma \sim q^{2l+1} \sim \varepsilon^{l+1/2}, \quad (2.42)$$

где l — момент освободившегося электрона. На основе соотношения (2.42) найдем для функции распределения освободившихся электронов по энергиям согласно формуле (2.41)

$$\frac{dW}{d\varepsilon} = C \left(l + \frac{3}{2} \right) \varepsilon^{l+1/2} \exp(-C\varepsilon^{l+3/2}). \quad (2.43)$$

Рассмотрим взаимодействие иона A^- с собственным атомом A , когда валентные электроны находятся в s -состоянии. В этом случае стабильный отрицательный ион существует при наличии двух электронов в его оболочке, что отвечает иону щелочного металла или водорода. Отрицательный ион молекулы, составленный из взаимодействующих частиц, может находиться в состоянии ${}^2\Sigma_u(\sigma_g^2 \sigma_u)$ или в состоянии ${}^2\Sigma_g(\sigma_g \sigma_u^2)$. Здесь квантовые числа σ_g и σ_u характеризуют соответственно четное и нечетное состояния электрона для отражения относительно плоскости симметрии — плоскости, которая перпендикулярна соединяющей ядра линии и делит ее пополам. На рис. 2.13 приведены термы для системы, составленной из двух одинаковых атомов A , а также атома A и отрицательного иона A^- , когда при бесконечном расстоянии между ядрами эти частицы находятся в основном состоянии.

Расчет положения термов и ширины автоионизационного уровня отрицательного иона молекулы был выполнен только для наиболее простой системы H_2^- . Вариационный метод при расчете электронных термов системы H_2^- был использован в работах [229—240]. Однако на основании проведенных расчетов нельзя с полной достоверностью заключить, существует ли связанное состояние отрицательного иона молекулы водорода для наиболее низкого по энергии состояния $H_2^-({}^2\Sigma_u^+)$. Результаты большинства расчетов указывают на неустойчивость этого со-

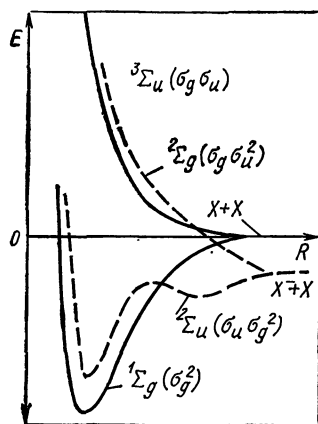


Рис. 2.13. Термы квазимолекулы, составленной из находящихся в основном состоянии двух атомов водорода или щелочного металла, а также из атома и его отрицательного иона.

стояния (отсутствие ямы, как показано на рис. 2.13, которая обеспечит время жизни данного состояния H_2^- , значительно превышающее период колебания ядер). Тем не менее ион H_2^- наблюдался экспериментально [241, 242]. В эксперименте [241], где H_2^- образовывался при столкновении электронов с молекулярным водородом, было обнаружено, что сечение образования H_2^- в 20—30 раз меньше сечения образования H^- . Отсюда, видимо, можно сделать вывод о том, что H_2^- образуется в состоянии ${}^2\Sigma_u^+$, а не в состоянии ${}^4\Sigma$, которое подобно отрицательному иону гелия и, как показывают расчеты [230],

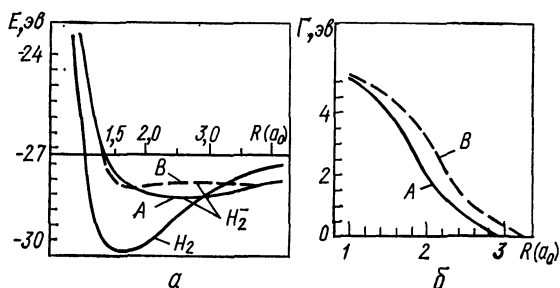


Рис. 2.14. Рассчитанные Бадсли, Герценбергом и Мандлом [235] значения терма $\bar{E}(R)$ автоионизационного состояния отрицательного иона молекулы водорода $(1s\sigma_g^2)(2p\sigma_u)^2\Sigma_u^+$ (а) и ширина $\Gamma(R)$ этого уровня (б).

устойчиво. Вероятность образования отрицательного иона молекулы в состоянии ${}^4\Sigma$ при столкновении электрона с молекулой водорода очень мала, так как этот процесс должен сопровождаться переворотом спина у электрона молекулы.

Вычисление ширины автоионизационных уровней для отрицательного иона молекулы водорода при расстояниях между ядрами порядка размеров атомов производилось в работах [235—237]. На рис. 2.14 приводятся результаты одной из этих работ — термы отрицательного иона молекулы водорода и ширина автоионизационного уровня, выполненные Бадсли, Герценбергом и Мандлом [235] вариационным методом. Кривая *A* получена без учета виртуального распада автоионизационного уровня в состояние молекулы водорода ${}^3\Sigma_u^+$, кривая *B* рассчитана с учетом этого перехода. Подобные результаты для ширины автоионизационного уровня были получены и в работах [236, 237].

Некоторую информацию о ширине автоионизационного уровня отрицательного иона молекулы AB^- может дать исследование процесса $e + AB^- \rightarrow A^- + B$ (см. гл. 9) или процесса возбуж-

дения колебательных уровней электронным ударом. В частности, в случае H_2^- это приводит к значениям ширины автоионизационных уровней, сравнимым с результатами вышеуказанных [235—237] расчетов.

Знание положения термов системы, составленной из атома и отрицательного иона, а также ширины автоионизационного уровня для данной системы необходимо для нахождения сечения разрушения отрицательного иона при столкновении с атомом.

Большинство конкретных расчетов для сечения такого процесса [148, 243—248] относятся к случаю столкновения отрицательного иона водорода с атомом водорода. На рис. 2.12 проводится сравнение экспериментальной зависимости [210] сечения разрушения отрицательного иона водорода с результатами одного из расчетов [243].

Рассмотренный здесь механизм разрушения отрицательного иона молекулы при соударении с атомом отвечает распаду автоионизационного состояния отрицательного иона молекулы. Возможен и другой способ разрушения отрицательного иона, который заключается в переходе отрицательного иона молекулы на другой терм, соответствующий при больших расстояниях между ядрами автоионизационному состоянию атома. При таком механизме перехода автоионизационное состояние атомного отрицательного иона распадается после разлета ядер. Энергия освобожденного электрона равна энергии возбуждения автоионизационного состояния, так что на кривой функции распределения электронов по энергиям появляется пик. Данный механизм разрушения отрицательного иона ответствен за образование быстрых электронов при разрушении отрицательного иона атомным ударом.

Спектр электронов, освобождающихся при развале отрицательных ионов галогенов в результате столкновения с атомами инертных газов при энергиях соударения порядка килоэлектронвольта, был измерен в работах Ю. Ф. Быдина и В. И. Огурцова [249, 250]. Основную массу электронов во всех случаях составляли медленные электроны, появление которых связано с распадом автоионизационного состояния молекулярного иона.

Наряду с этим в некоторых случаях (отрицательный ион иода) на кривой распределения электрона по энергиям наблюдались резонансы, отвечающие образованию отрицательных ионов атомов.

В случае столкновения отрицательного иона иода с атомом гелия число быстрых электронов с энергией 6—7 эв, которые появлялись в результате распада автоионизационного состояния иона I^- , было сравнимо с числом медленных электронов, образующихся при распаде автоионизационного состояния молекулярного иона (HeI^-).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Massey H. S. W. Negative ions. Cambridge University, 1951.
2. Pritchard H. O. Chem. Rev., 1952, v. 52, p. 529.
3. Бучельникова Н. С. «Успехи физ. наук», 1958, т. 65, с. 351.
4. Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. «Успехи физ. наук», 1959, т. 67, с. 581.
5. Фогель Я. М. «Успехи физ. наук», 1960, т. 71, с. 243.
6. Biondi M. A. Advances Electronic and Electr. Phys., 1963, v. 18, p. 67.
7. Смирнов Б. М. «Теплофизика высоких температур», 1965, т. 3, с. 775.
8. Berry R. S., Reiman C. W. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 1540.
9. Branscomb L. M. e. a. Phys. Rev., 1958, v. 111, p. 504.
10. Branscomb L. M., Smith S. J. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 587.
11. Seman M., Branscomb L. M. Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 1602.
12. Steiner V., Seman M., Branscomb L. M. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 1200.
13. Morrison J. D. e. a. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 821.
14. Myer J. A., Samson R. A. J. Chem. Phys., 1969, v. 52, p. 716.
15. Elder F. A., Villarejo D., Ingram M. G. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 758.
16. Weisner J. D., Armstrong B. H. Proc. Phys. Soc., 1964, v. 83, p. 31.
17. Smith S. J., Burch D. S. Phys. Rev., 1959, v. 116, p. 1125.
18. Brehm V., Gusinov M. A., Hall J. L. Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 737.
19. Frank H. e. a. Proc. of 9-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Vienna, 1969, p. 4.
20. Feldman D. Z. Naturforsch., 1970, Bd. 25a, S. 621.
21. Feldman D. Z. Naturforsch., 1971, Bd. 26a, S. 1100.
22. Sutton P., Mayer J. E. J. Chem. Phys., 1935, v. 3, p. 20.
23. Mitchell J. J. Mayer J. E. J. Chem. Phys., 1940, v. 8, p. 282.
24. Wier D. T., Mayer J. E. J. Chem. Phys., 1944, v. 12, p. 28.
25. Metlay M., Kimbal G. J. Chem. Phys., 1948, v. 16, p. 774.
26. Bernstein R. B., Metlay M. J. Chem. Phys., 1951, v. 19, p. 1612.
27. Bailey T. L. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 797.
28. Хвостенко В. И., Дукельский В. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.». 1958, т. 37, с. 651.
29. Бакулина И. Н., Ионов Н. И. «Ж. физ. хим.», 1959, т. 33, с. 2069.
30. Subbiciotti D. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1646.
31. Subbiciotti D. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 2189.
32. Бакулина И. Н., Ионов Н. И. «Докл. АН СССР», 1957, т. 116, с. 41.
33. Бакулина И. Н., Ионов Н. И. «Докл. АН СССР», 1964, т. 155, с. 309.
34. Scheer M. D., Fine J. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 4343.
35. Зандберг Э. Я., Каменев А. Г., Палеев В. И. «Ж. техн. физ.», 1971, т. 41, с. 1057.
36. Зандберг Э. Я., Палеев В. И. «Докл. АН СССР», 1970, т. 190, с. 562.
37. Dunkin D. B., Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. Chem. Phys. Lett., 1972, v. 15, p. 257.
38. Ferguson E. E., Dunkin D. B., Fehsenfeld F. C. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1459.
39. Hart J. F., Herzberg G. Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 79.
40. Hylleraas E., Midtal J. Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 1013.
41. Pekeris C. L. Phys. Rev., 1958, v. 112, p. 1649.
42. Pekeris C. L. Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1470.
43. Holøien E., Midtal J. Proc. Phys. Soc., 1955, v. A68, p. 815.
44. Holøien E. Proc. Phys. Soc., 1964, v. 83, p. 537.
45. Holøien E., Midtal J. Proc. Phys. Soc., 1967, v. 90, p. 883.
46. Weis A. W. Phys. Rev., 1961, v. 122, p. 1826.
47. Clementi E., McLean A. D. Phys. Rev., 1964, v. 133A, p. 419.
48. Clementi E., McLean A. D., Yoshimine M. Phys. Rev., 1964, v. 133A, p. 1274.
49. Clementi E. Phys. Rev., 1964, v. 135A, p. 980.
50. Bates D. R., Moiseiwitsch B. L. Proc. Phys. Soc., 1955, v. A68, p. 540.
51. Johnson H. R., Röhrlich F. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 1612.
52. Edlen B. J. Chem. Phys., 1960, v. 33, p. 98; Handbuch der Physik, 1964, Bd. 27, S. 80.

53. Edie J. W., Rohrlich F. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 623; 1962, v. 37, p. 1151.
54. Crossley R. J. Proc. Phys. Soc., 1964, v. 83, p. 375.
55. Moser C. M., Nesber R. K. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 1336.
56. Weis A. W. Phys. Rev., 1968, v. 166, p. 70.
57. Combas P., Ladanyi A. Z. Phys., 1960, Bd. 158, S. 261.
58. Glocker G. Phys. Rev., 1934, v. 46, p. 111.
59. Glocker G., Sausvilli J. W. Trans. Electrochem. Soc., 1944, v. 95, p. 282.
60. Bates D. R. Proc. Roy. Irish. Acad., 1947, v. A51, p. 151.
61. Rohrlich F. Phys. Rev., 1956, v. 101, p. 69.
62. Чаркин О. П., Дяткина М. Е. «Ж. структ. хим.», 1965, т. 6, с. 422.
63. Дукельский В. М. Сборник, посвященный 70-летию акад. А. Ф. Иоффе. М., Изд-во АН СССР, 1950, с. 138.
64. Altschuler A. P. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 765.
65. Klaus D. Z. anorg. Chem., 1955, Bd. 281, S. 212.
66. Holøien E., Geltman S. Phys. Rev., 1967, v. 153, p. 81.
67. Zollweg R. J. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 4251.
68. Hотор H., Bennett R. A., Lineberger W. C. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2373.
69. Schulz G. J. Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 178.
70. Hagstrum H. D. Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 185.
71. Marriott J., Craggs J. D. E. R. A. Rept L/T, 1954, v. 308.
72. Randolf P. L., Geballe R. Univ. Wash. Techn. Rept, 1958, v. 6.
73. Lagegren C. R. Thesis Univ. Minnesota, Mineap. Minnesota, 1955.
74. Craggs J. D., Tozer B. A. Proc. Roy. Soc., 1958, v. A247, p. 337.
75. Petrocelli A. W. M. Sc. Thesis Provid. Colledge, Rhode Island, 1958.
76. Craggs J. D., Tozer B. A. Proc. Roy. Soc., 1960, v. A254, p. 229.
77. Kraus K. Z. Naturforsch., 1961, Bd. 16a, S. 1378.
78. Curran K. J. Chem. Phys., 1961, v. 35, p. 1849.
79. Fox R. E. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 285.
80. Collin Y., Lossing F. P. J. Chem. Phys., 1957, v. 27, p. 900.
81. Rosenbaum O., Neurt H. Z. Naturforsch, 1954, Bd. 9a, S. 990.
82. Schulz G. J. J. Chem. Phys., 1961, v. 34, p. 1778.
83. Fineman M. A., Petrocelli A. Bull. Amer. Phys. Soc., 1958, v. 3, p. 258.
84. Honing R. E. J. Chem. Phys., 1954, v. 22, p. 126.
85. Ebinghaus H., Neurt H. Z. Naturwissenschaft., 1964, Bd. 51, S. 83.
86. Демков Ю. Н., Друкарев Г. Ф. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 47, с. 918.
87. Смирнов Б. М., Чибисов М. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1965, т. 49, с. 841.
88. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
89. Опарин В. А. и др. «Письма ЖЭТФ», 1970, т. 12, с. 237.
90. Hотор H., Lineberger W. C. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2379.
91. Опарин В. А. и др. «Письма ЖЭТФ», 1971, т. 13, с. 351.
92. Та-You-Wu. Philos. Mag., 1936, v. 22, p. 837.
93. Smith S. J. Proc. of 4-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Upsala, 1959; North-Holland, Amsterdam, 1960, p. 219.
94. Быдин Ю. Ф. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 46, с. 1612.
95. Смирнов Б. М., Чибисов М. И. Отрицательные ионы атомов. Препринт ИАЭ. М., 1965.
96. Дукельский В. М., Зандберг Э. Я., Ионов Н. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1950, т. 20, с. 877.
97. Lee Y., Mahan V. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2893.
98. Дукельский В. М., Ионов Н. И. «Докл. АН СССР», 1951, т. 81, с. 767.
99. Simons J., Seward V. J. Chem. Phys., 1938, v. 6, p. 790.
100. Branscomb L. M., Smith S. J. J. Chem. Phys., 1956, v. 25, p. 598.
101. Фогель Я. М., Анкудинов В. А., Пилипенко Д. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1960, т. 39, с. 26.

102. Фогель Я. М. и др. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1959, т. 36, с. 1312.
103. Фогель Я. М., Козлов В. Ф., Калмыков А. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1959, т. 36, с. 1954.
104. Дукельский В. М., Зандберг Э. Я. «Докл. АН СССР», 1952, т. 86, с. 263.
105. Дукельский В. М. «Докл. АН СССР», 1955, т. 105, с. 955.
106. Дукельский В. М., Соколов В. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1958, т. 35, с. 820.
107. Branscomb L. M. *Advances Electronic and Electr. Phys.*, 1957, v. 9, p. 43.
108. Хвостенко В. И., Султанов А. Ш. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 46, с. 1605.
109. Paulson J. F. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 5491.
110. Blewett J. P., Jones E. J. *Phys. Rev.*, 1936, v. 50, p. 469.
111. Pack J. L., Phelps A. V. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1962, v. 7, p. 131; *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 44, p. 1870.
112. Tiernan T. O., Hughes B. M., Lifshitz C. *Proc. of 7-th Internat. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis. Amsterdam*, 1971, p. 808.
113. Celotta R. e. a. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1971, v. 16, p. 212.
114. Compton R. N. e. a. *Proc. of 7-th Internat. Conf. on Phys. Electr. and Atom. Collis. Amsterdam*, 1971, p. 288.
115. Celotta R. J. e. a. *Phys. Rev.*, 1972, v. 6A, p. 631.
116. Reese R. M., Dibeler V. H., Franklin J. L. *J. Chem. Phys.*, 1958, v. 29, p. 880.
117. De Corpo J. J., Franklin J. L. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 1885.
118. Chupka W. A., Berkowitz J., Gutman D. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 2724.
119. Helbig R. K. B., Rothe E. W. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 1607.
120. Brodhead D. C., Davidovits P., Edelstein S. A. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, я. 3601.
121. Person W. B. *J. Chem. Phys.*, 1963, v. 38, p. 109.
122. Celotta R. e. a. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1970, v. 15, p. 1515.
123. Chupka W. A., Berkowitz J., Gutman D. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 2733.
124. Branscomb L. M. *Phys. Rev.*, 1966, v. 148, p. 110.
125. O'Hare P. A. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 4125.
126. Steiner B. *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, p. 5097.
127. Wood R. H., D'Orazio L. A. *J. Phys. Chem.*, 1965, v. 69, p. 2562.
128. Ferguson E. *Canad. J. Chem.*, 1969, v. 47, p. 1815.
129. Lifshitz C., Hughes B. M., Tiernan T. O. *Chem. Phys. Lett.*, 1970, v. 7, p. 469.
130. Lacmann K., Herschbach D. R. *Chem. Phys. Lett.*, 1970, v. 6, p. 106.
131. Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L. *Advances Chem.*, 1969, v. 80, p. 83.
132. Vogt D. *Int. J. Mass. Spectr. Ion Phys.*, 1969, v. 3, p. 81.
133. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E., Bohme D. K. *Planet Space, Sci.*, 1969, v. 17, p. 1759.
134. Pack J. L., Phelps A. V. *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 4316.
135. Ray J., Page F. M. *Trans. Faraday Soc.*, 1964, v. 60, p. 1042.
136. Compton R. N. e. a. *J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 4634.
137. Dibeler V. H., Liston S. K. *J. Chem. Phys.*, 1968, v. 49, p. 482.
138. Baede A. P. M. *Physica*, 1972, v. 59, p. 541.
139. Беге Г., Солпитер Э. *Квантовая механика атомов. Пер. с англ. М., Физматгиз*, 1960.
140. Chandrasekhar S. *Astrophys. J.*, 1944, v. 100, p. 176.
141. Geltman S. *Phys. Rev.*, 1956, v. 104, p. 346.
142. Armstrong B. H. *Phys. Rev.*, 1963, v. 131, p. 1132.
143. Ohmura T., Ohmura H. *Phys. Rev.*, 1960, v. 118, p. 154.
144. Chung K. T., Hurst R. P. *Phys. Rev.*, 1966, v. 152, p. 35.
145. Roorhan J., Sachs L. M., Weis A. W. *Rev. Mod. Phys.*, v. 32, p. 186.
146. Hartree D., Hartree N. *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 1938, v. 34, p. 550.
147. Чаплик А. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1963, т. 45, с. 1518.

148. Смирнов Б. М., Фирсов О. Б. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 47, с. 232.
149. Branscomb L. M. Atomic and Molecular Processes. 1962. N. Y.— Lond., p. 100.
150. Хартри Д. Расчеты атомных структур. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
151. Lowdin P. O. Phys. Rev., 1953, v. 90, p. 120.
152. Bernal M. J., Boys S. F. Philos. Trans. Roy. Soc., 1952, v. 245, p. 139.
153. Froese C. Proc. Cambridge, Philos. Soc., 1957, v. 53, p. 206.
154. Boys S. F., Price V. E. Philos. Trans. Roy. Soc., 1954, v. 246, p. 451.
155. Москвин Ю. В. «Оптика и спектроскопия», 1964, т. 17, с. 499.
156. Hartree D. Proc Cambridge Philos. Soc., 1955, v. 51, p. 684.
157. Dalgarno A., Lewis J. T. Proc. Roy. Soc., 1955, v. A233, p. 70.
158. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
159. Schwartz C. Phys. Rev., 1961, v. 123, p. 1700.
160. Geltman S. Astrophys. J., 1962, v. 136, p. 935.
161. Гайтлер В. Квантовая теория излучения. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1956.
162. Бете Г. Квантовая механика. Пер. с англ. М., «Мир», 1965.
163. Берестецкий В. Б., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Релятивистская квантовая теория. М., Физматгиз, 1968.
164. Racah G. Phys. Rev. 1942, v. 61, p. 186; 1942, v. 62, p. 438; 1943, v. 63, p. 367.
165. Собельман И. И. Введение в теорию атомных спектров. М., Физматгиз, 1963.
166. Лебедев Н. Н. Специальные функции и их приложения. М., Гостехиздат, 1953.
167. Смирнов Б. М. Физика слабоионизованного газа. М., «Наука», 1972.
168. Bates D. R. Monthly Notices—Roy. Astron. Soc., 1946, v. 106, p. 432.
169. Bates D. R., Massey H. S. W. Astrophys. J., 1940, v. 91, p. 202.
170. Huang K. Astrophys. J., 1945, v. 101, p. 196.
171. Chandrasekhar S. Astrophys. J., 1945, v. 102, p. 223.
172. Chandrasekhar S. Astrophys. J., 1945, v. 102, p. 395.
173. Chandrasekhar S. Astrophys. J., 1958, v. 128, p. 114.
174. Henrich L. R. Astrophys. J., 1944, v. 99, p. 59.
175. Chandrasekhar S., Elbert D. D. Astrophys. J., 1958, v. 128, p. 633.
176. John T. L. Astrophys. J., 1960, v. 131, p. 743; Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 1960, v. 121, p. 41.
177. Geltman S., Kraus M. Bull. Amer. Phys. Soc., 1960, v. 5, p. 339.
178. Tietz T. Phys. Rev., 1961, v. 124, p. 493.
179. Москвин Ю. В. «Теплофизика высоких температур», 1965, т. 3, с. 821.
180. Палкина Л. А., Смирнов Б. М. Сб. трудов МЭИ. М., 1967.
181. Klein M., Bruckner K. Phys. Rev., 1958, v. 111, p. 1115.
182. Cooper J. W., Martin J. B. Phys. Rev., 1962, v. 126, p. 1482.
183. Robinson E. J., Geltman S. Phys. Rev., 1967, v. 153, p. 4.
184. Branscomb L. M., Smith S. J., Tisone G. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 2906.
185. Rothe D. E. Phys. Rev., 1969, v. 177, p. 93.
186. Steiner B. Phys. Rev., 1968, v. 173, p. 136.
187. Mandl A. Phys. Rev., 1971, v. 3A, p. 251.
188. Биберман Л. М., Норман Г. Э. «Успехи физ. наук», 1967, т. 91, с. 193.
189. Spence D., Schulz G. J. Phys., Rev., 1972, v. 3, p. 1974.
190. Wigner E. P. Phys. Rev., 1948, v. 73, p. 1002.
191. Boldt G. Z. Phys., 1959, Bd. 154, S. 319, 330.
192. Morris J. C., Bach G. R. Bull. Amer. Phys. Soc., 1964, v. 9, p. 709.
193. Popp H. P. Z. Naturforsch., 1965, Bd. 20a, S. 642.
194. Weber O. Z. Phys., 1958, Bd. 152, S. 281.
195. Allen R. A., Textoris A. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3445.
196. Böhm A., Rehder L. Z. Naturforsch., 1965, Bd. 20a, S. 114.
197. Hamberger S. M., Johnson A. W. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 1965, v. 5, p. 683.

198. Smith K. C., Brauman J. I. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1132.
199. Warneck P. Chem. Phys., Lett., 1969, v. 3, p. 532.
200. Былин Ю. Ф., Дукельский В. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1956, т. 31, с. 569.
201. Mason E. A., Vanderslice J. T. J. Chem. Phys., 1958, v. 28, p. 253.
202. Muschlitz E. E., Bailey T. L., Simons J. H. J. Chem. Phys. 1956, v. 24, p. 1202.
203. Taylor H. S., Harris F. E. Molec. Phys., 1963—1964, v. 7, p. 287.
204. Barua A. K., Chatterjee S. Molec. Phys., 1963—1964, v. 7, p. 442.
205. Bailey T. L., May C. J., Muschlitz E. E. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 1446.
206. Hasted J. B. Proc. Roy. Soc. 1952, v. A212, p. 235.
207. Дукельский В. М., Зандберг Э. Я. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1951, т. 21, с. 1270
208. Дукельский В. М., Зандберг Э. Я. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1953, т. 24, с. 339.
209. Hasted J. B. Proc. Roy. Soc., 1952, v. A212, p. 235.
210. Hummer D. G. e. a. Phys. Rev., 1960, v. 119, p. 668.
211. Hasted J. B. Proc. Roy. Soc., 1954, v. A222, p. 74.
212. Hasted J. B. Proc. Roy. Soc., 1955, v. 227, p. 476.
213. Hasted J. B., Smith R. A. Proc. Roy. Soc., 1956, v. 235, p. 349.
214. Dillon J. A. e. a. J. Chem. Phys., 1955, v. 26, p. 776.
215. Hasted J. B. In: Atomic and molec. processes. N. Y.—L., 1962, p. 696.
216. Doering J. P. J. Chem. Phys., 1964, v. 41, p. 1164.
217. Былин Ю. Ф. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 46, с. 1612.
218. Былин Ю. Ф. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1965, т. 49, с. 1094.
219. Былин Ю. Ф. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1966, т. 50, с. 35.
220. Williams J. F. Phys. Rev., 1967, v. 154, p. 11.
221. Roche A. E., Goodyear C. C. J. Phys., 1969, v. B2, p. 191.
222. Wynn M. J., Martin J. D., Bailey T. L. J. Chem. Phys. 1970, v. 52, p. 191.
223. Compton R. N., Bailey T. L. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 454.
224. Дымов Г. Н., Росляков Г. В. «Ж. техн. физ.», 1972, т. 42, с. 118.
225. Чаплик А. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1963, т. 45, с. 1518.
226. Чаплик А. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 47, с. 126.
227. Демков Ю. Н. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 46, с. 1126; 1965, т. 49, с. 885.
228. Eyring H., Hirschfelder J. O., Taylor H. S. J. Chem. Phys., 1936, v. 4, p. 479.
229. Dalgarno A., McDowell M. Proc. Phys. Soc., 1956, v. A69, p. 615.
230. Fisher-Jjalmars I. Arkiv fys., 1959, v. 16, p. 33.
231. Gupta V. K. Physica, 1959, v. 25, p. 190; 1960, v. 26, p. 335.
232. Fisher-Hjalmars I. Arkiv fys., 1961, v. 20, p. 461.
233. Taylor H. S., Harris F. E. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1012.
234. Sommerville W. R. Proc. Phys. Soc., 1966, v. 89, p. 185.
235. Bardsley J. N., Herzenberg A., Mandl F. Proc. Phys. Soc., 1966, v. 89, p. 305.
236. Дубровский Г. В., Янев Р. К., Обьедков В. Д. «Теор. и эксперим. хим.», 1967, т. 3, с. 601.
237. Chen J. C. Y., Peacher J. L. Phys. Rev., 1968, v. 167, p. 30.
238. Burke P. G. J. Phys., 1968, v. B1, p. 586.
239. Buerly R., Beaty E. C. J. Geophys. Res., 1971, v. 76, p. 4596.
240. Wong S. F., Vorburget T. V., Woo S. B. Phys. Rev., 1972, v. 5A, p. 2598.
241. Хвостенко В. И., Дукельский В. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1958, т. 34, с. 1026.
242. Carter E. B., Davis R. H. Rev. Sci. Instr., 1963, v. 34, p. 93.
243. Bardsley J. N. Proc. Phys. Soc., 1967, v. 91, p. 300.
244. Смирнов Б. М. «Ж. техн. физ.», 1968, с. 38, с. 1784.
245. Chen J. C. Y., Peacher J. L. Phys. Rev., 1968, v. 168, p. 56.
246. Brown J. C., Dalgarno A. J. Phys., 1969, v. B2, p. 885.
247. Janev R. K., Tančić A. R. J. Phys., 1971, v. 4B, p. 219.

248. Демков Ю. Н., Друкарев Г. Ф., Кучинский В. В. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1970, т. 58, с. 944.
249. Быдин Ю. Ф. «Письма ЖЭТФ», 1967, т. 6, с. 857.
250. Быдин Ю. Ф., Огуцов В. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1969, т. 57, с. 1908.
251. Parkes D. A., Sugden T. M. J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1972, part 2, v. 68, p. 600.
252. Smith K. C. e. a. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2758.
253. McFarland M. e. a. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2358.
254. Feldman D. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Belgrade, 1973.
255. Patterson T. A., Hotop H., Lineberger W. C. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Belgrade, 1973.

§ 3.1. ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ В ПЛАЗМЕ

Метастабильные состояния атомов представляют собой состояния, переход из которых в основное состояние в результате дипольного излучения запрещен. В приложении 3 приводится таблица метастабильных состояний атомов, откуда видно, что такие состояния имеются у многих элементов и соответствуют наиболее низкому возбужденному состоянию атома. Примером метастабильного состояния может служить состояние H ($2S_{1/2}$) или He⁺ ($2S_{1/2}$). Как показывает эксперимент, время жизни H ($2S_{1/2}$) больше $2 \cdot 10^{-3}$ сек [1], а время жизни He⁺ ($2S_{1/2}$) больше 10^{-3} сек [2]. При этом хотя уровень $2S_{1/2}$ лежит выше уровня $2P_{1/2}$, но, поскольку расстояние между ними мало ($\sim 0,035$ см⁻¹), переход между этими состояниями в результате излучения длится достаточно долго (для водорода [3] $\tau \approx \approx 5 \cdot 10^9$ сек).

Время жизни состояния H ($2S_{1/2}$) определяется его распадом с переходом в состояние $1S_{1/2}$ в результате излучения двух фотонов и составляет [3] 0,122 сек. Указанная величина может быть рассчитана с хорошей точностью, намного превышающей возможности эксперимента. Наиболее точный расчет [4] приводит к частоте двухфотонного распада водородоподобного иона в $2S_{1/2}$ -состоянии, равной $(8,2283 \pm 0,0001) Z^6$ сек⁻¹, где Z — заряд ядра. Время жизни состояния $2S_{1/2}$ относительно перехода в состояние $1S_{1/2}$ с излучением одного магнитно-дипольного фотона значительно больше и составляет для атома водорода $2 \cdot 10^7$ сек [5].

Важное практическое значение имеют метастабильные состояния гелия He (2^3S) и He (2^1S). Время жизни состояния 2^3S особенно велико и оказывается порядка $2,5 \cdot 10^8$ сек [6, 7]. Теоретическое значение времени жизни метастабильного состояния He (2^1S) относительно двухфотонного распада составляет $20 \cdot 10^{-3}$ сек [6—8]. Экспериментальное значение этой величины согласно [9] равно $(38 \pm 8) \cdot 10^{-3}$ сек, а согласно измерениям [10] составляет $(20 \pm 2) \cdot 10^{-3}$ сек.

Поскольку время жизни метастабильных состояний атомов относительно излучения на несколько порядков превышает характерные времена столкновения частиц в низкотемпературной

плазме, то метастабильные атомы могут в большом количестве накапливаться в низкотемпературной плазме. Так, в установке Харьковского ФТИНТ [11] плотность метастабильных атомов гелия в начальный момент создания плазмы при определенных условиях превышала 10^{13} см^{-3} при полной плотности гелия 10^{17} см^{-3} и превосходила плотность электронов ($\sim 10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-3}$). Еще более высокая плотность метастабильных молекул была достигнута в слабоионном разряде в азоте [12]. Плотность метастабильных молекул азота в этом случае при благоприятных условиях достигала величины 10^{14} см^{-3} .

Высокая плотность метастабильных атомов в слабоионизованной плазме оказывает влияние на свойства плазмы. В разных конкретных системах и явлениях природы это проявляется по-своему. Мы приведем в качестве примера использования высокой плотности метастабильных атомов гелий-неоновый лазер. Такой лазер благодаря некоторым свойствам (простота конструкции и низкая стоимость, высокая стабильность) получил наибольшее распространение среди газовых лазеров. Основу гелий-неонового лазера составляет разряд в смеси гелия и неона. Принцип работы этого лазера основан [13] на механизме разрушения метастабильных атомов гелия, который связан с образованием возбужденных атомов неона. В оптимальных режимах непрерывно работающего лазера плотность возбужденных атомов оказывается [14, 15] порядка 10^{12} см^{-3} и на порядок превышает плотность электронов в системе.

Поскольку время жизни метастабильных атомов по отношению к излучению велико, то разрушение метастабильных атомов в слабоионизованной плазме происходит в результате столкновения с частицами плазмы и ухода их на стенки. Процесс разрушения метастабильных атомов при соударении с атомами газа характеризуется малыми сечениями. Этот процесс связан с излучением метастабильного атома в момент столкновения (см. [17]), ибо квазимолекула, составленная из сталкивающихся атомов в метастабильном и основном состояниях, может перейти в более низкое состояние в результате дипольного излучения.

В табл. 3.1 приведены связанные с переходом в основное состояние сечения разрушения метастабильных атомов при соударении со своими атомами при тепловых энергиях соударения. В случае систем, составленных из легких атомов, в результате излучения фотона сохраняется полный спин системы. Поэтому времена излучения квазимолекул, составленных из $\text{He} (2^3S) - \text{He} (1^1S)$, $\text{Ne} (3P_2) - \text{Ne} (1^1S)$, весьма малы и сечения разрушения метастабильных атомов $\text{He} (2^3S)$ и $\text{Ne} (3P_2)$ при соударении со своими атомами малы по сравнению с приведенными в табл. 3.1 значениями.

При столкновении метастабильных атомов и молекул с молекулами возможна передача энергии возбуждения метастабильных состояний на электронно-колебательные состояния мо-

Таблица 3.1

Сечение разрушения метастабильных атомов в собственном газе при комнатной температуре

Атом	He ($2^1 S$)	Ne ($3P_2$)* ²	Ar ($3P_2$)* ²	Ar ($3P_0$)*
Сечение разрушения, 10^{-20} см^2	1,0 [18], 3 [19]	9 [18]	2 [20, 21], 1,8 [22]	10 [22]
	* Уровень $1s_3$ в обозначениях Пашена.			
	* ² Уровень $1s_5$ в обозначениях Пашена.			

лекул. В этом случае сечения разрушения метастабильных состояний могут превышать значения, представленные в табл. 3.1. Для метастабильного состояния молекулы азота $A^3\Sigma_u$, согласно измерениям Криша [23], сечение разрушения молекулой азота меньше $7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^2$, молекулой водорода составляет $2,5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^2$, молекулой CO — $1,5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$, молекулой O_2 — $1,9 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2$. Сечения тушения $1s_3$ - и $1s_5$ -уровней аргона молекулой водорода составляют соответственно [169] $0,51 \text{ \AA}^2$ и $0,72 \text{ \AA}^2$.

Весьма важный процесс тушения метастабильных атомов при соударении с частицами примеси в том случае, когда потенциал ионизации примеси меньше энергии возбуждения метастабильных атомов, связан с ионизацией частиц примеси. Такой процесс носит название эффекта Пеннинга и подробно рассмотрен в гл. 11.

При достаточной степени ионизации плазмы процессы тушения метастабильных атомов в ней протекают в результате столкновения с электронами плазмы. Сечение девозбуждения атома медленным электроном, энергия которого значительно меньше энергии перехода, обратно пропорционально скорости налетающего электрона [24]. Поэтому константа тушения метастабильного атома при малой энергии электронов не зависит от энергии электронов.

Воспользуемся принципом детального равновесия и выразим константу тушения метастабильного состояния при соударении с медленным электроном через сечение возбуждения атома в метастабильное состояние вблизи порога. Согласно принципу детального равновесия, сечения возбуждения и девозбуждения метастабильного атома связаны соотношением [25, 26]

$$g_m E \sigma_{0m}(E) = g_0 (E - E_0) \sigma_{m0}(E - E_0). \quad (3.1)$$

Здесь g_0 , g_m — статистический вес атома в основном и метастабильном состояниях соответственно; E_0 — энергия возбуждения метастабильного состояния; σ_{0m} , σ_{m0} — сечения возбуждения и девозбуждения атома электронным ударом (в скобках указаны энергии, при которых они берутся).

Из соотношения (3.1) получим для константы тушения метастабильного состояния медленным электроном:

$$k_{\text{туш}} = \left\langle \sqrt{\frac{2e}{m}} \sigma_{m0}(\varepsilon) \right\rangle \frac{g_m}{g_0} \sqrt{\frac{2}{m}} E_0 \left. \frac{d\sigma_{0m}}{d\sqrt{E}} \right|_{E_0}, \quad (3.2)$$

где m — масса электрона; угловые скобки соответствуют усреднению по энергиям медленного электрона.

В случае тушения метастабильного состояния атома гелия в состоянии 2^3S формула (3.2) с использованием данных Шульца и Фокса [27, 28] для сечения возбуждения атома гелия электронным ударом приводит к значению $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$ для константы тушения метастабильного состояния медленным электроном. В этом случае $g_m=3$, $g_0=1$. Непосредственные измерения указанной величины, выполненные в работе [29], дают для константы тушения $(2,5 \pm 1) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$, а согласно измерениям работы [30], эта величина равна $(1,7 \pm 1) \cdot 10^{-9} \text{ см}^3/\text{сек}$ *. Тушение метастабильного атома гелия He (2^1S) при соударении с электроном связано с переводом атома гелия в другое метастабильное состояние [He (2^3S)]. Эта величина равна $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{сек}$, согласно измерениям Фелпса [19], и $(7 \pm 3) \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{сек}$, согласно экспериментальным данным работы [29].

Учет процессов образования и разрушения метастабильных атомов при определенных конкретных условиях позволяет выяснить, по каким каналам будут образовываться и распадаться метастабильные атомы. Например, при зажигании импульсного разряда в гелии после прекращения разряда возбужденные атомы быстро (за время порядка 10^{-7} сек) высвечиваются, что приводит к образованию атомов в основном и метастабильном состояниях. Поэтому в распадающейся слабоионизованной плазме кроме атомов в основном состоянии и заряженных частиц присутствуют метастабильные атомы.

Закон изменения плотности метастабильных атомов зависит от способа уничтожения заряженных частиц и метастабильных атомов. Пусть заряженные частицы исчезают в результате тройной рекомбинации, причем каждая рекомбинация приводит к появлению метастабильного атома. Пусть разрушение метастабильных атомов осуществляется в результате соударения с электронами. Это имеет место в системе достаточных размеров, так что время ухода ионов и метастабильных атомов на стенки велико по сравнению с характерными временами изменения их плотностей за счет рассматриваемых механизмов. Тогда уравне-

* В работе [39] на основании анализа параметров распадающейся плазмы гелия для рассматриваемой константы предлагается значение $10^{-8} \text{ см}^3/\text{сек}$. Однако эта цифра завышена, ибо при ее получении использовалось заниженное значение константы тройного образования метастабильной молекулы гелия.

ние баланса для плотности электронов N_e и метастабильных атомов N_m имеет вид

$$\frac{dN_e}{dt} = -\mathcal{N}N_e^3, \quad \frac{dN_m}{dt} = \mathcal{N}_e N_e^3 - k_{\text{туш}} N_m N_e. \quad (3.3)$$

Здесь \mathcal{N} — константа тройной рекомбинации, которая при тепловых энергиях имеет порядок 10^{-19} см⁶/сек (см. гл. 7), а $k_{\text{туш}}$ — константа разрушения метастабильного атома электронным ударом. Из уравнения (3.3) следует, что $N_m \sim N_e^2 \mathcal{N}_e / k_{\text{туш}}$, откуда находим, что плотность He ($2^3 S$) порядка плотности электронов при $N_e \sim 10^{10}$ см⁻³. Плотность метастабильных атомов He ($2^1 S$) на два порядка меньше из-за сильного разрушения. Наличие других каналов уничтожения заряженных частиц и метастабильных атомов приводит к другим соотношениям между их плотностями.

§ 3.2. ДИФFUЗИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ В ГАЗЕ

Поскольку время жизни метастабильных атомов за счет излучения велико, они разрушаются в низкотемпературной плазме как в результате соударения с частицами плазмы, так и в результате дезактивации на стенках. Дезактивация метастабильных атомов в результате соударения с атомами и молекулами адиабатически маловероятна. Разрушение метастабильных атомов электронным ударом протекает с характерными сечениями порядка площади поперечного сечения атома. Однако плотность электронов в слабоионизованной плазме невелика, так что указанному процессу соответствуют немалые времена. Поэтому при определенных условиях время жизни метастабильного атома в плазме определяется временем ухода его на стенки сосуда. Поскольку время ухода атома на стенки выражается через коэффициент диффузии метастабильного атома, в данном параграфе будет представлена информация о коэффициенте диффузии метастабильного атома в газе.

Коэффициент диффузии метастабильного атома в газе выражается через сечение столкновения метастабильного атома с частицами газа. Поскольку сечение упругого соударения частиц в плазме значительно превышает сечения неупругих процессов, то коэффициент диффузии метастабильного атома в газе связан с усредненным сечением упругого соударения частиц газа. В первом приближении Чепмена — Энскога соотношение между этими величинами имеет вид [31, 32]

$$D_I N = 3 \sqrt{2\pi T} / 16 \sqrt{\mu} \bar{\sigma}. \quad (3.4)$$

Здесь D_I — коэффициент диффузии атомов в первом приближении Чепмена — Энскога; T — выраженная в энергетических единицах температура газа; μ — приведенная масса ядер; $\bar{\sigma}$ — усредненное сечение, которое определяется формулой

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \exp(-x) x^2 \sigma^*(x) dx, \quad (3.5)$$

где $x = \mu v^2 / 2T$ — относительная скорость соударения; $\sigma^*(x) = \int (1 - \cos \theta) d\sigma$ — диффузионное сечение рассеяния (θ — угол рассеяния); $d\sigma$ — дифференциальное сечение упругого рассеяния при соударении метастабильного атома с частицей газа.

Первое приближение Чепмена — Энскога позволяет определить коэффициент диффузии с практически достаточной точностью. Так, если столкновение метастабильного атома с частицей газа рассматривать по модели жестких сфер (т. е. считать, что рассеяние изотропно $d\sigma/d \cos \theta = \text{const}$ и диффузионное сечение рассеяния не зависит от скорости), то результат первого приближения Чепмена — Энскога отличается от точного результата на 2%. Такая точность нас вполне устраивает, ибо она значительно выше точности, с которой известны сечения. Поэтому в дальнейшем при вычислении коэффициента диффузии мы будем пользоваться формулой (3.4).

Формула (3.4) позволяет выразить коэффициент диффузии метастабильного атома в газе через потенциал взаимодействия метастабильного атома с частицей газа. Потенциал взаимодействия атомов в области, где его величина порядка тепловой энергии, резко убывает с изменением расстояния между ядрами. Действительно, он складывается из двух частей — обменного (короткодействующего) и дальнодействующего потенциалов взаимодействия, каждый из которых в случае взаимодействия атомов довольно резко убывает с увеличением расстояния между ядрами. Таким образом, в реальном случае мы имеем малый параметр $\frac{1}{n} = \frac{U(R_0)}{R_0 dU(R_0)/dR} \ll 1$ ($U(R)$ — потенциал взаимодействия атомов, расстояние между ядрами R_0 дается соотношением $U(R_0) = T$).

Воспользовавшись наличием малого параметра $1/n \ll 1$, мы можем в более простом виде представить формулы (3.4), (3.5), устанавливающие связь между коэффициентом диффузии метастабильных атомов в газе и потенциалом взаимодействия $U(R)$ метастабильного атома с частицей газа. В случае отталкивательного взаимодействия между ними учет первых двух членов разложения* по указанному малому параметру приводит к следующему выражению для усредненного сечения рассеяния в формуле (3.4) [33]:

$$\bar{\sigma} = \pi R_1^2, \quad \text{причем } U(R_1) = 2,2T. \quad (3.6)$$

Данная формула получена в предположении, что ядра движутся по классическому закону. Классическое описание движе-

* Учет только первого члена разложения по данному параметру отвечает модели жестких сфер и приводит к соотношению $\bar{\sigma} = \pi R_1^2$, $U(R_1) \sim T$.

ния ядер при расчете диффузионного сечения рассеяния справедливо при условии

$$\mu R_0 v / \hbar \gg 1,$$

где μ — приведенная масса ядер; v — относительная скорость их столкновения; R_0 определяется соотношением $U(R_0) = \mu v^2 / 2$. В случае диффузии метастабильных атомов гелия это условие нарушается при низких температурах.

Если потенциал взаимодействия метастабильного атома с частицей газа отвечает притяжению, то диффузионное сечение в формуле (3.5) совпадает с сечением захвата при соударении частиц. Пусть в области расстояний между ядрами, определяющей сечение захвата, потенциал взаимодействия аппроксимируется формулой $U(R) = -a/R^n$. Тогда сечение захвата равно [34]

$$\sigma_{\text{захв}} = \frac{\pi n}{n-2} \left[\frac{a}{2E} (n-2) \right]^{2/n},$$

где E — энергия столкновения ядер в системе центра инерций. Входящее в формулу (3.4) усредненное по максвелловскому распределению атомов диффузионное сечение рассеяния частиц в рассматриваемом случае потенциала притяжения равно [34]

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2} \Gamma \left(3 - \frac{2}{n} \right) \sigma_{\text{захв}}(T). \quad (3.7)$$

Таким образом, используя конкретный потенциал взаимодействия метастабильного атома с частицей газа, мы можем по формулам (3.4), (3.6), (3.7) рассчитать коэффициент диффузии метастабильных атомов в газе. Вычисление коэффициентов диффузии метастабильных атомов гелия в гелии, основанное на расчете потенциалов взаимодействия метастабильного атома гелия с атомом гелия, было выполнено в работах [35—38]. В работе [33] проведен расчет коэффициента диффузии метастабильных атомов разного сорта в собственном газе с использованием асимптотических выражений для потенциалов взаимодействия атомов. В табл. 3.2 приведены некоторые результаты, полученные в этой работе.

Экспериментальный метод измерения коэффициента диффузии, широко распространенный в настоящее время, связан с исследованием распадающейся плазмы (см. [41—43]). На распадающуюся плазму направляется излучение от внешней лампы с длиной волны, отвечающей переходу из метастабильного в резонансно возбужденное состояние. Например, при исследовании метастабильных атомов гелия в состоянии 2^3S используется излучение гелиевой лампы с длиной волны 3889 Å, при поглощении которого метастабильные атомы переходят в состояние 2^3P , для исследования заселенности на метастабильном уровне 2^1S ис-

Таблица 3.2

Коэффициент диффузии метастабильных атомов и молекул в собственном газе при комнатной температуре (в таблице даются значения $D_m N$, где D — коэффициент диффузии, N — плотность частиц газа)*

Метастабильный атом, молекула	He (2^3S)	He (2^1S)	He ($2^3\Sigma_u$)	Ne ($3P_2$)* ³	Ne ($3P_0$)* ⁴	Ar ($3P_2$)* ³
$D_m N$, $10^{18} \text{ см}^{-2} \times$ $\times \text{сек}^{-1}$	$\frac{17}{15 [43]}$ 50] 14 [45] 18 [46]* ² 17 [47— 49] 16 [29] 5,2 [62] T=76 °K	$\frac{13}{14 [43]}$ 16 [29]	10 [43] 13 [51]	$\frac{6,0}{4,2 [41]}$ 7,1 [46]* ² 5,1 [52] 5,5 [53, 54]	$\frac{6,0}{5,8 [44]}$ 5,5 [53]	$\frac{1,9}{1,6 [41]*^2}$ 1,9 [42] 2,4 [54]* ² 1,6 [55] 1,7 [56]
Метастабильный атом, молекула	Ar ($3P_0$)* ⁴	Xe ($3P_{0,2}$)	Hg ($3P_0$)	Hg ($3P_2$)	N ₂ ($A^3\Sigma_u$)	Hg ₂ ($3\Sigma_u$)
$D_m N$, $10^{18} \text{ см}^{-2} \times$ $\times \text{сек}^{-1}$	$\frac{1,9}{1,8 [56]}$	$\frac{0,74}{0,46 [41]}$ 0,5 [57]	1,7 [58]	1,8 [59]	5,9 [23]	0,63 [60]

* Теоретические значения [33] указаны без ссылки и подчеркнуты.

*² Состояние метастабильного атома не идентифицировалось.

*³ В обозначениях Пашена $1s_5$.

*⁴ В обозначениях Пашена $1s_3$.

пользуется излучение с длиной волны 5016 Å, отвечающее переходу 2^1S-2^1P .

По поглощению резонансного излучения от внешнего источника устанавливается плотность метастабильных атомов в каждый момент времени в процессе распада плазмы. Измерение этой величины при разных условиях (мощности импульса, давления газа и т. д.) позволяет восстановить параметры процессов, приводящих к разрушению метастабильных атомов, и, в частности, значение коэффициента диффузии метастабильных атомов, через который выражается время ухода метастабильных атомов на стенки разрядной трубки. Экспериментально найденные значения коэффициента метастабильных атомов в собственном газе при комнатных температурах представлены в табл. 3.2. Соответствующие измерения для коэффициента диффузии метастабильных атомов гелия и неона в собственном газе при температуре 77° K были выполнены в работе Фелпса и Молнара [42], а коэффициент диффузии метастабильных атомов гелия

в гелии в широкой области температур вплоть до 4°K был измерен в работах [37, 48—50]. На рис. 3.1 дается зависимость величины $D_m N$ от температуры газа для диффузии метастабильных атомов неона $\text{Ne}(^3P_2)$ в неоне [42].

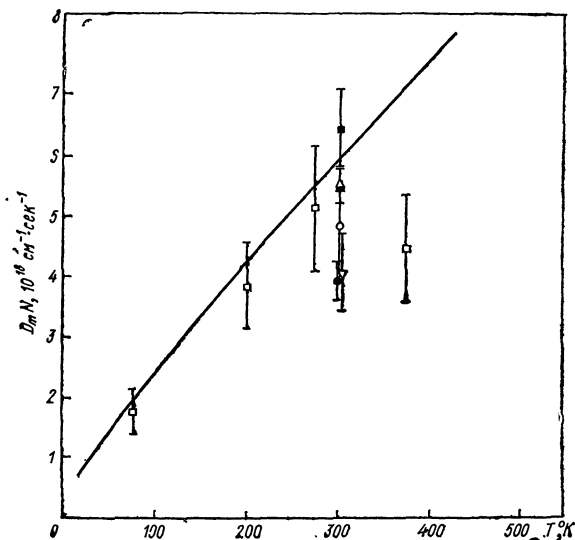


Рис. 3.1. Коэффициент диффузии метастабильных атомов неона в неоне:

— расчет [33] по формуле (3.6); эксперимент:
 ● — [41], ○ — [42], △ — [44], ■ — [46], □ — [52],
 ▲ — [53], ▽ — [61].

§ 3.3. ТУШЕНИЕ РЕЗОНАНСНО ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ АТОМА ПРИ СОУДАРЕНИИ С АТОМОМ ИЛИ МОЛЕКУЛОЙ

Резонансно возбужденным состоянием атома называется возбужденное состояние атома, из которого возможен переход в основное состояние в результате дипольного излучения. Резонансно возбужденные состояния атомов эффективно образуются при соударении электрона с атомом, так что сечение возбуждения резонансного состояния атома значительно превышает сечения возбуждения других состояний. Однако резонансно возбужденные атомы быстро разрушаются посредством излучения фотона. Время жизни резонансно возбужденных состояний относительно высвечивания составляет 10^{-7} — 10^{-8} сек.

В газе, состоящем из атомов данного сорта, время жизни резонансно возбужденного атома больше, чем у изолированного атома. Это связано с тем, что испускаемый в результате высвечивания возбужденного атома фотон возбуждает другой атом и в результате многих переизлучений может надолго задержаться в газовой системе. Длина пробега резонансного фотона в газо-

вой среде оказывается [63] порядка длины волны фотона λ , если, конечно, $N\lambda^3 > 1$ (N — плотность газа). Для фотонов, находящихся в оптической части спектра, это условие дает $N > > 10^{13} \text{ см}^{-3}$, что хорошо выполняется в реальных системах. Время жизни возбуждения внутри газовой системы оказывается порядка $\tau \sqrt{L/\lambda}$, где τ — время жизни изолированного резонансно возбужденного атома; L — характерный размер газовой системы.

Резонансно возбужденные атомы эффективно образуются в плазме и эффективно разрушаются в ней, что может быть использовано для переработки энергии, передаваемой электронам, в другие виды энергии. Резонансно возбужденное состояние атома играет роль промежуточного состояния. Такая ситуация имеет место, например, в различных газоразрядных лампах. Испускаемое ими излучение возникает в результате высвечивания резонансно возбужденных или высоковозбужденных атомов. В данном параграфе мы рассмотрим другой процесс разрушения резонансно возбужденного состояния, который обусловлен столкновением с атомом или молекулой. Этот процесс обычно приводит к переработке электронного возбуждения атомов в колебательное возбуждение молекул.

Рассматриваемый процесс проходит по схеме



где атом A^* находится в резонансно возбужденном состоянии, а частица B может быть как атомом, так и молекулой. В результате процесса (3.8) энергия электронного возбуждения превращается в поступательную энергию сталкивающихся частиц или, если частица B является молекулой, расходуется на возбуждение колебательных уровней молекулы.

Чтобы данный процесс происходил с заметными сечениями, необходимо сближение или пересечение уровней энергии квази-молекулы AB для рассматриваемых состояний, между которыми происходит переход. Пересечение термов квази-молекулы должно происходить при расстояниях между ядрами, которые свободно достигаются в процессе столкновения. Уровни энергии двух состояний квази-молекулы, составленной из атомов, обычно пересекаются при расстояниях между ядрами, где потенциал взаимодействия этих атомов оказывается порядка десятка электрон-вольт и отвечает отталкиванию частиц. Поэтому при энергиях частиц, которые реализуются в газах, процесс (3.8) маловероятен. Вероятность разрушения резонансно возбужденного состояния атома атомным ударом пропорциональна $\exp[-U(R_0)/T]$, где $U(R_0)$ — потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц в точке пересечения термов; T — температура газа. Отсюда следует, что если возбужденные атомы образуются в газе, так что энергии атомов невелики, то процесс тушения резонансно воз-

бужденного состояния атома атомным ударом происходит весьма неэффективно. Сечение такого процесса оказывается весьма малым, так что экспериментально обычно удается установить лишь верхний предел сечения, определяемый возможностями данного эксперимента.

Что касается тушения резонансного возбуждения при соударении с молекулой, то в этом случае сечения переходов по порядку величины близки к газокинетическим. Так, в табл. 3.3 приведены экспериментально измеренные сечения тушения резонансно возбужденных атомов щелочных металлов в результате соударения с молекулами при тепловых энергиях. В табл. 3.4 даны сечения этих переходов, которые были измерены в пламени при температурах, близких к 1400° К. В табл. 3.5 приведены экспериментальные сечения тушения резонансного возбуждения при соударении с молекулами галогенов. Как видно, измеренные сечения тушения сравнимы с газокинетическими сечениями.

Т а б л и ц а 3.3
Сечение тушения резонансно возбужденного состояния атомов щелочных металлов (Å^2) молекулами при тепловых энергиях

Возбужденный атом								
Молекула	Na	K			Rb		Cs	
	2P	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	2P	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$	$^2P_{1/2}$	$^2P_{3/2}$
N ₂	46 [65]	35 [70]	39 [70]	34 [71]	37 [75]	36 [75]	77 [76]	69 [76]
	43 [66]			20 [72]			55 [77]	64 [77]
	37 [67]			29,5 [73]				
	40 [68]			19 [74]				
	30 [69]							
H ₂	23 [65]	7±3 [70]	4±	9,4 [71]	—	—	7 [76]	5±2 [76]
	16 [68]		±1,5 [70]	5,4 [73]				
	12 [69]		6,2 [74]					
HD	11,6 [68]	11 [70]	14 [70]	12 [71]	—	—	8±3 [76]	7±5 [76]
	11,5 [69]							
D ₂	9,8 [68]	2±1 [70]	1±	8 [71]	—	—	4 [76]	3±2 [76]
	10,2 [69]		±0,5 [70]	4,5 [74]				
CO	88 [65]	—	—	—	—	—	—	—
	41 [69]							

Механизм тушения резонансного возбуждения атома щелочного металла при соударении с молекулой и конкретные расчеты для этого случая были выполнены в ряде работ [84—89]. Механизм данного процесса состоит в следующем [84, 85]. Уровень

Таблица 3.4

Сечение тушения резонансно возбужденного состояния атома (\AA^2) при соударении с молекулами в пламени при температуре около 1400°K [78—80]

Возбужденный атом							
Молекула	Li (2^2P)	Na (3^2P)	K (4^2P)	Rb (5^2P)	Cs (6^2P)	Tl (7^2S)	Pb (7^3P_1)
H ₂	16,3	9,0±0,3	3,2±0,1	1,9±0,3	5,3±0,9	0,1	1,3±0,3
N ₂	21,2	21,8±0,5	18±1	19±2	78±19	20±0,6	18±2
O ₂	—	39±2	49±5	78±16	—	41±5	47±9
CO	39,6	37±1	39±2	37±6	—	43±2	41±9
CO ₂	28,9	53±1	67±3	75±6	—	102±5	91±16
H ₂ O	6,0	1,6±0,9	2,8±0,9	4,0±0,5	17±5	5,5±0,6	25±6

Таблица 3.5

Сечение тушения резонансно возбужденного состояния атома (10^{-14} см²) при столкновении с молекулой галогенов при температуре $700\text{—}900^\circ\text{K}$

Возбужденный атом		
Молекула	Na (3^2P)	Tl (7^2S)
Br ₂	3,6 [81]	—
	1,8 [83]	
I ₂	1,5 [81]	1,6 [82]
	1,7 [83]	

энергии квазимолекулы, составленной из атома щелочного металла в резонансно возбужденном состоянии и молекулы, при некоторой конфигурации ядер пересекается с уровнем энергии квазимолекулы, составленной из положительного иона щелочного металла и отрицательного иона молекулы. При дальнейшем сближении ядер этот уровень энергии квазимолекулы, составленной из положительного и отрицательного ионов, пересекается с уровнем энергии квазимолекулы, составленной из молекулы и атома щелочного металла в основном состоянии. Тушение резонансно возбужденного атома при соударении с молекулой происходит через образование промежуточного состояния квазимолекулы, составленной из отрицательного иона молекулы и положительного иона атома щелочного металла (рис. 3.2).

Представленный механизм тушения резонансно возбужденного состояния атома при соударении с молекулой носит общий характер. Отрицательный ион молекулы может находиться как в устойчивом, так и в автоионизационном состоянии. Так, в отрицательном ионе кислорода O_2^- ($^2\Pi_g$) валентный электрон обладает энергией связи $0,43\text{—}0,45$ эв [92—95]. Параметры терма

этого иона восстанавливаются из данных по неупругому рассеянию электрона на молекуле кислорода [96]. Отрицательные ионы азота и водорода представляют собой автоионизационные состояния, образуемые в процессе соударения электрона с молекулой. Автоионизационное состояние N_2^- появляется при рассеянии электрона с моментом $L=2$. Энергия возбуждения состояния $N_2^- (^2\Pi_g)$ равна 1,9 эв, ширина автоионизационного уровня 0,15 эв [97, 98]. Автоионизационное состояние отрицательного иона молекулы водорода

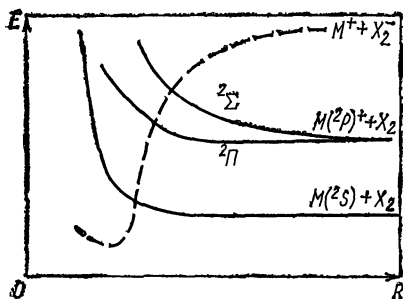


Рис. 3.2. Поведение термов квазимолекулы, составленной из атома щелочного металла (M) и молекулы (X_2). (Тонкое расщепление уровней возбужденного атома не учитывается.)

отвечает рассеянию электрона с моментом $L=1$ на молекуле водорода. Энергия возбуждения уровня $H_2^- (^2\Sigma_u^+)$ составляет около 3 эв, а его ширина равна приблизительно 2 эв [97, 98].

На рис. 3.3 представлена карта потенциальных кривых в случае столкновения атома натрия и молекулы азота [123]. На карте представлены потенциальные кривые взаимодействующих частиц для разных колебательных состояний молекулы. Введение карты потенциальных кривых [123] позволило проводить последовательные расчеты для тушения

резонансного возбуждения атома при соударении с молекулой. Серьезным недостатком такого рода расчетов является неопределенность параметров взаимодействия, что ограничивает точность расчета. Мы остановимся на некоторых деталях расчета, которые позволяют понять общие закономерности данного процесса.

Расщепление между уровнями энергии для системы $M(^2P) - X_2$ и $M^+ - X_2^-$, которое приводит к псевдопересечению уровней, оказывается малым. Эта величина коррелирует с шириной автоионизационного уровня отрицательного иона молекулы X_2^- . Действительно, если бы энергия возбуждения автоионизационного состояния X_2^- была мала, а потенциал ионизации возбужденного атома $M(^2P)$ стремился бы к нулю, то указанные величины совпали бы с точностью до некоторого множителя. В общем случае они оказываются одного порядка.

Величина расщепления термов квазимолекулы определяет вероятность перехода между состояниями. Она обращается в нуль при некоторых конфигурациях ядер в системе $X_2 - M$. При прохождении таких конфигураций нет перехода между состояниями $M - X_2$ и $M^+ - X_2^-$. Для некоторых траекторий столкновения радиальная скорость частиц в точке пересечения близка

к нулю, так что при однократном прохождении точки пересечения переход из состояния $M - X_2$ в состояние $M^+ - X_2^-$ или обратный переход происходит с вероятностью, равной единице. Осреднение по всевозможным траекториям столкновения приводит к тому, что величина сечения перехода не очень чувстви-

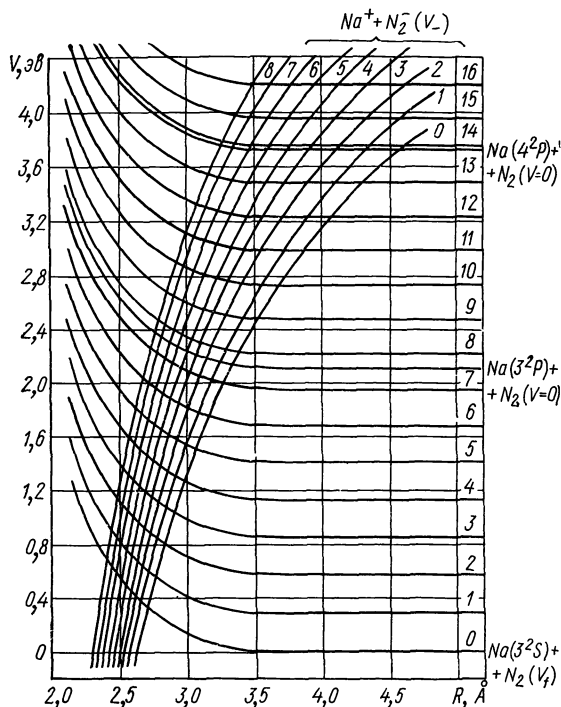


Рис. 3.3. Карта потенциальных кривых для взаимодействующих атома натрия и молекулы азота (R — расстояние между ядром атома натрия и серединой оси молекулы азота).

тельна к используемым значениям величины расщепления термов, точность которых весьма ограничена.

Как следует из проведенного анализа, средняя вероятность рассматриваемого перехода при близком соударении сталкивающихся частиц близка к единице. Поэтому сечение тушения резонансно возбужденного атома при соударении с молекулой оказывается порядка газокинетического сечения соударения возбужденного атома с молекулой.

Описанный расчет позволяет определить распределение образующихся в результате процесса молекул (3.8) по колебательным уровням. Так, в табл. 3.6 представлены результаты расчета Е. А. Андреева [91] в случае соударения резонансно возбуж-

Таблица 3.6

Вероятности перехода при соударении атома калия (2P) и молекулы азота в основном колебательном состоянии*

Номер колебательного уровня v	Вероятность перехода	Упругое рассеяние	Образование комплекса
0	0,097	0,49	0,26
1	0,064		
2	0,025		
3	0,021		
4	0,021		
5	0,022		

* Распределение вероятности по колебательным уровням, полученное в других расчетах [87—90], где был использован усредненный по углам потенциал взаимодействия атомов, отлично от представленных здесь результатов. Согласно этим данным, молекулы в основном колебательном состоянии практически не образуются в результате тушения возбуждения.

денного атома калия с молекулой азота. Он является наиболее последовательным расчетом данного типа. Полученные вероятности переходов слабо зависят от температуры газа, ибо пере-

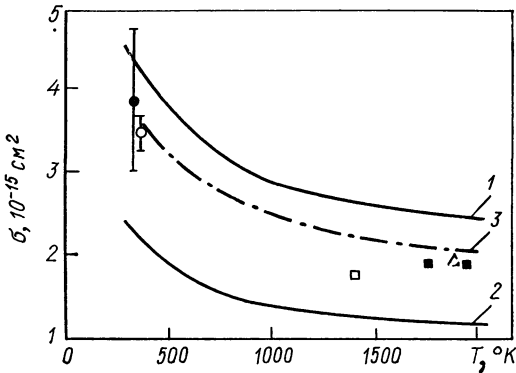


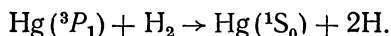
Рис. 3.4. Сечение тушения резонансно возбужденного состояния атома калия при соударении с молекулой азота:

эксперимент: ● — [70]; ○ — [71]; □ — [79]; ■ — [73]; △ — [105]; расчет Е. А. Андреева [91]: 1 — максимальное сечение; 2 — минимальное сечение; 3 — наиболее вероятное значение сечения.

ходы происходят при расстоянии между ядрами, где потенциал притяжения сталкивающихся частиц значительно превышает тепловые энергии. Поэтому отношение сечения тушения резонансно возбужденного состояния атома при соударении с молекулой к сечению упругого столкновения не зависит от температуры газа. Это подтверждается данными рис. 3.4, где сечение пере-хода представлялось в виде произведения сечения упругого рас-

сеяния на вероятность перехода. Кривая 1 на рис. 3.4 соответствует предположению, что долгоживущий комплекс $M^+ - X_2^-$, который образуется при разлете частиц, распадается далее с вылетом атома M в основном состоянии. Кривая 2 получена в предположении, что распад промежуточного комплекса приводит к вылету атома в резонансно возбужденном состоянии, а при построении кривой 3 предполагалось, что промежуточный комплекс с равной вероятностью распадается на все электронно-колебательные состояния.

Наряду с образованием молекул в колебательно-возбужденных состояниях процесс тушения резонансного излучения может приводить и к развалу молекулы, что связано с изменением электронного состояния молекулы. Примером такой реакции является процесс



Сечение написанного процесса, исследованного в работах [99—101], составляет примерно 10^{-15} см². Спин атомов водорода в конечном состоянии равен единице, что приводит к их отталкиванию. Реакция пойдет только по этому каналу, если потребовать, чтобы полный спин системы в процессе столкновения сохранялся. (Такое требование может быть предъявлено только к легким атомам). Поскольку энергетический дефект реакции при образовании атомов водорода с единичным полным спином значительно меньше, чем при нулевом полном спине, то в этом случае переход происходит при более далеких расстояниях между ядрами, что может привести к более высоким значениям сечения.

Таким образом, изменение электронного состояния молекулы может значительно увеличить сечение тушения резонансно возбужденного состояния атома при соударении с молекулой. По этой причине например, сечение тушения возбужденного состояния атома $\text{Hg}({}^3P_1)$ молекулой водорода [99—101] при тепловых энергиях, приводящее к переходу его в основное состояние, значительно выше сечения рассматриваемого перехода при соударении возбужденного атома ртути с молекулами CO [102] и NO [103]. В последних двух случаях данный канал реакции, связанный с изменением электронного состояния молекулы, за-

Т а б л и ц а 3.7

Сечение тушения резонансно возбужденного состояния атома ртути $\text{Hg}({}^3P_1)$ при соударении с молекулами

Партнер	H_2	D_2	CO	CO_2	O_2	N_2^{14}	N_2^{15}	Xe
Сечение перехода, Å ²	25	23	22	10	60	0,73	0,78	<0,002

крыт. В ряде случаев тушение резонансно возбужденного состояния атома при соударении с молекулой может быть обусловлено химической реакцией замещения этих частиц. В табл. 3.7 представлены сечения тушения резонансно возбужденного атома ртути в результате соударения его с молекулой [104], причем переходы происходят как в основное 6^1S -состояние атома ртути, так и в метастабильное состояние 6^3P_1 .

§ 3.4. ТУШЕНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ ПРИ СОУДАРЕНИИ С МОЛЕКУЛАМИ

В данном параграфе мы рассмотрим тушение возбуждения при соударении метастабильных атомов и молекул с атомами и молекулами. Энергия электронного возбуждения в таких процессах передается на поступательные и внутренние степени свободы сталкивающихся частиц, а не переходит в излучение, как это было в ранее рассмотренных процессах тушения метастабильных атомов атомным ударом (см. табл. 3.1). В данном случае переход обусловлен пересечением или сближением электронных уровней сталкивающихся частиц, причем один из уровней при бесконечном расстоянии между сталкивающимися частицами отвечает метастабильному состоянию одной из них.

Трудно в общем случае предсказать положение электронных термов для разных конфигураций сталкивающихся частиц. Поэтому трудно делать заключения о возможности процесса тушения метастабильного состояния при соударении с атомом или молекулой. Можно лишь сказать, что при соударении с молекулой имеется больше возможностей для тушения метастабильного состояния, ибо система сталкивающихся частиц в этом случае обладает большим числом степеней свободы. При столкновении метастабильного атома с атомом, у которого энергия возбуждения электронного состояния велика, а электронная оболочка замкнута, сближение и пересечение электронных термов при малых энергиях взаимодействия маловероятны, так что рассматриваемые переходы отсутствуют.

Основная информация по данному вопросу является результатом экспериментальных исследований. Практический интерес представляют метастабильные атомы и молекулы, которые образуются в газах. Процессы, протекающие при соударении таких возбужденных частиц с молекулами газа, влияют на явления, совершающиеся в верхней атмосфере Земли, и поэтому являются предметом детального экспериментального изучения. По этой причине основная часть измерений выполнена для метастабильных атомов и молекул кислорода и азота и их соединений.

Измерение констант тушения метастабильных состояний восстанавливается на основании зависимости от времени интенсивности излучения системы. Если имеют дело с движущейся

распадающейся плазмой, то выясняется зависимость интенсивности излучения от координаты движущейся плазмы. Обработка полученных данных при разных плотностях тушащего газа позволяет восстановить константу тушения метастабильных состояний при соударении с тушащей частицей.

Наряду с разнообразием процессов образования и переходов между возбужденными состояниями атомов и молекул трудности данного метода измерения связаны с большим временем жизни метастабильных состояний: метастабильные частицы успевают дойти до стенок прибора, так что результат зависит от вероятности тушения метастабильного состояния на стенках. Из-за этих трудностей многие измерения позволяли определить лишь относительное значение константы тушения.

В табл. 3.8 приведены времена жизни метастабильных атомов, ионов и молекул кислорода и азота [106, 107], энергии возбуждения соответствующих метастабильных состояний и длины волн фотонов, испускаемых при высвечивании атомных частиц. Приведенные значения относятся к метастабильным состояниям частиц, плотность которых в верхней атмосфере Земли относительно велика, так что происходящие с этими частицами процессы влияют на свойства верхней атмосферы. В частности, представленные в табл. 3.8 метастабильные состояния частиц оказывают влияние на свечение ночного неба, полярные сияния, на переработку энергии солнечного излучения в тепловую энергию частиц и т. д.

Т а б л и ц а 3.8

Времена жизни и энергии возбуждения метастабильных состояний атомов, ионов и молекул кислорода и азота, а также длины волн излучения, возникающего в результате высвечивания метастабильных состояний

Метастабильное состояние	Время жизни, сек	Энергия возбуждения, эв	Длина волны перехода, Å*
O (1S)	0,74	4,19	5577* ²
O (1D)	110	1,97	6300
O+ (2P)	4,8	5,00	—
O+ (2D)	$1,3 \cdot 10^4$	3,31	3726, 3729
N (2P)	12	3,58	—
N (2D)	$9,4 \cdot 10^4$	2,38	—
N+ (1S)	0,9	1,89	6583
N+ (1D)	248	4,04	—
N ₂ ($A^3 \Sigma_u^+$)	1,3—2,5	6,22	—
O ₂ ($a^1 \Delta_g$)	2700	0,98	12 700
O ₂ ($b^1 \Sigma_g^+$)	12	1,64	7619

* В случае молекул для перехода между основными колебательными состояниями.

*² Переход в состояние 1D .

Таблица 3.9

Константа тушения метастабильного атома и молекулы в результате соударения с молекулами при тепловых энергиях*

Парт- нер	Метастабильный атом, молекула						
	$O_2(^1\Delta_g)$	$O_2(^1\Sigma_g^+)$	$O(^1S)$	$O(^1D)$	$N(^2D)$	$N(^2P)$	$N_2(A^3\Sigma_u^+)$
Ar	<1 (-20) [108]	1,5 (-17) [108]	<4 (-16) [124]	—	<2 (-16) [127]	—	<7 (-15) [129]
	<2 (-19) [109, 110]	2,5 (-15) [111]	<3 (-16) [127]		1 (-16) [128]		
N ₂	<1 (-20) [108]	2,2 (-15) [108, 112]	<5 (-17) [112]	4 (-11) [125]	<6 (-15) [127]	6 (-14) [128]	<7 (-15) [129]
	<7 (-20) [109]	2 (-15) [115]	<1 (-17) [123]	9 (-11) [115]	1,6 (-14) [128]		
	<1 (-19) [110, 114]	1,8 (-15) [119]	<2 (-16) [124]				
	<3 (-21) [113]	2,5 (-15) [111]					
		2,3 (-15) [117] 3 (-15) [118] 2,3 (-15) [121]					
O ₂	1,7 (-18) [108]	1,5 (-16) [108, 115]	3,2 (-13) [112]*2	6 (-11) [115]	7 (-12) [127]	—	3,8 (-12) [129] 6,5 (-12) [130, 135]
	2,3 (-18) [109, 110]	1,1 (-16) [112]	2,1 (-13) [116]	5 (-11) [125]	6 (-12) [128]		
	2,2 (-18) [113]	1 (-15) [118]	5 (-13) [120]	3 (-11) [134]	1,4 (-11) [40]		
	2 (-18) [114]	<1 (-16) [117] 4,5 (-16) [119]	1 (-13) [123] 3,6 (-13) [124]				
H ₂	3,7 (-18) [108]	4 (-13) [108, 118]	1,1 (-15) [112]		5 (-12) [127]	—	3 (-15) [127] <1 (-14) [135]
		6,4 (-13) [112]	1 (-15) [120, 127] 2,8 (-16) [124]	1 (-10) [120]			

Парт- нер	Метастабильный атом, молекула						
	$O_2 (^1\Delta_g)$	$O_2 (^1\Sigma_g^+)$	$O (^1S)$	$O (^1D)$	$N (^2D)$	$N (^2P)$	$N_2 (A^2\Sigma_u^+)$
NO	4 (-17) [108]	6 (-14) [108] 4 (-14) [118, 119]	5,5 (-10) [120, 127] 8 (-11) [124]	—	1,8 (-10) [127] 7 (-11) [128]	—	8 (-11) [127] 1,4 (-11) [130] 1,1 (-10) [135] 7 (-11) [129]
CO		3,5 (-15) [112] 2,5 (-15) [122] 3 (-15) [115]	9,4 (-14) [120] 5 (-13) [127] 4,9 (-15) [124]	<5 (-11) [115]	6 (-12) [127]	—	2,5 (-12) [127, 129] 2,2 (-12) [130]
CO ₂	<8 (-20) [108] 4 (-18) [109, 110]	3 (-13) [108, 115] 5 (-14) [111] 2 (-13) [112] 5 (-14) [121] 1,5 (-13) [118] 4 (-13) [119]	3 (-13) [107, 120, 127] 4,6 (-13) [112] 2,5 (-14) [123] 3,6 (-13) [124]	1,1 (-10) [126]	6 (-13) [127] 5 (-13) [128]	—	<2,8 (-14) [129] 5 (-14) [127] <1 (-14) [135]
H ₂ O	4 (-18) [108] 1,4 (-17) [109, 110]	5 (-12) [108] 1 (-12) [111] 2 (-11) [112] 4 (-12) [118] 1 (-13) [121]	4 (-10) [112] 7 (-11) [124]	—	—	—	—

* В таблице использованы такие обозначения, что, например 2 (-19) соответствует $2 \cdot 10^{-19}$ см³/сек.

** В работе [64] измерена зависимость константы данного процесса от температуры в области температур 255—375° К.

В табл. 3.9 представлены значения констант дезактивации метастабильных атомов и молекул кислорода и азота в результате соударения с простейшими молекулами. В условиях эксперимента метастабильные атомы или молекулы создавались под действием ультрафиолетового излучения или в разряде. Плотность метастабильных атомов в разряде сравнима с плотностью заряженных частиц и примерно на порядок ниже плотности атомов, образующихся в основном состоянии. Вероятность дезактивации метастабильных атомов на стенках в тех случаях, когда она измерялась, много меньше единицы.

В табл. 3.10 приведены значения константы дезактивации метастабильного состояния молекулы CO ($a^3\Pi$) в результате столкновения с простыми молекулами. Эта константа восста-

Таблица 3.10

Константа тушения метастабильного состояния молекулы CO ($a^3\Pi$)
при тепловых энергиях соударения с другими молекулами

Партнер	O ₂	H ₂	NO	CO	CO ₂	O (3P)
Константа тушения, 10^{-11} см ³ /сек	14 [131]	16 [131]	23 [131]	7,6 [131]	1,7 [131]	$v=0,$ 19 [136]
	11 [135]	14 [135]	$v=0,$ 31 [132]	$v=0,$ 12 [132]	1,2 [133]	$v=1,$ 21 [136]
	$v=0^*$,		$v=1,$	$v=1,$	1,4 [135]	
	12 [136]		70 [132]	28 [132]		
	$v=1,$ 14 [136]		18 [135]			

*—номер колебательного уровня молекулы CO до соударения.

навливалась обычным методом по затуханию излучения, возникающего при переходе молекулы в основное $^1\Sigma$ -состояние (полоса Камерона). Время высвечивания составляет приблизительно 4 мсек [131], длина волны фотона для 0—0-перехода — 2062 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fite W. L. e. a. Phys. Rev., 1959, v. 116, p. 363.
2. Commins E. e. a. Bull. Amer. Phys. Soc., 1962, v. 7, p. 258.
3. Shapiro J., Breit G. Phys. Rev., 1959, v. 113, p. 179.
4. Klarsfeld S. Phys. Lett., 1969, v. 30A, p. 382.
5. Breit G., Teller E. Astrophys. J., 1940, v. 91, p. 238.
6. Dalgarno A. Monthly Notices Roy. Astron. Soc., 1966, v. B1, p. 311.
7. Drake G. W. F., Victor G. A., Dalgarno A. Phys. Rev., 1969, v. 180, p. 25.
8. Jacobs V. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 939.
9. Pearl A. S. Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 703.
10. Van Dyck R. S., Johnson C. E., Shugart H. A. Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 1403; Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 1327.
11. Фуголь И. Я., Григорашенко О. Н., Мышкис Д. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1971, т. 60, с. 423.
12. Kenty C. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 2545.

13. Беннет В. Р. «Успехи физ. наук», 1963, т. 81, с. 119.
14. Белоусова И. М. и др. «Оптика и спектроскопия», 1968, т. 24, с. 779.
15. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Газовые лазеры, М., Атомиздат, 1971.
16. Slanger T. G., Wood J. B. e. a. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom Collis. Belgrade, 1973, p. 877.
17. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории атомных столкновений. М., Атомиздат, 1973.
18. Biondi M. A. Phys. Rev., 1952, v. 88, p. 660.
19. Phelps A. V. Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 1307.
20. Phelps A. V., Molnar J. P. Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 1203.
21. Futch A. H., Grant F. A. Phys. Rev., 1956, v. 104, p. 356.
22. Ellis E., Twiddy N. D. J. Phys., 1969, v. B2, p. 1366.
23. Kriscn H. Z. Phys., 1968, Bd 208, S. 322.
24. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
25. Гуревич Л. Э. Основы физической кинетики. Л.—М., Гостехиздат, 1940.
26. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М. Атомиздат, 1968.
27. Schulz G. J., Fox R. Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 1179.
28. Baranger E., Gerjoy E. Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 1182.
29. Sadeghi M., Pebay-Peyroula J. C. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Vienna, 1967, p. 15.
30. Герасимов Г. Н., Старцев Г. П., Фриш М. С. «Оптика и спектроскопия», 1972, т. 32, с. 1032.
31. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
32. Гиршфельдер Д., Кертисс Ч., Берд Р. Молекулярная теория газов и жидкостей. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1961.
33. Палкина Л. А., Смирнов Б. М., Чибисов М. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1969, т. 56, с. 340.
34. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М., Физматгиз, 1958.
35. Buckingham R. A., Dalgarno A. Proc. Roy. Soc., 1952, v. A213, p. 327, 506.
36. Фуголь И. Я. «Успехи физ. наук», 1969, т. 97, с. 429.
37. Фуголь И. Я. Диссертация. Харьков, ФТИНТ, 1971.
38. Kolkner H. J., Michels H. H. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1762.
39. Mosburg E. R. Phys. Rev., 1966, v. 152, p. 166.
40. Slanger T. G., Wood B. J., Black G. J. Geophys. Res., 1971, v. 76, p. 8430.
41. Molnar J. P. Phys. Rev., 1951, v. 83, p. 940.
42. Phelps A. V., Molnar J. P. Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 1202.
43. Phelps A. V. Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 1307.
44. Phelps A. V. Phys. Rev., 1959, v. 114, p. 1011.
45. Ebbinghaus E. Ann. Physik, 1930, Bd 7, S. 267.
46. Biondi M. A. Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 453; 1952, v. 88, p. 660.
47. Huggins R. W., Cahn J. H. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 180.
48. Фуголь И. Я., Пахомов П. Л. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1967, т. 53, с. 866.
49. Пахомов П. Л., Фуголь И. Я., Шевченко Ю. Ф. «Ж. техн. физ.», 1966, т. 34, с. 1312.
50. Fitzsimmons W. A., Lane N. F., Walters G. K. Phys. Rev., 1968, v. 174, p. 193.
51. Gusinow M. A., Gerber R. A. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 1973.
52. Grant F. A., Krumbein A. D. Phys. Rev., 1953, v. 90, p. 59.
53. Dixon J. R., Grant F. A. Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 118.
54. Engstrom R. W., Huxford W. S. Phys. Rev., 1940, v. 58, p. 67.
55. Futch A. H., Grant F. A. Phys. Rev., 1956, v. 104, p. 356.
56. Ellis E., Twiddy N. D. J. Phys., 1969, v. B2, p. 1366.
57. Wieme W., Mortier P. Proc. of 10-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Oxford, 1971, p. 14.
58. McCoubrey A. O. Phys. Rev., 1951, v. 84, p. 1073.
59. Biondi M. A. Phys. Rev., 1953, v. 90, p. 730.
60. McCoubrey A. O., Maitland G. G. Phys. Rev., 1956, v. 101, p. 603.

61. Grant F. A. Phys. Rev., 1951, v. 84, p. 844.
62. Gerber R. A., Gusinov M. A. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 2027.
63. Вдовин Ю. А., Галицкий В. М., Якимец В. В. В сб.: Вопросы теории атомных столкновений. Под ред. Ю. А. Вдовина. М., Атомиздат, 1970, с. 3.
64. Slanger T. G., Wood J., Black G. Chem. Phys. Lett., 1972, v. 17, p. 401.
65. Norrish G. W., Smith W. M. Proc. Roy. Soc., 1940, v. A176, p. 295.
66. Demtröder W. Z. Phys., 1962, Bd 166, S. 42.
67. Hulpke E., Paul E., Paul W. Z. Phys., 1964, Bd 177, S. 257.
68. Kibble B. P., Copley G., Krause L. Phys. Rev., 1967, v. 159, p. 11.
69. Bästlein C., Baumgartner G., Brosa B. Z. Phys., 1969, Bd 218, S. 319.
70. McGillis D. A., Krause L. Canad. J. Phys., 1968, v. 46, p. 25.
71. Copley G., Krause L. Canad. J. Phys., 1969, v. 47, p. 553.
72. Gatzke Y. Z. phys. Chem., 1963, Bd 223, S. 231.
73. Hooymayers H. P., Alkemade C. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 1966, v. 6, p. 847.
74. Smith W., Stewart J., Taylor G. Canad. J. Chem., 1954, v. 32, p. 961.
75. Bellisio J. A., Davidovits P., Kindlmann P. J. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 2376.
76. McGillis D. A., Krause L. Canad. J. Phys., 1968, v. 46, p. 1051.
77. McGillis D. A., Krause L. Canad. J. Phys., 1967, v. 153, p. 44.
78. Jenkins D. R. Proc. Roy. Soc., 1966, v. A293, p. 493.
79. Jenkins D. R. Proc. Roy. Soc., 1968, v. A303, p. 453.
80. Jenkins D. R. Proc. Roy. Soc., 1969, v. A313, p. 551.
81. Terenin A., Prileshajeva N. Z. phys. Chem., 1931, Bd 13, S. 72.
82. Prileshajeva N. Phys. Z. Sowjetunion., 1922, Bd. 2, S. 350.
83. Brus L. E. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1716.
84. Bjerre B., Nikitin E. E. Chem. Phys. Lett., 1967, v. 1, p. 179.
85. Bauer E. Proc. of 5-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Leningrad, 1967, p. 236.
86. Bjerre B. Proc. of 5-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Leningrad, 1967, p. 238.
87. Bauer E., Fisher E. R., Gilmore F. R. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 4173.
88. Бьерре А. «Теор. и эксперим. хим.», 1968, т. 4, с. 583. Andreev E. A., Vongin A. I. Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, p. 488.
89. Fisher E. R., Smith G. K. Chem. Phys. Lett., 1970, v. 6, p. 438.
90. Fisher E. R., Smith G. K. Appl. Optics, 1971, v. 10, p. 1803.
91. Андреев Е. А. Диссертация. М., 1971.
92. Pack J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 1870.
93. Nalley S. J., Compton R. N. Chem. Phys. Lett., 1971, v. 9, p. 529.
94. Celotta R. e. a. Bull. Amer. Phys. Soc., 1971, v. 16, p. 212.
95. Tiernan T. O., Hughes B. M., Lifshitz C. 7-th ICPEAC. Amsterdam, 1971, p. 808.
96. Spence D., Schulz G. J. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 1802.
97. Erhardt H. e. a. Phys. Rev., 1968, v. 173, p. 222.
98. Boness M. J., Hasted J. B., Larkin I. W. Proc. Roy. Soc., 1968, v. A305, p. 493.
99. Zemansky M. W. Phys. Rev., 1930, v. 36, p. 919.
100. Samson E. W. Phys. Rev., 1932, v. 40, p. 940.
101. Michael Y. V., Yen C. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 59.
102. Karl G., Kruus P., Polanyi J. C. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 224.
103. Karl G. e. a. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 244.
104. Pitre J., Deech J. S., Krause L. Proc. of 7-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis., Amsterdam, 1971, p. 672.
105. Hooymayers H. P., Lijnse P. Z. J. Quant. Spectr. Rad. Trans., 1969, v. 9, p. 995.
106. Corney A., Williams O. M. J. Phys., 1972, v. B5, p. 686.
107. Zipf E. C. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 1863.
108. Becker K. H., Groth W., Schurath U. Chem. Phys. Lett., 1971, v. 8, p. 259.

109. Wayne R. P. *Advances Photochem.*, 1969, v. 7, p. 311.
110. Clark J. D. Wayne R. P. *Chem. Phys. Lett.*, 1969, v. 3, p. 93; *Proc. Roy. Soc.*, 1969, v. A314, p. 111.
111. Arnold S. J., Kubo M., Ogryzlo E. A. *Advances Chem. Ser.*, 1969, v. 77, p. 133.
112. Stuhl F., Welge K. H. *Canad. J. Chem.*, 1967, v. 47, p. 2311; 1969, v. 49, p. 1870.
113. Findlay F. D., Fortin C. J., Snelling D. R. *Chem. Phys. Lett.*, 1969, v. 3, p. 204.
114. Steer P. P., Ackerman R. A., Pitts J. N. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 843.
115. Noxon J. F. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 1852.
116. Zipf E. C. *Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1967, v. 12, p. 225.
117. Izod T. P. J., Wayne R. P. *Proc. Roy. Soc.*, 1968, v. A308, p. 81.
118. O'Brien R. J., Myers G. H. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 53, p. 3832.
119. Filseth S. V., Zia A., Welge K. H. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 5502.
120. Black G. e. a. *Canad. J. Chem.*, 1969, v. 49, p. 1871.
121. Wallace L., Hunten D. M. *J. Geophys. Res.*, 1968, v. 73, p. 4813.
122. Ogryzlo E. A. *Canad. J. Chem.*, 1969, v. 49, p. 1871.
123. Young R. A., Black G. J. *Chem. Phys.*, 1967, v. 47, p. 2311.
124. Filseth S. V., Stuhl F., Welge K. H. *J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, p. 239.
125. Gilpin R., Schiff H. I., Welge K. H. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 1087.
126. Loewenstein M. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, p. 2282.
127. Black G. e. a. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 51, p. 116.
128. Lin C. L., Kaufman F. J. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 3760.
129. Young R. A., Black G., Slanger T. G. *J. Chem. Phys.*, 1969, v. 50, p. 303.
130. Meyer J. A., Klosterboer D. H., Setser D. W. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 2084.
131. Slanger T. G., Black G. J. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 2164.
132. Young R. A., Volkenburch G. V. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 2990.
133. Lawrence G. M. *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 9, p. 575.
134. Королева Е. А., Хворостовская Л. Э. «*Оптика и спектроскопия*», 1972, т. 33, с. 627.
135. Taylor G. W., Setser D. W. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 4930.
136. Felder W., Morrow W., Young R. A. *Chem. Phys. Lett.*, 1972, v. 15, p. 100.

КОМПЛЕКСНЫЕ И СЛОЖНЫЕ ИОНЫ

§ 4.1. ЭНЕРГИЯ ДИССОЦИАЦИИ КОМПЛЕКСНОГО И СЛОЖНОГО ИОНОВ

Комплексным ионом мы будем называть связанное состояние атомного или молекулярного иона с атомом или молекулой, если энергия связи этих частиц значительно меньше характерных энергий диссоциации молекул и молекулярных ионов (т. е. меньше электронвольта). Комплексные ионы — сложные образования, которые могут устойчиво существовать лишь при достаточно высокой плотности газа и достаточно низкой энергии ионов, которая определяется как температурой газа, так и напряженностью внешнего электрического поля.

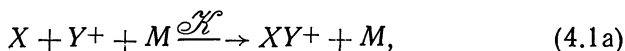
В низкотемпературной плазме в зависимости от условий могут присутствовать различные сорта ионов. Так, в азоте при комнатных температурах в зависимости от давления газа, напряженности электрического поля и способа создания плазмы основным сортом ионов может быть любой из N^+ , N_2^+ , N_3^+ , N_4^+ , (см., например, [1]). При низких температурах появляются ионы N_5^+ [2], N_6^+ [3], N_7^+ , N_8^+ , N_9^+ [5]. В кислороде в зависимости от условий могут присутствовать положительные ионы типа O_{2n}^+ вплоть до O_{18}^+ . Даже в слабоионизованной плазме гелия, самого химически не активного газа, имеется четыре сорта однозарядных ионов [112]: He^+ , He_2^+ , He_3^+ , He_4^+ . Все четыре сорта ионов наблюдаются в послесвечении разряда в гелии даже при комнатной температуре. В аргоне наряду с ионами Ar^+ и Ar_2^+ при низких температурах наблюдаются ионы Ar_3^+ [5] и т. д.

Появление комплексных ионов отражается на свойствах плазмы (в частности, времени ее жизни за счет ухода заряженных частиц из первоначального объема и рекомбинации заряженных частиц). Комплексные ионы обычно являются ядрами конденсации при образовании твердого вещества, выпадающего из объема распадающейся плазмы. Наибольший практический интерес комплексные ионы представляют для верхней атмосферы Земли, где они образуются в больших количествах. Так, в D -области ионосферы (на высоте приблизительно 80 км) основным сортом положительных ионов является [7] ион

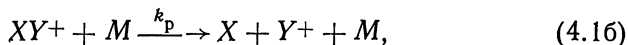
$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$. В меньшем количестве там встречаются ионы $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$. Имеются в этой области ионы типа $\text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NO}^+ \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8], $\text{NO}_3^- \cdot \text{HNO}_3$ [108] и т. д.

Важную роль в процессах, происходящих при столкновении ионов с молекулами, играют неустойчивые комплексные ионы, образуемые при их соударении. Неустойчивое связанное состояние двух молекул или иона и молекулы, которое образуется при их соударении, носит название *долгоживущего комплекса*. Поскольку долгоживущий комплекс обладает большим числом степеней свободы, на которых может быть сосредоточена энергия соударения, то время жизни такого связанного состояния сталкивающихся частиц на несколько порядков превышает характерное время пролета частиц. По этой причине образованием долгоживущего комплекса определяется ход химических реакций при соударении сложных молекул и ионов с молекулами.

Энергия связи иона и молекулы в комплексном ионе может быть найдена на основе измерения константы равновесия для молекулярного иона. Пусть имеется комплексный ион $X - Y^+$, где X — молекула, Y^+ — ион. Комплексный ион образуется в результате реакции



где M — молекула третьего сорта; \mathcal{K} — константа тройного соударения, измеряемая в единицах $\text{см}^6/\text{сек}$. Разрушение комплексного иона происходит в результате обратного процесса:



где k_p — константа этого процесса, измеряемая в единицах $\text{см}^3/\text{сек}$. Константа равновесия по определению равна $k = k_p / \mathcal{K}[X]$, где $[X]$ — концентрация молекул X . В стационарном случае, когда между комплексными и простыми ионами устанавливается равновесие, отношение концентраций простых и комплексных ионов, как следует из уравнений баланса плотности для процессов (4.1), равно

$$\frac{[Y^+]}{[XY^+]} = \frac{k_p}{\mathcal{K}[X]} \equiv k. \quad (4.2)$$

Величина константы равновесия может быть восстановлена либо путем непосредственного измерения отношения токов ионов, либо на основе определения констант прямого и обратного процессов. Зависимость константы равновесия от температуры позволяет найти энергию диссоциации молекулярного или комплексного иона. Действительно, согласно формуле Саха,

$$\frac{[XY^+]}{[X][Y^+]} = f(T) \exp(D/T),$$

где D — энергия диссоциации молекулярного или комплексного иона XY^+ ; $f(T)$ — характерный объем комплексного иона, который слабо [$f(T) \sim T^\alpha$, $\alpha \sim 1$] зависит от температуры. Из написанного соотношения на основе зависимости константы равновесия от температуры, восстановленной из эксперимента, можно определить энергию диссоциации молекулярного иона:

$$D = \frac{T^2}{k(T)} \frac{dk(T)}{dT} = - \frac{d \ln k}{d\left(\frac{1}{T}\right)}. \quad (4.3)$$

Здесь учтена слабая зависимость $f(T)$ от температуры по сравнению с экспоненциальной, так что энергия диссоциации может быть восстановлена с точностью до тепловой энергии.

Как видно, данный способ определения энергии связи справедлив, если образование и разрушение комплексных ионов происходят в результате прямого и детально обратного ему процесса, что не всегда выполняется. Данный метод обычно используется и в случае, когда ионы движутся в достаточно сильном электрическом поле, так что их средняя энергия отличается от

Таблица 4.1

Энергия разрыва связи для некоторых комплексных и сложных ионов

Ион	Энергия разрыва связи, эв	Ион	Энергия разрыва связи, эв
$N^+ - N_2$	2,6 [9, 10]	$O_2^+ - N_2O$	0,56 [26]*
$N_2^+ - N_2$	0,5 [11]; 0,9 [12]; 1,0 [13]	$O_2^+ - H_2O$	0,7 [25]; 0,8 [109]; 0,6 [110]
$O_2^+ - O_2$	0,43 [14, 15]; 0,46 [16]	$NO^+ - H_2O$	0,8 [28]
	0,45 [17]	$O_2^- - CO_2$	0,8 [29]; 0,35 [26]**
$O_4^+ - O_2$	0,28 [16]		
$O_6^+ - O_2$	0,11 [16]; 0,15 [18]	$He_2^+ - He$	0,17 [30]
$O_8^+ - O_2$	0,11 [16]; 0,14 [18]	$SF_5^- - F$	1,4 [31]
$O_{10}^+ - O_2$	0,09 [16]; 0,13 [18]	$H_3^+ - H_2$	0,3 [32]; 0,2 [106]
$O_2^+ - N_2$	0,24 [19]	$Cs^+ - SO_2$	0,5 [113]
$O_2^- - O_2$	0,12 [20]; 0,06 [21]	$Cs^+ - CO_2$	0,27 [113]
$O^- - O_2$	1,4 [22]		
$O^- - NO$	4,1 [23, 24]		
$O_2^+ - H_2$	<0,2 [25]		

* Если энергия разрыва связи $O_2^+ - O_2$ равна 0,43 эв.

** Если энергия разрыва связи $O_2^- - O_2$ равна 0,09 эв.

тепловой энергии молекул. В этом случае точность метода хуже, ибо средние энергии простых и сложных ионов не совпадают и константа равновесия зависит не только от средней энергии ионов, но и от вида функции распределения простых ионов.

Если константа равновесия определяется по отношению токов простых и комплексных ионов, необходимо, чтобы между исследуемыми сортами ионов в условиях эксперимента устанавливалось статистическое равновесие. Это выполняется, если размеры дрейфовой камеры, через которую проходят ионы, достаточно велики, так что время прохождения ионом этой области значительно превышает характерное время образования комплексного иона из простого.

В табл. 4.1 приведены значения энергии разрыва связи для комплексных и сложных ионов. Некоторые из этих данных восстановлены из обработки экспериментальных значений константы равновесия при разных температурах или средней энергии ионов. Некоторые получены из анализа других экспериментальных данных и имеют меньшую точность. Геометрия некоторых комплексных ионов (N_4^+ , O_4^- , O_{2n}^+ , $n=2\div 6$, $Li^+ \cdots H_2O$), расстояние между их компонентами были рассчитаны в работах [16, 33, 107].

Таблица 4.2
Энергия разрыва связи $A^-(H_2O)_n-H_2O$, эВ

n	A					
	F	Cl	Br	I	OH	O ₂
0	1,01	0,57	0,55	0,44	0,98	0,80
1	0,72	0,55	0,53	0,42	0,71	0,75
2	0,59	0,51	0,50	0,41	0,65	0,67
3	0,58	0,48	0,47	—	0,62	—
4	0,57	—	—	—	0,61	—

Таблица 4.3
Энергия разрыва связи $M^+(H_2O)_n-H_2O$, эВ

n	M				
	Li	Na	K	Rb	Cs
0	1,47*	1,04	0,78	0,69	0,60; 0,52* ²
1	1,12	0,86	0,70	0,59	0,54; 0,49* ²
2	0,90	0,68	0,57	0,53	0,48; 0,42* ²
3	0,71	0,60	0,51	0,48	0,46
4	0,60	0,53	0,46	0,45	—
5	0,52	0,46	0,43	—	—

* Согласно расчетам [107], эта величина равна 1,53 эВ.

*² Согласно данным [113].

В табл. 4.2 даны энергии диссоциации комплексных ионов, которые состоят из отрицательных ионов и молекул воды, а в табл. 4.3 приведены энергии диссоциации комплексных ионов, состоящих из положительных ионов щелочного металла и молекул воды. Энергии диссоциации указанных комплексных ионов были найдены в работах [27, 34, 35] в результате измерения константы равновесия для соответствующих реакций с отщеплением и присоединением молекул воды. В табл. 4.4 представлены

Таблица 4.4

Энергия сродства атомов и молекул к протону

Атом, молекула	H	CF ₄	O	O ₂
Энергия связи с протоном, эв	2,65 [40]	4,9—5,5 [37]	4,9 [40]	4,1 [38]
Атом, молекула	Ne	Ar	Kr	Xe
Энергия связи с протоном, эв	2,3 [41]	4,0 [42] 3,4 [36] 3,4—4,2 [37]	4,4 [41]	6,7 [41]
Атом, молекула	H ₂ O	H ₂ S	N ₂ O	NH ₃
Энергия связи с протоном, эв	7,0 [46, 47]	7,6 [46] 7,3 [47]	5,5—6,1 [37]	8,8 [47]
Атом, молекула	F	Cl	NO	He
Энергия связи с протоном, эв	4,5 [40]	4,6 [40]	5,5 [49]	2,0 [41]
Атом, молекула	H ₂	N ₂	CO	CO ₂
Энергия связи с протоном, эв	4,0 [43] 4,5 [44] 4,4 [45] 4,3 [111]	4,2 [43] 4,9—5,5 [37] 4,9 [39]	4,7 [43] 5,9 [81] 6,2 [82]	5,1 [43] 5,5 [47]
Атом, молекула	CH ₄	SF ₆		
Энергия связи с протоном, эв	5,5 [48]	3,7 [43]		

значения энергии связи атомов и молекул с протоном, которые были получены различными экспериментальными методами.

Как следует из табл. 4.2 и 4.3, энергия связи комплексного иона с молекулой воды монотонно падает с увеличением числа молекул воды в комплексном ионе. В пределе большого числа молекул воды эта величина должна стремиться к значению 0,42 эв, которое представляет собой энергию, необходимую для отрыва одной молекулы воды с поверхности воды, находящейся в жидкой фазе. Отсюда можно заключить, что если энергия отрыва молекулы воды от комплексного иона отличается от приведенной величины 0,42 эв на тепловую энергию молекул или меньше, то таких ионов в системе окажется относительно малое количество. При низких давлениях паров воды термодинамически более выгодными будут комплексные ионы с меньшим числом молекул и обладающие большей энергией связи. При высоких давлениях водяного пара термодинамически выгоден процесс конденсации молекул воды на ионе с образованием капли воды. Этот процесс будет продолжаться до тех пор, пока давление пара не сравняется с давлением насыщенного пара, соответствующего данной температуре.

Из табл. 4.2 и 4.3 вытекает, что комплексные ионы с энергией связи молекулы воды, заметно превышающей энергию связи молекулы воды в жидкой капле, содержат в зависимости от сорта иона от 3 до 6 молекул воды. Вероятность обнаружить комплексные ионы с большим количеством молекул воды мала.

§ 4.2. ВРЕМЯ ЖИЗНИ ДОЛГОЖИВУЩЕГО КОМПЛЕКСА

В данном параграфе мы выясним зависимость времени жизни долгоживущего комплекса от его параметров. Долгоживущий комплекс образуется в процессе столкновения атомных систем, и его образование во многих случаях определяет ход реакций, протекающих при их столкновении [50—52]. Большое время жизни долгоживущего комплекса связано с наличием у него большого числа степеней свободы. Избыток энергии, отвечающей появлению новых связей, расходуется на разные степени свободы, и проходит достаточно долгое время, прежде чем энергия возбуждения некоторых степеней свободы превысит энергию связи на данных степенях свободы, в результате чего долгоживущий комплекс развалится. В случае большого числа степеней свободы долгоживущего комплекса и малых энергий столкновения время жизни активированного комплекса может на несколько порядков превышать характерные времена движения ядер в атомных системах.

Оценим время жизни долгоживущего комплекса, считая, что его распад обусловлен разрывом некоторых молекулярных связей. Положим, что если энергию возбуждения комплекса равномерно распределить по всем степеням свободы, то энергия

возбуждения каждой степени свободы окажется малой по сравнению с энергией разрыва соответствующей связи. Указанное предположение практически хорошо выполняется.

С учетом данного предположения, следуя Слетеру [51], в нулевом приближении можно считать, что внутреннее движение комплекса представляет собой гармонические колебания для ряда осцилляторов. Через некоторое время, превышающее время одного колебания, эти осцилляторы обмениваются энергией. Наша задача — оценить время жизни комплекса, которое много больше характерного времени обмена энергией между двумя осцилляторами. Распад комплекса происходит тогда, когда энергия возбуждения некоторых степеней свободы превысит энергии соответствующих связей. Вероятность такого события очень мала, так что для оценки времени жизни комплекса τ можно воспользоваться статистическими методами. Время жизни комплекса при установлении статистического равновесия между состояниями оказывается порядка

$$\tau \sim \tau_{\text{кол}} d\Gamma_{\text{расп}} / d\Gamma_{\text{полн}}, \quad (4.4)$$

где $\tau_{\text{кол}}$ — характерное время колебания ядер; $d\Gamma_{\text{расп}}$ — число состояний комплекса, приводящих к распаду; $d\Gamma_{\text{полн}}$ — полное число состояний комплекса при заданной полной энергии возбуждения комплекса.

Пусть ϵ — энергия относительного движения атомных систем при образовании долгоживущего комплекса; D — энергия, выделяющаяся при образовании новых связей, так что энергия возбуждения долгоживущего комплекса равна $E = \epsilon + D$. Пусть комплекс является набором n осцилляторов, причем расстояние между соседними колебательными уровнями соответствующего осциллятора равно $\hbar\omega_i$. Определим полное число состояний комплекса при заданной энергии возбуждения. В классическом пределе, когда энергия возбуждения каждого колебательного уровня больше расстояния между ними, имеем

$$\frac{d\Gamma_{\text{полн}}}{dE} = \int_0^{E-E_1} \frac{dE_1}{\hbar\omega_1} \int_0^{E-E_1-E_2} \frac{dE_2}{\hbar\omega_2} \dots \int_0^{E-\sum_{i=1}^{n-1} E_i} \frac{dE_n}{\hbar\omega_n} \times \\ \times \delta\left(E - \sum_{i=1}^n E_i\right),$$

где E_n — энергия возбуждения соответствующего уровня. Заменив $t_k = E - \sum_{i=1}^k E_i$ приведем интеграл к виду

$$\frac{d\Gamma_{\text{полн}}}{dE} = \frac{1}{\prod_{i=1}^n \hbar\omega_i} \int_0^E dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \dots \int_0^{t_{n-2}} dt_{n-1} = \frac{E^{n-1}}{(n-1)! \prod_{i=1}^n \hbar\omega_i}.$$

Если подобным образом поступить при вычислении числа состояний, приводящих к распаду, когда на ряде степеней свободы должна быть сосредоточена энергия, превышающая энергию их связи, то получим [53]

$$\frac{d\Gamma_{\text{расп}}}{d\Gamma_{\text{полн}}} = \left(\frac{\varepsilon}{E}\right)^{n-1}. \quad (4.5)$$

В общем случае число состояний системы, состоящей из пары n осцилляторов, есть

$$\begin{aligned} \Gamma(E) = & \sum_{E_1+E_2+\dots+E_n=E} \prod_i \left(1 + \frac{E_i}{\hbar\omega_i}\right) = 1 + E \sum_i \frac{1}{\hbar\omega_i} + \\ & + \frac{E^2}{2} \sum_{i<j} \frac{1}{\hbar\omega_i} \cdot \frac{1}{\hbar\omega_j} + \dots + \frac{E^n}{n! \prod_{i=1}^n \hbar\omega_i}. \end{aligned}$$

Написанное выражение имеет простой вид в случае равных частот осцилляторов $\hbar\omega_i = \hbar\omega$:

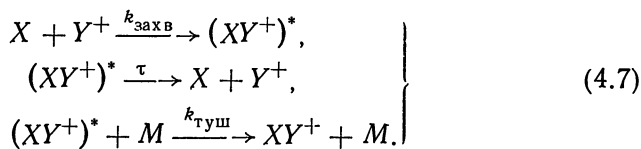
$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{полн}} = & \sum_{E=\sum E_i} \left(1 + \frac{E_i}{\hbar\omega}\right) = \sum_{k=0}^n \frac{1}{k!} \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^k C_n^k = \\ & = \sum_{k=0}^n \frac{n! \left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^k}{(k!)^2 (n-k)!}. \end{aligned} \quad (4.6)$$

В частности, отсюда видно, что последним членом в этой формуле можно ограничиться лишь в случае $E/\hbar\omega \gg n^2$, что является критерием применимости формулы (4.5). Данное выражение позволяет получить формулы для полного числа состояний $\Gamma_{\text{полн}}$ при других соотношениях между $E/\hbar\omega$ и n^2 или n , которые удобно использовать для анализа.

Из полученных результатов следует, что время жизни активированного комплекса значительно больше времени столкновения частиц, причем различие между этими величинами тем больше, чем меньше энергия соударения частиц и чем больше степеней свободы у активированного комплекса. Что же касается количественных оценок времени жизни комплекса, то в настоящее время мы не можем оценить его надежно даже по порядку величины, ибо нам неизвестны параметры и детали взаимодействия частиц, образующих активированный комплекс. Поэтому представленная теория носит качественный характер, и не имеет смысла проводить более подробный анализ результатов, к которым она приводит.

§ 4.3. ОБРАЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ ПРИ ТРОЙНЫХ СОУДАРЕНИЯХ

Как ранее отмечалось, образование долгоживущего комплекса в процессе соударения атомных частиц из-за большого времени его жизни играет важную роль в химических превращениях частиц. В частности, через долгоживущий комплекс происходит образование комплексных ионов из простых при тройных соударениях с частицами газа. Время жизни долгоживущего комплекса значительно больше характерного времени соударения частиц, которое при тепловых энергиях приблизительно равно 10^{-12} сек. Поэтому процесс образования комплексных ионов из простых (4.1а) при тройных соударениях проходит в две стадии:



Над стрелками указаны константы соответствующих процессов. Здесь $k_{\text{захв}}$ — константа образования долгоживущего комплекса $(XY^+)^*$ при соударении простого иона Y^+ с частицей X ; τ — время жизни долгоживущего комплекса относительно самопроизвольного распада на первоначальные компоненты; $k_{\text{туш}}$ — константа перехода комплексного иона из неустойчивого состояния $(XY^+)^*$ в устойчивое состояние в результате соударения с частицами газа.

Учитывая процессы (4.7) при тройном образовании комплексных ионов, напишем уравнения баланса для плотностей частиц:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[(XY^+)^*]}{dt} &= [X][Y^+]k_{\text{захв}} - \frac{[(XY^+)^*]}{\tau}, \\ \frac{d[XY^+]}{dt} &= [(XY^+)^*][M]k_{\text{туш}}, \end{aligned} \right\} \quad (4.8)$$

где $[A]$ — плотность частиц данного сорта. Равновесная плотность ионов в неустойчивом состоянии устанавливается за время порядка времени жизни τ рассматриваемого активированного комплекса. Поскольку практически мы имеем дело со значительно большими временами, то можно считать $\frac{d[(XY^+)^*]}{dt} = 0$.

Введя константу образования комплексных ионов согласно соотношению

$$\frac{d[XY^+]}{dt} = \mathcal{K}[X][Y^+][M], \quad (4.9)$$

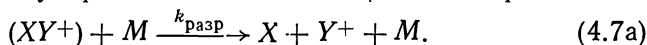
сравним это соотношение с подобным выражением, получаемым из уравнений баланса. Это дает для константы тройного образования комплексных ионов (коэффициента конверсии)

$$\mathcal{K}^{\circ} = k_{\text{захв}} k_{\text{туш}} \tau. \quad (4.10)$$

Формула (4.10) в соответствии со способом ее получения справедлива при условии, что время жизни долгоживущего комплекса значительно меньше времени тушащего соударения с частицами газа:

$$k_{\text{туш}} [M] \tau \ll 1. \quad (4.11)$$

В противоположном предельном случае, когда выполняется соотношение, обратное (4.11), константа тройного образования ионов не зависит от времени жизни активированного комплекса. Здесь наряду с процессом (4.7) при образовании комплексных ионов следует учитывать процесс разрушения активированного комплекса при соударении с частицами третьего сорта:



При этом скорость образования комплексных ионов не зависит от плотности частиц газа:

$$\frac{d[XY^+]}{dt} = k[X][Y^+] \quad (4.12a)$$

и константа образования комплексных ионов равна

$$k = k_{\text{захв}} \zeta, \quad k_{\text{туш}} [M] \tau \gg 1, \quad (4.12b)$$

где $\zeta = k_{\text{туш}} / (k_{\text{разр}} + k_{\text{туш}})$ — вероятность того, что соударение активированного комплекса с частицей газа приведет к переходу комплексного иона в устойчивое связанное состояние.

Преобразуем формулу (4.10) для константы тройного образования комплексных ионов, считая, что константы захвата и тушения определяются поляризационным захватом иона молекулой и, следовательно, равны [54] $2\pi\sqrt{\beta e^2/\mu}$, где β — поляризуемость молекулы; μ — приведенная масса сталкивающихся частиц. В результате формула (4.10) для коэффициента конверсии, которая проходит по схеме (4.12), преобразуется к виду [55]

$$\mathcal{K}^{\circ} = 4\pi^2 \sqrt{\beta_X \beta_M} e^2 \left(\frac{m_1 + m_2 + m_3}{m_1 m_2 m_3} \right)^{1/2} \tau, \quad (4.13)$$

где m_1, m_2, m_3 — массы частиц X, Y и M соответственно; β_X — поляризуемость молекулы X ; β_M — поляризуемость молекулы M .

Формула (4.13) была использована для нахождения времени жизни τ долгоживущего комплекса по экспериментальным значениям коэффициента конверсии [56—70]. Найденные значения времени жизни для ряда комплексных ионов представлены в табл. 4.4. Поскольку при определении времени жизни использовались завышенные значения константы образования и тушения

активированного комплекса, то приводимые значения времени жизни нестабильных комплексных ионов несколько занижены.

Рассматриваемый механизм образования сложных ионов через образование нестабильного комплекса имеет место, если время жизни этого комплекса значительно больше времени разлета частиц при тройном соударении. Для сравнения в таблице указаны времена жизни систем He_2^+ , Ar_2^+ , которые определяются временем столкновения атомного иона с атомами инертного газа. Времена разлета атомных частиц значительно меньше приведенных в таблице времен жизни комплексных ионов. Отсюда можно заключить, что при образовании сложных ионов переход энергии на внутренние степени свободы играет важную роль и значительно повышает величину коэффициента конверсии. В случае иона C_2O_4^+ оцененное в работе Шмилдкраута и Франклина [71] время жизни составляет 10^{-8} сек, что на порядок превышает представленное в табл. 4.4 значение. Расхождение связано с тем, что наряду с завышенными значениями констант соударений в формуле (4.13) мы использовали экспериментальное значение коэффициента конверсии [63] при энергии иона 1 эв, которое меньше, чем при тепловых энергиях.

То, что приведенные в табл. 4.5 времена жизни комплексных ионов зависят от сорта третьей частицы, связано как с погрешностями эксперимента, так и с неточностью обработки экспериментальных данных. Мы использовали для константы дезактивации долгоживущего комплекса значение константы поляризованного захвата, которая может быть рассмотрена как верхний предел константы перехода комплексного иона в устойчивое состояние. По степени расхождения времен жизни, полученных при обработке процессов с разными тушащими частицами, можно судить о точности определения времени жизни неустойчивых комплексных ионов. Оно верно лишь по порядку величины.

Нетрудно понять резкую зависимость времени жизни комплексного иона от температуры газа и ионов. Чем меньше температура, тем меньшую энергию следует передать на внутренние степени свободы комплексного иона. Поэтому с уменьшением температуры газа время жизни комплексного иона значительно возрастает, что подтверждается представленными в таблице результатами.

При невысокой плотности газа дезактивация долгоживущего комплекса в реакции (4.7) может происходить в результате высвечивания фотона, если такой процесс разрешен. В частности, подобная ситуация возможна в системах, где валентные электроны обладают отличным от нуля моментом, так что система взаимодействующих частиц может находиться в близких по энергии электронных состояниях, которые обладают разной симметрией и между которыми возможен переход с излучением или поглощением фотона.

Таблица 4.5

Время жизни нестабильных комплексных ионов, образующихся при парных соударениях простых ионов с молекулами

Ион	He_2^+		Ar_2^+		H_3^+	D_3^+	N_3^+		N_4^+					
Третья частица	He	He	Ne	Ar	H_2	D_2	N_2	He	N_2	He				
Коэффициент конверсии, 10^{-30} см ⁶ /сек	0,11 [56]	0,1 [55]	0,3 [57]	0,25 [58]	32 [59]	30 [59]	30 [60]*	8,6 [55]	72 [55]**	70 [60]**	19 [55]	120 [55]**		
Время жизни, сек	2 (-13)	3 (-13)	1 (-12)	6 (-13)	6 (-12)	1 (-11)	4 (-11)	2 (-11)	1 (-10)	1 (-10)	4 (-11)	3 (-10)		
Ион	O_4^+			$\text{O}_2^+ - \text{H}_2$	$\text{O}_2^+ - \text{N}_2$	O_6^+	$\text{O}_2^+ - \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2^+ - \text{N}_2\text{O}$	$\text{O}_2^+ - \text{CO}_2$	C_2O_4^+				
Третья частица	O_2	He		He	He	He	He	O_2	He	He	CO_2			
Коэффициент конверсии, 10^{-30} см ⁶ /сек	2,8 [61]	31 [55]**	2,4 [62]**	0,74 [62]**	19 [62]**	5 [62]**	85 [62]	100 [67]	52 [62]**	23 [62]**	300 [63]**			
Время жизни, сек	6 (-12)	8 (-11)	6 (-12)	9 (-12)	4 (-11)	1 (-11)	2 (-10)	1 (-10)	1 (-10)	5 (-11)	5 (-10)			
Ион	$\text{NO}^+ - \text{CO}_2$			$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$		$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_3$		$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$		$\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$				
Третья частица	He	N_2	Ar	Ar	O_2	Ar	O_2	Ar	O_2	Ar	O_2			
Коэффициент конверсии, 10^{-30} см ⁶ /сек	10 [67]	25 [64]**	31 [64]**	600 [65]	190 [66]	3700 [67]	600 [65]	84 [66]	2000 [67]	200 [65]	30 [66]	2000 [67]	7,4 [66]	900 [67]
Время жизни, сек	2 (-11)	4 (-11)	6 (-11)	1 (-9)	3 (-10)	4 (-9)	1 (-9)	2 (-10)	3 (-9)	5 (-10)	7 (-11)	3 (-9)	2 (-11)	2 (-9)
Ион	C_4H_8^+	$\text{NO}^+ - \text{NH}_3$	$\text{NO}^+ - \text{H}_2\text{O}$	CO_4^-			CO_3^-		$\text{NO}_2^- - \text{H}_2\text{O}$		$\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$			
Третья частица	C_2H_4 **	NH_3	H_2O	CO_2	O_2	He	CO_2	He		NO	NO			
Коэффициент конверсии, 10^{-30} см ⁶ /сек	2000 [68]	540 [70]	160 [70]	9 [69]	20 [69]	47 [62]**	90 [69]	150 [55]	260 [62]**	130 [70]	34 [70]			
Время жизни, сек	1 (-9)	5 (-10)	2 (-10)	2 (-11)	4 (-11)	1 (-10)	1 (-10)	2 (-10)	4 (-10)	2 (-10)	6 (-11)			

Примечание. В таблице запись 2 (-13) означает $2 \cdot 10^{-13}$.

* $T \approx 570^\circ \text{K}$.

** $T \approx 82^\circ \text{K}$.

** $T \approx 200^\circ \text{K}$.

** Энергия ионов 1 эв.

Оценим плотность газа, при которой указанный процесс становится существенным. Будем считать время излучательного перехода между состояниями активированного комплекса равным $\tau \sim 10^{-6} \div 10^{-7}$ сек (излучается инфракрасный фотон), константу тушения активированного комплекса при соударении с тяжелой частицей примем $k_{\text{туш}} \sim 10^{-9}$ см³/сек. Данный процесс существен при плотностях газа $[M] \ll \frac{1}{k_{\text{туш}} \tau} \sim 10^{15} \div 10^{16}$ см³.

§ 4.4. ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКСНЫЙ ИОН

Отрицательный комплексный ион обычно образуется при соударении электрона с молекулой. При этом возбуждаются колебательные степени свободы молекулы и образуется долгоживущий комплекс, подобный рассмотренным ранее неустойчивым положительным комплексным ионам. Если распад долгоживущего комплекса с отщеплением молекулы затруднен, то время жизни долгоживущего комплекса связано с обратным процессом освобождения электрона. Время жизни такого долгоживущего комплекса много больше времени жизни комплекса, который распадается с отрывом молекулы.

Это видно из следующей оценки. Полное число состояний частицы равно $\int \frac{dp d\mathbf{r}}{(2\pi\hbar)^3}$, где \mathbf{p} , \mathbf{r} — импульс и координата частицы. При заданной характерной энергии полное число состояний свободной частицы пропорционально $m^{3/2}$, где m — масса частицы. Отсюда следует, что число состояний долгоживущего комплекса, которые отвечают его распаду, в случае рассматриваемого отрицательного комплексного иона грубо в $(M/m)^{3/2}$ раз больше времени распада положительного комплексного иона (M — характерная масса ядер; m — масса электрона). Поэтому время жизни отрицательного комплексного иона, образуемого при столкновении электрона с молекулой, на несколько порядков больше времени жизни положительного комплексного иона, образуемого при соударении положительного иона с молекулой.

Большая величина времени жизни отрицательного комплексного иона, образуемого при соударении электрона с молекулой, приводит к некоторым особенностям самого процесса тройного захвата электрона молекулой. В таком процессе даже при относительно небольших плотностях частиц газа ($\geq 10^{15}$ см⁻³) выполняется условие, обратное (4.11), так что скорости прилипания электронов к молекулам не зависит от плотности газа. Такая закономерность была установлена Маханом и Валкером [72], которые измеряли скорость прилипания электрона к молекуле NO₂ в инертном газе при давлениях газа 3—70 тор. Было обнаружено, что константа захвата электрона не зависит от плотности газа, но отличается для разных газов. Сорт газа, как видно из формулы (4.126), проявляется в параметре ζ , который

представляет собой вероятность тушения активированного комплекса при соударении его с частицей газа.

Большое время жизни отрицательного комплексного иона определяет метод измерения этой величины. Оно находится по степени распада отрицательного иона за время прохождения его в масс-спектрометре [73]. Время движения иона в масс-спектрометре изменяют путем изменения напряженности элект-

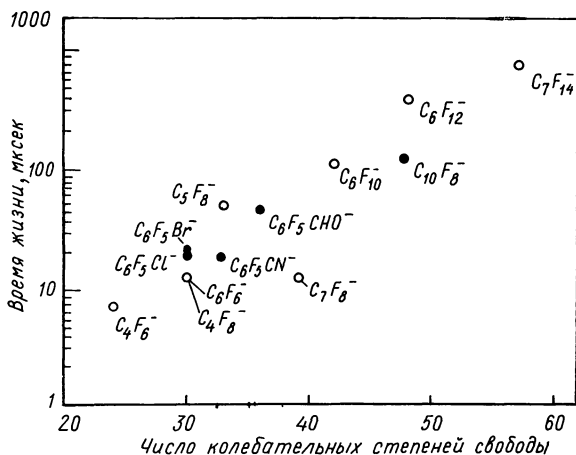


Рис. 4.1. Зависимость времени жизни неустойчивых отрицательных ионов, образуемых в результате прилипания электрона к молекулам типа C_mF_n , от числа степеней свободы молекулы [77].

рического поля, с помощью которого отрицательные ионы вытягиваются из газа. Удобно подобрать его так, чтобы время движения отрицательного иона в масс-спектрометре оказалось сравнимым со временем жизни изучаемого комплексного иона.

В табл. 4.5 приведены времена жизни для ряда неустойчивых отрицательных ионов, которые образуются в процессе прилипания электрона к молекуле. Эти величины были измерены в работах [74—80]. Для молекул, состоящих из ядер с близкими массами, время жизни комплексного иона возрастает с увеличением числа степеней свободы. Для молекул, состоящих из ядер с сильно различающимися массами, такая закономерность может нарушаться из-за отсутствия переходов между некоторыми степенями свободы в отрицательном ионе. На рис. 4.1 дана зависимость от числа колебательных степеней свободы времени жизни неустойчивого отрицательного иона, образуемого в результате прилипания электрона к молекуле типа C_mF_n [77].

Все измеренные времена жизни отрицательных ионов, приводимые в табл. 4.6, изменяются в пределах двух порядков вели-

Время жизни отрицательных комплексных ионов, образуемых при соударении электрона с молекулой

Молекула	Число колебательных степеней свободы	Время жизни, 10^{-5} сек	Молекула	Число колебательных степеней свободы	Время жизни, 10^{-5} сек	Молекула	Число колебательных степеней свободы	Время жизни, 10^{-5} сек
SF ₄	9	1,7 [74]	C ₆ F ₈	33	5 [76]	C ₆ F ₁₂	48	~40 [76]
SF ₆	15	2,5 [75]	C ₆ H ₅ CN	33	0,5 [77]	C ₁₀ F ₈	48	12 [77]
CH ₃ CO ₂	15	1,2 [75]	C ₆ F ₅ CN	33	1,7 [77]	C ₇ F ₁₄	57	79 [76]
C ₄ F ₆	21	6,9 [76]	C ₆ F ₅ CHO	36	3,6 [77]	C ₁₀ H ₈	48	0,82 [78]
C ₆ F ₆	30	1,2 [76]	C ₆ H ₅ NO ₂	36	1,8 [77]			0,7 [79]
C ₆ F ₅ Cl	30	1,8 [77]			4 [75]	C ₁₀ D ₈	48	0,82 [78]
C ₆ F ₅ Br	30	2,1 [77]	C ₆ D ₅ NO ₂	36	2,2 [77]	C ₁₀ H ₆ O ₂	48	35 [80]
C ₄ F ₈	30	1,2 [76]	m-C ₆ H ₄ ClNO ₂	36	4,7 [77]			
			C ₇ F ₈	39	1,2 [76]			
			C ₆ F ₁₀	42	11,3 [76]			

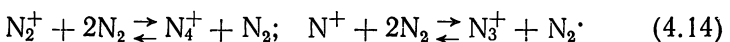
чины и на несколько порядков превышают времена жизни неустойчивых положительных ионов (ср. с табл. 4.3). Времена жизни неустойчивых отрицательных ионов должны зависеть от энергии электрона, прилипающего к сложной молекуле.

§ 4.5. ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ИОНОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗАХ

Существенную информацию о сортах ионов, образующихся в газе, дают масс-спектрометрические исследования, позволяющие выяснить, какие сорта ионов образуются в газе при разных условиях. Такие исследования были проведены для ионов, образующихся в азоте, водороде и кислороде, и показали, что число сортов ионов может быть весьма велико. Так, в азоте наблюдались все положительные ионы от N⁺ до N₉⁺ [83].

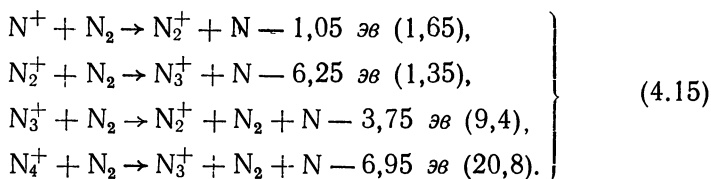
Однако при комнатных температурах в молекулярном газе имеется ограниченное число сортов ионов. В данном параграфе мы исследуем сорта ионов, образующихся в азоте, водороде и кислороде, и рассмотрим некоторые закономерности, которые при этом проявляются.

В молекулярном азоте при комнатных температурах образуются ионы N⁺, N₂⁺, N₃⁺, N₄⁺. Наиболее важными реакциями, определяющими переход между указанными сортами ионов, являются



Учитывая только представленные реакции, мы тем самым предполагаем, что в азоте имеются две независимые пары ионов N^+ , N_3^+ и N_2^+ , N_4^+ . Химическая реакция иона азота с молекулами азота, приводящая к переходу от одной пары ионов к другой, маловероятна. При такой реакции должна быть разорвана связь у молекулы азота (9,8 эв), которая значительно сильнее всех других связей, так что реакция энергетически невыгодна.

Действительно, реакции между различными сортами ионов в случае, когда ионы находятся в основном состоянии, протекать согласно схеме:



В скобках указан дефект реакции в лабораторной системе координат, когда скорость молекулы азота мала по сравнению со скоростью налетающего иона. Были использованы следующие значения энергий разрыва связей: 2,6 эв для $N^+ - N_2$, 0,8 эв для $N_2^+ - N_2$ (см. табл. 4.1), а также [84] 9,8 эв для $N - N$ и 8,75 эв для $N^+ - N$.

Как следует из приведенных схем реакций для ионов, находящихся в основном состоянии, при низких энергиях ионов основными сортами ионов в азоте должны быть ион N_4^+ при высоких плотностях газа и ион N_2^+ при малых плотностях газа, тем более что из-за резонансной перезарядки иона N_2^+ на молекулах азота относительная энергия соударения этого иона с молекулой азота при одинаковых напряженностях поля ниже, чем для других сортов иона азота. При переходе иона N_2^+ в электронно-возбужденное состояние его средняя энергия заметно возрастает. Высокие пороги для реакций (4.15) наблюдаются и при непосредственном измерении сечений перезарядки ионов N^+ [85] и N_2^+ [86] на молекуле азота.

На рис. 4.2 приведено относительное число ионов данного сорта, выходящих из камеры дрейфа при различном давлении азота [87]. Пунктирная линия обозначает суммарный поток ионов N_2^+ и N_4^+ . Если бы переходов между парами ионов N^+ , N_3^+ и N_2^+ , N_4^+ не было, то пунктирная линия оказалась бы параллельной оси абсцисс. Представленный результат свидетельствует о том, что за время жизни ионов в газе успевают происходить переходы между указанными парами ионов. По мере уменьшения времени перехода между разными сортами ионов за счет увеличения давления газа возрастает относитель-

ное число сложных ионов, а также число ионов с четным числом ядер.

Таким образом, при типичных условиях, имеющих место в измерениях дрейфовой скорости ионов, не успевает установиться равновесие за время жизни ионов в дрейфовой камере. Например, в условиях эксперимента, результаты которого представ-

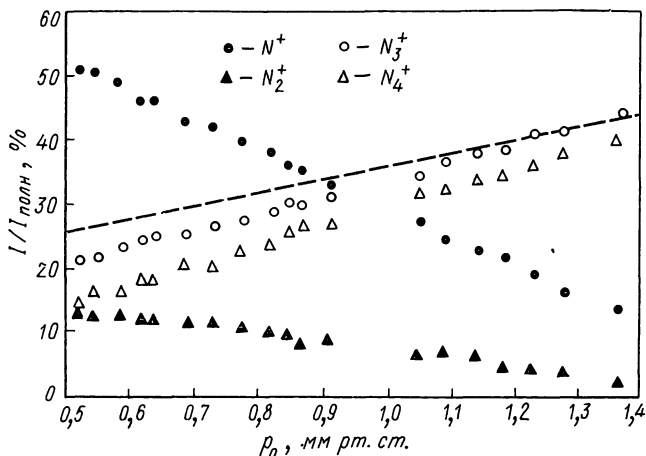


Рис. 4.2. Относительная интенсивность потока ионов азота разного сорта в азоте при изменении давления газа ($F/p=55$ в/(см·мм рт. ст.)); размер дрейфовой области ≈ 1 см).

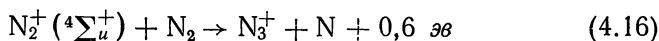
лены на рис. 4.2, время дрейфа ионов равно приблизительно 10^{-5} сек, время установления равновесия для перехода $N^++N_2 \rightarrow N_3^+$ при давлении 1 мм рт. ст. равно $1/\mathcal{K}^{\circ}N^2 \approx 3 \cdot 10^{-5}$ сек (N — плотность молекул азота, $\mathcal{K}^{\circ} = 3 \cdot 10^{-29}$ см⁶/сек — константа тройного образования ионов N_3^+ *). Время установления равновесия между ионами N_2^+ и N_4^+ равно $2 \cdot 10^{-5}$ сек. Еще больше время установления равновесия между ионами N^+ , N_3^+ и N_2^+ , N_4^+ .

Итак, время дрейфа ионов в условиях эксперимента меньше характерных времен релаксации. При этих условиях среди ионов имеется некоторое число возбужденных, которые на первой стадии приводят к интенсивным переходам между ионами N^+ , N_3^+ и N_2^+ . Подобные переходы наблюдались в работах [88—94]. Ионы в азоте образовывались при пропускании пучка электронов через газ. Сорт появляющихся ионов был обусловлен энергией электронов в пучке. Потенциал появления ионов азота при пропускании пучка электронов через молекулярный азот состав-

* Значения константы \mathcal{K}° см. гл. 6,

ляет 15,1 эв для N_4^+ , 15,6 эв для N_2^+ и 21,1 эв для N_3^+ [130]. Потенциал появления атомного иона азота N^+ , который отвечает диссоциации молекулы азота и ионизации одного из образующихся при этом атомов, близок к 24 эв.

Ионы N_3^+ образуются в молекулярном азоте из электронно-возбужденных ионов N_2^+ [190]:



(дефект реакции указан в системе центра инерций).

В табл. 4.7 представлены значения константы разрушения возбужденного иона N_2^+ в результате соударения с молекулами азота, а также время жизни этого состояния. Указанные величины зависят от колебательно-вращательного возбуждения иона, а константа дезактивации — от средней энергии иона, которая

Т а б л и ц а 4.7

П а р а м е т р ы м е т а с т а б и л ь н о г о м о л е к у л я р н о г о и о н а $N_2^+ (^4\Sigma_u^+)$

Время жизни, <i>мксек</i>	2	8	8	10
Константа дезактивации при соударении с молекулой азота, <i>см³/сек</i>	6 (—10)	6 (—11)	2 (—9)	4 (—10)
Литература	[90]	[91]	[93]	[94]

П р и м е ч а н и е. В таблице запись 6 (—10) означает $6 \cdot 10^{-10}$.

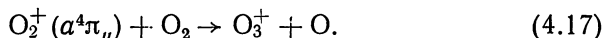
обусловлена напряженностью электрического поля. Разрушение метастабильного состояния молекулярного иона азота частично протекает в соответствии со схемой (4.16) с тем большей вероятностью, чем выше энергия иона. Согласно Майеру и Халанду [95], в образовании иона N_3^+ принимают участие два типа возбужденных ионов N_2^+ , один из которых находится в рассмотренном состоянии $^4\Sigma_u^+$, а другой — в состоянии $^4\Delta_u$. Время жизни иона первого сорта равно 4,4 *мксек*, иона второго сорта — 44 *мксек*.

Таким образом, в молекулярном азоте при обычных условиях образуются ионы N^+ , N_2^+ , N_3^+ , N_4^+ . Простые ионы существуют при низких давлениях газа, высоких напряженностях электрического поля и высоких температурах, сложные ионы — при высоких давлениях газа, малых напряженностях поля и низких температурах азота. При движении этих ионов в газе наиболее интенсивные переходы имеют место между ионами N^+ , N_3^+ , N_2^+ , N_4^+ . Переходы между этими парами ионов при столкновении медленных ионов с молекулами азота маловероятны, ибо, со-

гласно уравнениям (4.15), протекают с большими дефектами реакции. Сложные ионы образуются из простых в результате тройных столкновений простых ионов с молекулами азота при низких давлениях газа и в результате парных столкновений при высоких давлениях. Увеличение напряженности электрического поля или температуры газа приводит к переходу между указанными парами ионов.

В молекулярном водороде могут существовать медленные ионы H^+ , H_3^+ , H_5^+ [196]. Молекулярный ион H_2^+ легко вступает в реакцию $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H + 1,17 \text{ эв}$ и поэтому не наблюдается в молекулярном водороде. Ион H_3^+ образуется из иона H^+ , а ион H_5^+ — из иона H_3^+ в результате тройных столкновений с молекулами водорода. Подобная ситуация имеет место и в дейтерии. Устойчивыми ионами в дейтерии являются D^+ , D_3^+ , D_5^+ [97]. Потенциал появления ионов D_3^+ при прохождении пучка электронов через молекулярный дейтерий составляет $14,9 \text{ эв}$, что на $0,5 \text{ эв}$ меньше, чем потенциал появления ионов D_2^+ [98].

В молекулярном кислороде устойчивыми положительными ионами являются O^+ , O_2^+ , O_3^+ , а также O_4^+ , энергия диссоциации которого равна $0,43 \text{ эв}$ (см. табл. 4.1). Первоначально ион O_2^+ образуется из возбужденного молекулярного иона O_2^+ [99] по аналогии с процессом (4.16), протекающим в азоте:



В отличие от предыдущих случаев в кислороде образуется устойчивый отрицательный ион O_2^- [100—102]. При низких температурах газа в кислороде наблюдается также отрицательный ион O_4^- , энергия диссоциации которого порядка $0,1 \text{ эв}$ (см. табл. 4.1). При высоких напряженностях электрического поля устойчивым отрицательным ионом кислорода является O^- . При больших плотностях кислорода тройные столкновения этого иона с молекулами кислорода приводят к образованию отрицательного иона кислорода O_3^- .

Переход между отдельными сортами ионов в кислороде происходит таким же образом, как и в азоте. Именно при столкновении положительных ионов кислорода с молекулами кислорода переходы в основном происходят между ионами O^+ и O_3^+ или между ионами O_2^+ и O_4^+ . Переход между ионами, относящимися к разным парам, при столкновении иона с молекулами кислорода маловероятен, так как требует развала молекулы кислорода. То же самое можно сказать и об отрицательных ионах кислорода: переходы между ионами O^- и O_3^- или же между сортами ионов O_2^- и O_4^- при их столкновении с молекулами

кислорода более вероятны, нежели между ионами, принадлежащими разным парам.

Покажем это на примере перехода



Энергия сродства электрона к молекуле кислорода составляет 0,43 эв (см. табл. 2.8). Используя значения энергии диссоциации

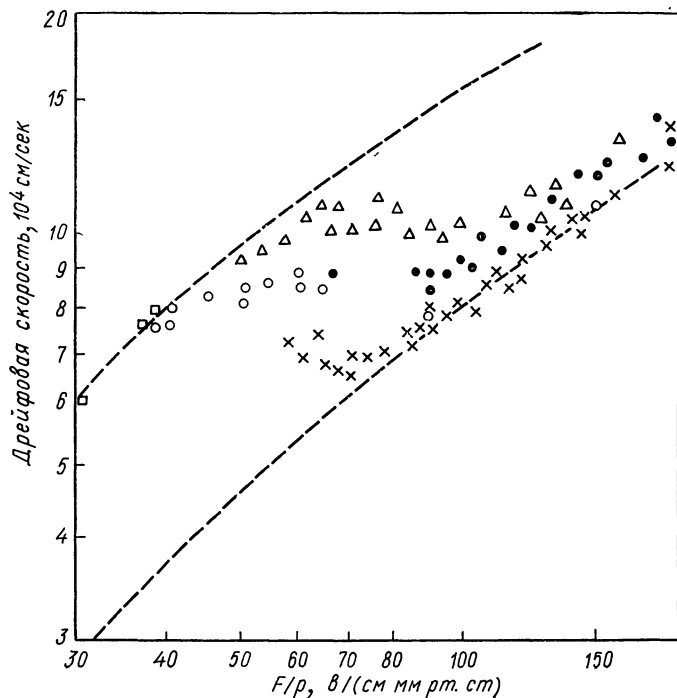


Рис. 4.3. Скорость дрейфа ионов азота в азоте.

--- дрейфовая скорость ионов N_4^+ (верхняя линия) и N_2^+ (нижняя линия); \triangle — $T=77^\circ \text{ K}$ [103]; \bullet — $T=300^\circ \text{ K}$ [103]; \square — $T=300^\circ \text{ K}$ [104]; \circ — $T=300^\circ \text{ K}$ [105]; \times — $T=450^\circ \text{ K}$ [103].

молекулы кислорода 5,08 эв и энергии сродства электрона к атому кислорода 1,46 эв, получим, что энергия диссоциации O_2^- равна 4,05 эв. Поэтому $\text{O}_2 + \text{O}^- \rightarrow \text{O}_2^- + \text{O} + 1,03 \text{ эв}$, т. е. реакция (4.18б) энергетически более выгодна, чем реакция (4.18а). Такая же ситуация ожидается и для других переходов между ионами кислорода и определяется тем, что энергия диссоциации молекул кислорода O_2 , из которых состоит газ, превышает энер-

гии диссоциации молекулярных ионов и других молекул кислорода.

Таким образом, сорт ионов, образующихся в кислороде, как и в азоте, в существенной степени зависит от способа образования ионов. Если ионы возникают в разряде с малой плотностью и малой энергией электронов, что исключает образование возбужденных ионов в газе, то образующиеся в такой системе ионы будут иметь четное число ядер. С повышением энергии или плотности электронов возрастает вероятность образования ионов с нечетным числом ядер.

Состав ионов, образующихся в газе, отвечает общим закономерностям. Именно сложные ионы имеют большую энергию связи по сравнению с простыми ионами и преобладают при малых температурах, малых напряженностях электрического поля и больших плотностях газа. Наглядное подтверждение такой закономерности можно видеть на рис. 4.3, на котором приведена зависимость дрейфовой скорости ионов азота в азоте от напряженности поля F при разных температурах [103—105].

В условиях эксперимента, результаты которого приведены на рис. 4.3, за время жизни иона он много раз успевает изменить свой сорт. Поэтому измеряемая подвижность равна $K_1W_1 + K_2W_2$, где K_i — подвижность иона соответствующего сорта; W_i — вероятность того, что ион оказывается данным сорта. Как видно из представленного рисунка, с увеличением напряженности поля, а следовательно, и энергии иона, происходит переход от простого иона к сложному, причем при тем меньших напряженностях электрического поля, чем выше температура газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
2. Brömer H. H., Fette K. Phys. Lett., 1968, v. 28A, p. 127.
3. Varney R. N. Phys. Rev., 1968, v. 174, p. 165.
4. Conway D. C., Nesbitt L. E. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 509.
5. Bohme D. K. e. a. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 863.
6. Gusinov M. A., Gerber R. A., Gerado J. B. Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 1248.
7. Narcisi R. S., Bailey A. D. J. Geophys. Res., 1965, v. 70, p. 3787.
8. Narcisi R. S., Roth W. Advances Electronic and Electr. Phys., 1970, v. 29, p. 79.
9. Franklin J. L. e. a. J. Amer. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 298.
10. Saporoschenko M. Phys. Rev., 1965, v. 139A, p. 352.
11. Varney R. N. Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 708; J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1314.
12. Varney R. N. Phys. Rev., 1968, v. 174, p. 165.
13. Payzant J. D., Kebarle P. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4723.
14. Yang J. H., Conway D. C. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1729.
15. Durden D. A., Kebarle P., Good A. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 805.
16. Conway D. C., Janik G. S. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 1859.
17. Dutton J., Howells P. J. Phys., 1968, v. B1, p. 1160.

18. Conway D. C. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 2689.
19. Janik G. S., Conway D. C. J. Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 823.
20. Conway D. C. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 2549.
21. Voshali R. E., Pack J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1990.
22. Wood R. H., D'Orazio L. A. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, p. 2562.
23. Lifshitz C., Hughes B. M., Tiernan T. O. Chem. Phys. Lett., 1970, v. 7, p. 469.
24. Lacmann K., Herschbach D. R. Chem. Phys. Lett., 1970, v. 6, p. 106.
25. Adams N. G. e. a. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3133.
26. Adams N. G. e. a. Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, v. 15, p. 420.
27. Dzidic I., Kebarle P. J. Chem. Phys., 1970, v. 74, p. 1466.
28. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 438.
29. Pack J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4316.
30. Patterson P. L. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3625.
31. Chen C. L., Chantry P. J. Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, v. 15, p. 1515.
32. Арифов У. А. и др. «Химия высоких энергий», 1971, т. 5, с. 81.
33. Conway D. C. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 3864.
34. Arshadi M., Yamdagui R., Kebarle P. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 1475.
35. Arshadi M., Kebarle P. J. Phys. Chem., 1970, v. 74, p. 1483.
36. Chupka W. A., Russel M. E. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 5426.
37. Roche A. E. e. a. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5480.
38. Foner S. N., Hundson R. L. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 268.
39. Shannon T. W., Harrison A. G. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 4201.
40. Веденеев В. И. и др. Энергии разрыва химических связей. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.
41. Mittman H. U. e. a. Z. Naturforsch., 1971, Bd 26a, S. 1122.
42. Mittman H. U. e. a. Z. Naturforsch., 1971, Bd 26a, S. 1112.
43. Mittman H. U. e. a. Z. Naturforsch., 1971, Bd 26a, S. 1282.
44. Chupka W. A., Russel M. E., Refaeey K. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1518.
45. Burt J. A. e. a. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 6062.
46. Beauchamp J. L., Buttrill S. E. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1783.
47. Haney M. A., Franklin J. L. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 2028.
48. Chupka W. A., Berkowitz J. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 4257.
49. Kohout F. C., Lampe F. W. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 1074.
50. Кассель Л. С. Кинетика гомогенных газовых реакций М—Л, ОНТИ 1937.
51. Slater N. B. Theory of Unimolecular reactions. N. Y., 1959.
52. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1970.
53. Kassel L. S. Proc. Nat. Acad. Sci., 1930, v. 16, p. 358.
54. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М., Физматгиз, 1958.
55. Bohme D. K. e. a. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 863.
56. Niles F. E., Robertson W. W. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3568.
57. Oskam H. J. Phillips Res. Rept, 1958, v. 13, p. 401.
58. Smith D., Cromey P. R. J. Phys., 1968, v. B1, p. 638.
59. Miller T. M. e. a. Phys. Rev., 1968, v. 173, p. 115.
60. McKnight L. G., McAfee K. B., Sipler D. P. Phys. Rev., 1967, v. 164, p. 62.
61. Durden D. A., Kebarle P., Good A. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 805.
62. Adams N. G. e. a. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3133.
63. Paulson J. F., Dale F., Mosher R. L. Nature, 1964, v. 204, p. 377.
64. Dunkin D. B. e. a. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 3817.
65. Young C. E., Edelson D., Talconer W. E. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4295.
66. Арифов У. А., Пожаров С. Л., Чернов И. Г. «Химия высоких энергий», 1971, т. 5, с. 3.
67. Good A., Durden D. A., Kebarle P. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 222.
68. Dahler J. S. e. a. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 3332.
69. Moruzzi J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4617.
70. Puckett L. J., Lineberger W. C. Phys. Rev., 1970, v. 1A, p. 1635.
71. Schildcrout S. M., Franklin J. L. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 4055.

72. Mahan B. H., Walker I. C. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 3780.
73. Edelson D., Griffiths J. E., McAfee K. B. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 917.
74. Harland P. W., Thynne J. C. J. Inorg. and Nucl. Chem. Lett., 1971, v. 7, p. 29.
75. Compton R. N. e. a. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4634.
76. Naff W. T., Cooper C. D., Compton R. N. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 2784.
77. Naff W. T., Compton R. N., Cooper C. D. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 212.
78. Compton R. N., Huebner R. H. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 3132.
79. Chaney E. L. e. a. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 4413.
80. Collins P. M. e. a. Chem. Phys. Lett., 1970, v. 4, p. 646.
81. Harrison A. G. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1043.
82. Matthews C. S., Warneck P. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 854.
83. Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L. Advances At. Mol. Phys., 1969, v. 5, p. 1.
84. Краснов и др. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. Л., «Химия», 1968.
85. Murad E., Maier W. B. Chem. Phys. Lett., 1970, v. 7, p. 624.
86. Maier W. B. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2699.
87. Saporoschenko M. Phys. Rev., 1965, v. 139A, p. 349.
88. Woo-Shien-Bian. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 1261.
89. Shanin M. M. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1798.
90. Cermak V., Herman Z. Coll. Czech. Chem. Commun., 1965, v. 30, p. 1343.
91. Cress M. C., Becker P. M., Lampe F. W. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2212.
92. Asundi R. K., Schulz G. J. Bull. Amer. Phys. Soc., 1966, v. 11, p. 506.
93. Asundi R. K., Schulz G. J., Chantry P. J. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 1584.
94. Ryan K. R. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 570.
95. Mayer W. B., Holland R. F. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 2997.
96. Saporoschenko M. Phys. Rev., 1965, v. 139A, p. 349.
97. Saporoschenko M. Bull. Amer. Phys. Soc., 1966, v. 11, p. 499.
98. Bridglia D. Bull. Amer. Phys. Soc., 1966, v. 11, p. 500.
99. Curran R. K. J. Chem. Phys., 1963, v. 38, p. 2974.
100. Phelps A. V., Pack J. L. Phys. Rev. Lett., 1961, v. 6, p. 111.
101. Beaty E. C., Branscomb L. M., Patterson P. L. Bull. Amer. Phys. Soc., 1962, v. 7, p. 131.
102. Voshall R. E., Pack J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1990.
103. Kovar F. R., Beaty E. C., Varney R. N. Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 1490.
104. Mitchell J. H., Ridler K. E. W. Proc. Roy. Soc., 1934, v. A146, p. 911.
105. Varney R. N. Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 708.
106. Huang J. T. J., Schwartz M. E., Pfeiffer G. V. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 755.
107. Clementi E., Popkie H. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 1077.
108. Arnold R. e. a. J. Atmos. and Terr. Phys., 1971, v. 33, p. 1169.
109. Fehsenfeld F. C., Mosesman M., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2115.
110. Howard J. C. e. a. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3491.
111. Schwartz M. E., Schaad L. J. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 5325.
112. DeVriens C. P., Oskam H. J. Phys. Lett., 1969, v. 29A, p. 299.
113. McKnight L. G., Sawina J. M. J. Chem. Phys., 1973, v. 57, p. 5156

ПОДВИЖНОСТЬ И ДИФФУЗИЯ ИОНОВ В ГАЗЕ

§ 5.1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ

Коэффициент диффузии и подвижность ионов являются важными параметрами, характеризующими движение ионов в газе. Поскольку коэффициент диффузии и подвижность определяются столкновениями иона с частицами газа, то их величина, зависимость от температуры газа, а также зависимость подвижности от напряженности электрического поля дают возможность исследовать характер элементарного акта столкновения иона с частицей газа и сечение такого процесса.

Подвижность ионов в газе K вводится на основе соотношения

$$K = \omega/F, \quad (5.1)$$

где F — напряженность электрического поля; ω — дрейфовая скорость ионов (средняя скорость направленного движения). Как характеристику направленного движения ионов подвижность удобно использовать вместо дрейфовой скорости при малых напряженностях поля, когда она не зависит от величины электрического поля.

Подвижность ионов в газах изучается в течение нескольких десятков лет*. Наиболее полно исследован случай малой напряженности внешнего электрического поля [1—6], когда скорость, приобретаемая ионом на длине свободного пробега под действием электрического поля, намного меньше его средней скорости. В этом случае подвижность иона K связана с коэффициентом диффузии D соотношением Эйнштейна [7]

$$K = eD/T \quad (5.2)$$

(e — заряд иона, T — температура газа), так что измерение подвижности позволяет определить и коэффициент диффузии ионов в газе. Подвижность ионов при малых напряженностях поля может быть найдена с хорошей точностью. Это позволяет данные о подвижности ионов при малых напряженностях поля положить в основу измерения других величин. Так, в работе

* Большая информация о подвижности ионов собрана в книге E. W. McDaniel, E. A. Mason. The mobility and diffusion of ions in gases. N. Y. — Lond. — Sydney, John Wiley, 1973.

Мак-Даниеля и Мартина [8] предлагается использовать дрейф ионов калия в азоте для калибровки датчиков давления. Величина подвижности ионов калия в азоте ($2,54 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$) может быть измерена с точностью до 0,5%.

Представляет самостоятельный интерес случай средних и высоких напряженностей электрического поля, который реализуется в газовом разряде и электрическом генераторе. Например, именно измерение подвижности при высоких полях [9] впервые дало возможность корректно установить зависимость сечения резонансной перезарядки от скорости и определить величину этого сечения при малых скоростях столкновения для ряда инертных газов.

Подвижность ионов в газах была рассмотрена в ряде обзоров и монографий [1—6, 10—14]. В основу настоящей главы положен материал предыдущих обзоров автора [13, 14] на данную тему.

При рассмотрении подвижности ионов будем считать, что плотность ионов в газе значительно меньше плотности частиц газа N . Тогда присутствие ионов в газе не нарушит максвелловского распределения нейтральных частиц газа по скоростям, и столкновением ионов друг с другом при написании кинетического уравнения можно пренебречь. Если ограничиться упругим столкновением ионов с частицами газа, то функция распределения ионов $f(\mathbf{v})$ в газе в постоянном электрическом поле напряженностью F будет описываться кинетическим уравнением [15, 16]*

$$\frac{eF}{m_i} \cdot \frac{\partial f(\mathbf{v})}{\partial v} = N \int [f(\mathbf{v}') \varphi(v'_1) - f(\mathbf{v}) \varphi(v_1)] g |a(\chi, g)|^2 d \cos \chi d\Phi dv_1. \quad (5.3)$$

Здесь $\varphi(v) = (m/2\pi T)^{3/2} \exp(-mv^2/2T)$ — максвелловская функция распределения для частиц газа; T — температура газа; N — плотность газа; m_i, m — массы иона и частицы газа; \mathbf{v}, \mathbf{v}_1 — скорости иона и частицы газа до столкновения; $\mathbf{v}', \mathbf{v}'_1$ — их скорости после столкновения, в результате которого происходит рассеяние, характеризующееся углами рассеяния χ, Φ в системе центра инерции; $a(\chi, g)$ — амплитуда рассеяния; $g = |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|$ — относительная скорость столкновения атома и иона. Функции распределения ионов и частиц газа нормированы на единицу: $\int f d\mathbf{v} = 1$.

Используя кинетическое уравнение для функции распределения ионов (5.3), получим интегральное соотношение для функции распределения, которое удобно использовать для приближенного вычисления дрейфовой скорости иона. Для этого умно-

* Заметим, что напряженность электрического поля F входит в кинетическое уравнение для ионов в виде отношений F/N (N — плотность частиц газа). Поэтому функции распределения ионов и средние характеристики этого распределения, такие, как дрейфовая скорость, средняя энергия ионов, зависят от напряженности электрического поля через отношение F/N .

жим уравнение (5.3) слева на $m_i v_x$ (ось x направлена вдоль поля) и проинтегрируем результат в пространстве скоростей. Принимая во внимание

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\Phi (\mathbf{v} - \mathbf{v}')_x = \frac{m}{2\pi(m+m_i)} \int_0^{2\pi} (\mathbf{g} - \mathbf{g}')_x d\Phi = \frac{mg_x}{m+m_i} (1 - \cos \chi),$$

где \mathbf{g}' — относительная скорость после столкновения, получим соотношение [15]

$$\frac{eF}{\mu N} = \int f(\mathbf{v}) \varphi(v_1) g g_x \sigma^*(g) dv dv_1, \quad (5.4)$$

где $\mu = mm_i/(m+m_i)$ — приведенная масса; $\sigma^*(g) = \int (1 - \cos \chi) d\sigma = \int (1 - \cos \chi) |a(\chi, g)|^2 d \cos \chi d\Phi$ — диффузионное сечение рассеяния иона на частице газа.

Рассмотрим подвижность ионов при малой напряженности поля, когда дрейфовая скорость ионов намного меньше характерной тепловой скорости ионов или частиц газа. При приближенном вычислении подвижности будем считать, что включение электрического поля смещает распределение ионов по скоростям в направлении поля на величину \mathbf{w} — дрейфовую скорость ионов. Поэтому функция распределения ионов в слабом поле приобретает вид $f(\mathbf{v}) = \varphi_i(\mathbf{v} - \mathbf{w})$, где $\varphi_i(v)$ — максвелловская функция распределения ионов по скоростям. Подставляя это выражение в соотношение (5.4) и учитывая, что при малых напряженностях электрического поля $f(\mathbf{v}) = \varphi_i(v) (1 + m_i \mathbf{v} \mathbf{w} / T)$, получаем

$$\omega = \frac{eFT}{\mu^2 \langle v g_x^2 \rangle}. \quad (5.5)$$

Здесь $\nu = Ng\sigma^*(g)$ — частота соударения ионов с частицами газа; угловые скобки отвечают усреднению по максвелловскому распределению сталкивающихся ионов и частиц газа.

При малых напряженностях электрического поля функция распределения ионов по скоростям может быть представлена в виде разложения

$$f(\mathbf{v}) = \varphi(v) [1 + v_x h(v)]. \quad (5.6)$$

Приближенное выражение (5.5) для дрейфовой скорости иона получено в предположении $h(v) = \text{const}$, что соответствует первому приближению Чепмена — Энского [17]. Приближение Чепмена — Энского [17] связано с разложением функции $h(v)$ по подходящим полиномам Солина и позволяет представить подвижность иона в виде разложения по малому численному параметру. Первое приближение Чепмена — Энского, согласно формуле (5.5), дает для подвижности ионов

$$K_1 = \frac{3\pi^{1/2} e}{8N(2T\mu)^{1/2} \bar{\sigma}}, \quad \omega_1 = K_1 F, \quad (5.7)$$

где

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} \sigma^*(x) \exp(-x) x^2 dx; \quad x = \mu v^2 / 2T; \quad (5.7a)$$

v — относительная скорость столкновения иона с частицей газа.

Обычно подвижность относят к плотности частиц $N := 2,69 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, которая соответствует давлению 1 атм при температуре газа 0°C . Если в формуле (5.7) температуру T измерять в градусах Кельвина, приведенную массу μ — в единицах протонных масс, а среднее сечение $\bar{\sigma}$ — в единицах πa_0^2 ($0,88 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$), формула (5.7) примет вид [5]

$$K_I = 2,1 \cdot 10^4 \bar{\sigma} (\mu T)^{1/2} \text{ см}^2 / (\text{в} \cdot \text{сек}). \quad (5.76)$$

Второе приближение метода Чепмена — Энского дает [18]

$$\omega = \omega_1 (1 + \Delta),$$

$$\Delta = \frac{(2/5) (md \ln \Omega / dT)^2}{m^2 + 3m_i^2 + 2mm_i \bar{\sigma}^{(2)} / \bar{\sigma}}, \quad \text{где } \Omega = \sqrt{2T/m_i} \bar{\sigma},$$

$$\bar{\sigma}^{(2)} = \int (1 - \cos^2 \chi) d\sigma. \quad (5.8)$$

Приближение Чепмена — Энского позволяет установить изотопный закон для подвижности ионов в газе. Именно, если столкновение иона с частицей газа сопровождается только упругим рассеянием, то дифференциальное сечение соударения и усредненные сечения зависят только от относительной энергии соударения. Поэтому если ион заменить его изотопом, то при одинаковой температуре газа входящие в формулы (5.7), (5.8) сечения соударения не изменятся. Отсюда на основании формул (5.7), (5.8) следует, что подвижность ионов-изотопов в газе в пределе малых напряженностей поля обратно пропорциональна корню из приведенной массы иона и частицы газа. Тот же закон можно получить, заменив частицы газа их изотопами.

Этот изотопный закон подтверждается экспериментальными результатами. Так, согласно измерениям Ориента, подвижность протонов в гелии при малой напряженности поля и комнатной температуре равна [217] $31,8 \pm 0,3 \text{ см}^2 / (\text{в} \cdot \text{сек})$, а подвижность дейтонов в гелии при тех же условиях равна [218] $24,9 \pm \pm 0,3 \text{ см}^2 / (\text{в} \cdot \text{сек})$. Отношение этих величин лежит в пределах 1,25—1,30. Корень из отношения приведенных масс сталкивающихся иона и атома составляет 1,29, т. е. совпадает с результатом эксперимента. Подобное соответствие имеет место и для подвижности молекулярных ионов (см. рис. 5.10, 5.14).

Для выяснения точности результата, получаемого в приближении Чепмена — Энского, сравним формулы (5.5), (5.7) с точным результатом в тех случаях, когда возможно точное решение

задачи. Рассмотрим сначала предельные случаи, для которых можно получить точный результат.

Если масса иона значительно превышает массу частиц газа, задача вычисления подвижности упрощается ввиду малой ширины функции распределения ионов по скоростям. Эта ширина определяется либо средней тепловой скоростью ионов, либо средним изменением скорости иона за одно столкновение с молекулой. Первая величина мала по сравнению с тепловой скоростью молекул, вторая имеет порядок mg/m_i , где g — относительная скорость столкновения. Таким образом, ширина функции распределения ионов по скоростям намного меньше средней относительной скорости столкновения иона и молекулы. Это позволяет определить дрейфовую скорость тяжелого иона в газе легких молекул, не решая кинетического уравнения для функции распределения ионов.

Воспользуемся соотношением (5.4) и учтем малую ширину функции распределения ионов по скоростям. Когда дрейфовая скорость иона значительно больше тепловой скорости ионов, то, сделав в соотношении (5.4) замену $f(\mathbf{v}) = \delta(\mathbf{v} - \mathbf{w})$ ($\mathbf{w} = \int \mathbf{v} f(\mathbf{v}) d\mathbf{v}$ — направленная по полю дрейфовая скорость иона), найдем [19]

$$eF/mN = (m/2\pi T)^{3/2} \int \exp(-mv_1^2/2T) g g_x \sigma^*(g) dv_1, \quad (5.9)$$

где $\mathbf{g} = \mathbf{w} - \mathbf{v}_1$. Проинтегрировав соотношение (5.9) по углам, перепишем его в другом виде:

$$\begin{aligned} \frac{eF}{mN} &= \frac{\exp\left(-\frac{m\omega^2}{2T}\right)}{\omega^2} (2T/\pi m)^{1/2} \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mg^2}{2T}\right) g^2 \sigma^*(g) dg \times \\ &\times \left[\frac{m\omega g}{T} \operatorname{ch} \frac{m\omega g}{T} - \operatorname{sh} \frac{m\omega g}{T} \right]. \end{aligned} \quad (5.9a)$$

Если дрейфовая скорость иона намного меньше тепловой скорости молекул газа, разложим выражение (5.9a) по степеням $m\omega g/T$. Получим результат (5.7) [15]:

$$\omega = \left(\frac{2T}{m}\right)^{1/2} \frac{3\sqrt{\pi} eF}{8mN \int_0^\infty \exp\left(-\frac{mg^2}{2T}\right) g^5 \sigma^*(g) dg}. \quad (5.9б)$$

Хотя при выводе соотношений (5.9) и (5.9a) полагалось, что дрейфовая скорость иона значительно больше его средней тепловой скорости, они справедливы при любой дрейфовой скорости иона. Это можно объяснить так. Формула (5.9a) получена в предположении, что дрейфовая скорость ω намного больше тепловой скорости ионов ($\omega \gg \sqrt{T/m_i}$), а формула (5.9б) — в пред-

положении $\omega \ll \sqrt{T/m}$. Так как $m_i \gg m$, имеется область дрейфовых скоростей, в которой обе формулы справедливы. Поскольку в ней дрейфовая скорость пропорциональна напряженности электрического поля, аналитический вид формулы (5.9а) при таких скоростях совпадает с видом формулы (5.9б). Поэтому формулы (5.9) и (5.9а) дают правильное соотношение между напряженностью электрического поля и дрейфовой скоростью иона при любых значениях последней. Таким образом, соотношения (5.9) и (5.9а) однозначно определяют зависимость дрейфовой скорости тяжелого иона в газе легких молекул от напряженности электрического поля при учете упругого рассеяния ионов на частицах газа.

При большой величине дрейфовой скорости относительная скорость столкновения иона с атомом $g \approx \omega$. Подставляя в соотношение (5.9) $g = \omega$ или делая подстановку в соотношении (5.9а) $g = \omega + x$ и учитывая, что $x \ll \omega$, находим связь между дрейфовой скоростью и напряженностью поля:

$$eF/mN = \omega^2 \sigma^*(\omega). \quad (5.10)$$

Последний результат можно получить более простым способом, исходя из того, что импульс тяжелой частицы мало меняется при столкновении с частицами газа. Действительно, в этом случае уравнение движения иона имеет вид

$$dP_x/dt = eF - \int \Delta P_x N \omega d\sigma = eF - mN\omega^2 \sigma^*(\omega) = 0,$$

откуда непосредственно следует приведенное соотношение. Здесь $\Delta P = m\omega(1 - \cos \chi)$ — изменение импульса иона при столкновении с легкой частицей, когда скорость иона ω , мало меняющаяся при столкновении, определяет относительную скорость столкновения.

Рассмотрим другой предельно противоположный случай, когда масса иона значительно меньше массы частицы газа $m_i \ll m$. Задача определения функции распределения заряженных частиц в данном случае была решена в работах [20—24] при исследовании движения электронов в газе во внешнем поле. Полученная в указанных работах информация будет использована нами лишь частично. В рассматриваемом случае при соударении иона с атомом газа при сильном изменении направления импульса его величина меняется слабо, ибо обмен энергией при соударении частиц составляет примерно $(m_i/m)^{1/2}$ от ее величины в системе центра инерций.

Поэтому даже при больших напряженностях электрического поля функция распределения близка к сферически симметричной. Представим ее в виде разложения по сферическим гармоникам, ограничившись первыми двумя членами разложения:

$$f(\mathbf{v}) = f_0(v) + v_x f_1(v). \quad (5.11)$$

Выражение (5.11) совпадает с разложением (5.6), но, в отличие от него, справедливо для любых напряженностей поля.

Подставим разложение (5.11) в кинетическое уравнение (5.3). Интеграл столкновений линеен относительно функции распределения $J_{ст}(f) = J_{ст}(f_0) + J_{ст}(v_x f_1)$. Интеграл столкновений от несимметричной части функции распределения равен

$$\begin{aligned} J_{ст}(v_x f_1) &\equiv N \int [\varphi(v'_1) v'_x f_1(v) - \varphi(v_1) v_x f_1(v)] d\sigma dv_1 = \\ &= -N \int \varphi(v_1) dv_1 \int (v_x - v'_x) d\sigma f_1(v) = -\nu v_x f_1(v). \end{aligned}$$

При получении этой формулы мы воспользовались тем, что абсолютное значение скорости иона не изменяется при соударении $v' = v$, а также соотношениями, использованными при выводе формулы (5.4). Здесь ν — частота соударения иона с частицами газа: $\nu = N\nu\sigma^*(v)$, где σ^* — диффузионное сечение рассеяния иона на частице газа.

Умножим кинетическое уравнение (5.3) для функции распределения ионов, в котором использовано разложение (5.11), на $\cos\theta$ и проинтегрируем по $d\cos\theta$ (θ — угол между векторами \mathbf{v} и \mathbf{F}). Интеграл столкновений от сферически симметричной части функции распределения не зависит от углов. Учитывая это, получаем из кинетического уравнения одно из соотношений, связывающих функции f_0 и f_1 :

$$\frac{eF}{m_i} \cdot \frac{df_0}{dv} = -\nu v f_1. \quad (5.12)$$

Дрейфовая скорость иона, согласно виду функции распределения (5.11), равна $\omega = \int v_x f_1(v) dv = \frac{1}{3} \int v^2 f_1(v) dv$. Используя соотношение (5.12) и вычисляя интеграл по частям, получаем [25]

$$\omega = \frac{eF}{3m} \left\langle \frac{1}{v^2} \frac{d}{dv} \left(\frac{v^3}{v} \right) \right\rangle. \quad (5.13)$$

Здесь угловые скобки означают усреднение по функции распределения ионов, зависящей от скоростей. Заметим, что соотношение (5.13), в отличие от формулы (5.5), справедливо при любых напряженностях электрического поля.

Сравним значения подвижности ионов в газе при малых напряженностях электрического поля, которые получены в приближении Чепмена—Энскога, с точными решениями, когда они возможны. В случае большой массы ионов дрейфовая скорость иона (5.6), полученная в первом приближении Чепмена—Энскога, совпадает с точным (5.9а) решением задачи. Отклонение от точного значения согласно формуле (5.8) оказывается в этом случае порядка $(m/m_i)^2$.

Если речь идет о подвижности ионов в собственном газе, когда $m_i = m$, то сечение резонансной перезарядки слабо зависит от скорости и значительно превышает сечение упругого рассея-

ния. Поэтому подвижность ионов в собственном газе определяется резонансной перезарядкой [26]. Угол рассеяния иона в системе центра инерций при резонансной перезарядке $\chi = \pi$, так что согласно формуле (5.8) поправка второго приближения Чепмена—Энскога к первому приближению равна $\Delta = 1/40$. Имеет место примерно такое же расхождение формулы (5.7) с результатом, полученным при точном решении кинетического уравнения [27, 28]. В табл. 5.1 приведено отношение функции $h(v)$ в формуле (5.6), полученной при точном решении задачи [28], к ее значению в первом приближении Чепмена—Энскога. Как видно, различие функций распределения может быть заметным, тогда как значения дрейфовых скоростей ионов, полученных приближенным способом и при точном решении задачи, оказываются близкими.

Таблица 5.1

Отношение несимметричной части функции распределения ионов, полученной при точном решении задачи (h), к ее значению в первом приближении Чепмена—Энскога ($h_{\text{Ч-Э}}$)

$v/\sqrt{\frac{2T}{m_i}}$	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0	2,2
$h/h_{\text{Ч-Э}}$	1,51	1,44	1,39	1,31	1,22	1,15	1,05	0,98	0,91	0,89	0,86

Когда масса иона значительно меньше массы атома газа, дрейфовая скорость иона определяется формулой (5.13). Если потенциал взаимодействия иона с частицей газа задать в виде $U = CR^{-n}$, то отношение точного значения дрейфовой скорости к полученному в первом приближении метода Чепмена—Энскога (5.5) окажется равным

$$\frac{w}{w_1} = \frac{16}{9\pi} \Gamma\left(3 - \frac{2}{n}\right) \Gamma\left(2 + \frac{2}{n}\right). \quad (5.14)$$

Поправка, связанная с учетом второго приближения Чепмена—Энскога (5.8), равна

$$\Delta = \frac{1}{10} \left(1 - \frac{4}{n}\right)^2.$$

Сравнение результата второго приближения в методе Чепмена—Энскога с точным результатом дано в табл. 5.2 (данные взяты из работы [15]).

До сих пор мы исследовали первый член разложения подвижности и дрейфовой скорости по степеням $eF/TN\sigma^*$. Подвижность при малых напряженностях поля с учетом первых двух членов разложения имеет вид [15, 18]

$$K = K_0 + K_2 F^2 + \dots$$

Сравнение результатов второго приближения в методе Чепмена—Энскога с точным результатом [15]

n	∞	12	6	4	2
Формула (5.14)	1,132	1,056	1,013	1	1,132
$1 + \Delta$	1,100	1,044	1,011	1	1,100

При большой напряженности электрического поля, когда

$$eF/TN\sigma^* \gg 1, \quad (5.15)$$

скорость дрейфа ионов оказывается намного больше тепловой скорости ионов и частиц газа, а относительная скорость столкновения иона и частицы газа совпадает со скоростью иона и соотношение (5.4) принимает вид

$$eF/\mu N = \int f(v) v v_x \sigma^*(v) dv.$$

Поскольку в рассматриваемом предельном случае единственным параметром с размерностью скорости, от которого зависит функция распределения, является дрейфовая скорость ω , из последнего соотношения следует $eF/\mu N \sim \omega^2 \sigma^*(\omega)$. Поэтому если закон зависимости сечения от скорости ($U = CR^{-n}$) есть $\sigma^*(v) \sim v^{-4/n}$, то

$$\omega \sim \left(\frac{eF}{\mu N} \right)^{\frac{n}{2(n-2)}}; \quad K \sim \frac{1}{F} \left(\frac{eF}{\mu N} \right)^{\frac{n}{2(n-2)}}. \quad (5.16)$$

Формула (5.16) дает качественную зависимость подвижности от напряженности поля в пределе большой напряженности поля. Более точные выражения для подвижности могут быть получены при решении кинетического уравнения при конкретном законе рассеяния иона на частицах газа, что было выполнено в работах [16, 19, 26—31].

§ 5.2. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ПОДВИЖНОСТИ ИОНОВ

Рассмотрим методы измерения подвижности и диффузии ионов в газе. Наиболее точный из старых методов измерения подвижности, который дал наибольшую информацию о подвижности ионов и используется в настоящее время, — метод Тиндаля [1, 33]. На рис. 5.1 приведена схема прибора, типичного для данного метода. В момент подачи первого импульса открываются сетки x_2 , x_3 и ионы проникают в дрейфовую область между сетками x_3 , x_4 . В момент передачи второго импульса открываются сетки x_4 , x_5 . Если время между двумя импульсами,

которое в условиях данного эксперимента можно изменять, совпадает с временем прохождения ионами области дрейфа, отмечается максимум тока, измеренного коллектором. Источником ионов в экспериментах по измерению подвижности ионов служат газовый разряд, ультрафиолетовое излучение или α -частицы, если измеряется подвижность ионов в собственном газе,

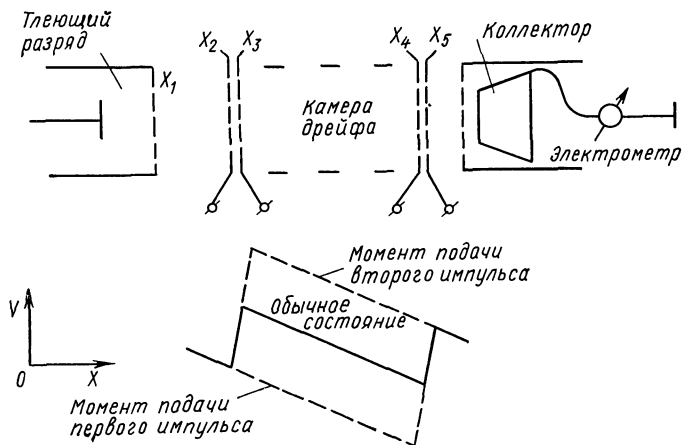


Рис. 5.1. Схема прибора Тиндаля для измерения подвижности ионов и распределение потенциала в нем.

или накаливаемая нить, на которую нанесена соответствующая соль, если измеряется подвижность ионов в чужом газе. Метод Тиндаля дает меньшую точность по сравнению с другими современными методами измерения подвижности ионов в газе. Тем не менее он является единственным применяемым в настоящее время методом, позволяющим измерять подвижность ионов в чужом газе, так как в нем используется непрерывно действующий источник.

Современное развитие импульсной техники позволяет непосредственно измерить подвижность ионов в собственном газе [34—37]. Метод состоит в измерении промежутка времени, после которого наблюдается уменьшение тока, возникающего в результате импульса ионизации вблизи катода. Цепь, в которой измеряется ток, содержит газ, а импульс ионизации, приводящий к образованию электронов и ионов вблизи катода, создается в результате облучения катода или с помощью тлеющего разряда. Время, через которое наблюдается уменьшение тока в цепи, определяется временем прохождения ионами области дрейфа. Если вблизи катода образуются два сорта ионов, то это вызывает соответствующее уменьшение тока в цепи, причем точность метода достаточно высока, так что позволяет выделять

ионы разных типов, если их подвижности различаются не менее чем на 10%.

Импульсный метод обеспечивает более высокое разрешение по сравнению с методом Тиндала и позволяет проводить измерения при более высоких полях.

Дальнейшее усовершенствование методики измерения подвижности ионов состояло в подсоединении к камере дрейфа масс-спектрометра [34, 38—44], что позволило непосредственно устанавливать, какому сорту ионов соответствует измеренная подвижность.

Наиболее точный способ нахождения коэффициента диффузии ионов в собственном газе основан на изучении распада плазмы в случае, когда выполняются условия амбиполярной диффузии. Пусть в ограниченном объеме была создана слабоионизованная плазма, в которой присутствуют ионы одного сорта. Тогда потоки ионов j_+ и электронов j_- равны

$$\left. \begin{aligned} j_+ &= -D_+ \nabla N_+ + K_+ F N_+, \\ j_- &= -D_- \nabla N_- - K_- F N_-, \end{aligned} \right\} \quad (5.17)$$

где K_+ , K_- — подвижности ионов и электронов; D_+ , D_- — коэффициенты диффузии ионов и электронов; N_+ , N_- — их плотности. Напряженность электрического поля F , которая возникает в результате действия пространственного заряда, удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\operatorname{div} F = 4\pi e (N_+ - N_-). \quad (5.17a)$$

Когда наблюдается амбиполярная диффузия, напряженность этого поля достаточно велика, так что плотности и потоки ионов и электронов близки друг к другу. Если считать, что температура ионов и электронов T совпадает с температурой газа, и воспользоваться соотношением Эйнштейна (5.2), то получим для потока частиц ($j = j_- \approx j_+$, $N = N_- \approx N_+$):

$$j = - \frac{D_- K_+ \nabla N_- + D_+ K_- \nabla N_+}{K_- + K_+} \approx -2D_+ \nabla N. \quad (5.18)$$

Результат (5.18) справедлив, если выполняется условие $|N_+ - N_-| \ll N$. Из уравнения (5.17a) следует $|N_+ - N_-| \sim F/(4\pi Le)$, а из уравнения (5.17) следует $F \sim T/(eL)$, т. е. амбиполярная диффузия имеет место при

$$L \gg r_D = \sqrt{T/8\pi N e^2},$$

где L — характерные размеры плазмы и r_D — радиус Дебая — Гюккеля.

Экспериментальный метод нахождения коэффициента диффузии, основанный на амбиполярной диффузии, связан с измерением зависимости от времени плотности электронов плазмы, распадающейся после прекращения разряда [45—47]. Слабо-

ионизованная плазма помещается в резонатор. Измеряется изменение резонансной частоты резонатора, обусловленное присутствием в нем плазмы и пропорциональное плотности свободных электронов. Высокая точность измерения сдвига частоты позволяет определить относительную плотность электронов, пока она изменяется на несколько порядков. Полученный результат сравнивают с решением уравнения диффузии

$$\partial N_{-} / \partial t = -2D_{+} \Delta N_{-}, \quad (5.19)$$

которое решают при граничных условиях, соответствующих используемому резонатору. В результате такого сравнения определяют коэффициент диффузии ионов в газе.

Описанный метод, основанный на исследовании распада слабоионизованной плазмы, обеспечивает наиболее высокую точность измерения, ибо сдвиг резонансной частоты может быть точно определен в процессе изменения плотности электронов на несколько порядков. Однако этот метод годится лишь в том случае, когда в разряде преобладают ионы одного сорта. Другой недостаток данного метода в том, что он позволяет определить подвижность иона лишь при предельно малых напряженностях электрического поля.

Рассматриваемый метод был использован для измерения диффузии ионов инертного газа в собственном газе. В инертном газе образуются как атомные ионы типа X^{+} , так и молекулярные ионы типа X_{2}^{+} , причем молекулярные ионы образуются в результате тройных столкновений атомных ионов с атомами газа, так что соотношение между числом атомных и молекулярных ионов зависит от плотности газа. Поэтому, меняя плотность инертного газа, можно создать условия, когда в разряде преимущественно образуются атомные или молекулярные ионы, и измерять коэффициент диффузии, соответствующий данному сорту ионов.

§ 5.3. ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ В ЧУЖОМ ГАЗЕ

При движении ионов в чужом одноатомном газе функция распределения ионов обусловлена в основном упругими соударениями ионов с атомами. Если при этом основной вклад в сечение соударения вносят столкновения с такими предельными параметрами, при которых рассеяние связано с поляризационным взаимодействием иона и атома, то сечение рассеяния обратно пропорционально относительной скорости столкновения и не сильно отличается от сечения поляризационного захвата. Как следует из соотношения (5.4), если сечение упругого рассеяния обратно пропорционально скорости столкновения, то дрейфовая скорость и подвижность иона в газе равны:

$$\omega = eF/\mu\nu; \quad K = e/\mu\nu, \quad (5.20)$$

где $v = Ng\sigma^*(g) \neq \text{const}$ — частота столкновения иона с частицами газа. Отсюда следует, что при поляризационном взаимодействии иона с атомом подвижность иона не зависит ни от напряженности поля, ни от температуры.

Рассеяние иона на атоме при поляризационном законе взаимодействия между ними было рассмотрено во многих работах [3, 16, 18, 32, 48, 49, 116, 137], результаты которых мы далее приведем. Реальный потенциал взаимодействия иона с атомом при малых расстояниях между ними соответствует отталкиванию. Далее мы будем считать, что эти расстояния малы по сравнению с расстояниями между ядрами, при которых осуществляется поляризационный захват иона атомом. Другими словами, энергия диссоциации молекулярного иона, составленного из сталкивающихся иона и атома, велика по сравнению с энергией соударения. В этом случае рассеяние в основном определяется поляризационным взаимодействием иона с атомом, и для нахождения подвижности иона по формуле (5.20) нам необходимо определить диффузионное сечение рассеяния иона на атоме. Решением этой задачи мы далее займемся.

Диффузионное сечение рассеяния иона на атоме равно

$$\sigma^* = \int_0^\infty (1 - \cos \vartheta) 2\pi\rho d\rho,$$

где ρ — прицельный параметр соударения, а угол рассеяния в системе центра инерции равен [80]

$$\vartheta = \pi - 2 \int_{r_0}^\infty \frac{\rho dR/R^2}{\sqrt{1 + \beta e^2/2ER^4 - \rho^2/R^2}}$$

(здесь R — расстояние между ионом и атомом; β — поляризуемость атома; E — энергия в системе центра инерций, r_0 — наименьшее расстояние сближения ядер). Если $\rho \leq \rho_{\text{захв}}$, где $\rho_{\text{захв}} = (\beta e^2/E)^{1/4}$ — прицельный параметр соударения, при котором осуществляется захват, то $r_0 = 0$.

Введем новые переменные:

$$x = (\beta e^2/2E)^{1/4}; \quad y = \rho/\rho_{\text{захв}}.$$

В этих переменных диффузионное сечение рассеяния представится в виде

$$\sigma^* = \sigma_{\text{захв}} \left[\int_0^1 2y dy \left(1 + \cos \int_0^\infty 2\sqrt{2} \frac{y dx}{\sqrt{1 + x^4 - 2x^2 y^2}} \right) + \int_1^\infty 2y dy \left(1 + \cos \int_0^{x_0} \frac{2\sqrt{2} y dx}{\sqrt{1 + x^4 - 2x^2 y^2}} \right) \right],$$

где $\sigma_{\text{захв}} = \pi \rho_{\text{захв}}^2 = 2\pi (\beta e^2 / 2E)^{1/2}$ — сечение поляризационного захвата; $x_0^2 = y^2 - \sqrt{y^4 - 1}$. Запишем диффузионное сечение рассеяния иона на атоме в виде

$$\sigma^* = \sigma_{\text{захв}} (1 + J_1 + J_2)_y$$

где

$$J_1 = \int_0^1 2y dy \cos \int_0^1 4\sqrt{2} \frac{y dx}{\sqrt{1+x^4-2x^2y^2}}$$

и

$$J_2 = \int_1^\infty 2y dy \left(1 + \cos \int_0^{x_0} 2\sqrt{2} \frac{y dx}{\sqrt{1+x^4-2x^2y^2}} \right).$$

В первом интеграле мы воспользовались симметрией подынтегрального выражения относительно замены x на $1/x$. Во втором интеграле введем новые переменные: $t = x_0^2 \equiv y^2 - \sqrt{y^4 - 1}$ и $z = x / \sqrt{t}$, представив его в виде

$$J_2 = \int_0^1 dt \left(\frac{1}{t^2} - 1 \right) \cos^2 \sqrt{1+t^2} K(t),$$

где

$$K(t) = \int_0^1 \frac{dz}{\sqrt{(1-z^2)(1-z^2t^2)}} \text{ — эллиптический интеграл.}$$

Поскольку поляризационное взаимодействие быстро убывает с увеличением расстояния между ядрами, то диффузионное сечение рассеяния иона на атоме не сильно отличается от сечения поляризационного захвата $\sigma_{\text{захв}}$ иона атомом. Отсюда следует, что интегралы J_1 и J_2 малы по сравнению с единицей. Вычислим эти интегралы. Запишем J_1 в виде

$$J_1 = \int_0^1 2y dy \cos f(y),$$

где

$$f(y) = 4\sqrt{2} y \int_0^1 \frac{dx}{\sqrt{1+x^4-2x^2y^2}}; \quad f(y) \rightarrow 5,24y \text{ при } y \rightarrow 0$$

$$\text{и } f(y) \rightarrow \infty \text{ при } y \rightarrow 1.$$

В соответствии с этим косинус быстро осциллирует и данный интеграл можно разложить по частоте осцилляций, выполнив интегрирование по частям. Имеем

$$\begin{aligned}
 J_1 &= \int_0^1 2y dy \cos f \approx \int_0^1 \frac{2yd \sin f}{f'} = \frac{2y}{f'} \sin f \Big|_0^1 - 2 \int_0^1 \frac{d}{dy} \left(\frac{y}{f'} \right) \sin f dy = \\
 &= 2 \int_0^1 \frac{d \cos f}{f'} \frac{d}{dy} \left(\frac{y}{f'} \right) = 2 \frac{\cos f}{f'} \frac{d}{dy} \left(\frac{y}{f'} \right) \Big|_0^1 + \\
 &\quad + O \left(\frac{1}{f'^3} \right) \approx - \frac{2}{[f'(0)]^2} = -0,072,
 \end{aligned}$$

ибо $f'(1) = \infty$. Точное значение этого интеграла $J_1 = -0,101$.

Интеграл J_2 вычислим приближенно, считая, что основной вклад в него вносят малые $t \ll 1$. При малых t имеем

$$K(t) = \frac{\pi}{2} \left(1 + \frac{1}{4} t^2 + \frac{9}{64} t^4 \right),$$

так что

$$\cos \sqrt{1+t^2} K(t) = \sin \left[\frac{\pi}{2} - \sqrt{1+t^2} K(t) \right] = - \frac{3\pi}{8} t^2 \left(1 + \frac{3t^2}{16} \right).$$

Отсюда

$$J_2 = \int_0^1 \frac{dt}{t^2} (1-t^2) \frac{9\pi^2 t^4}{64} \left(1 + \frac{3}{8} t^2 \right) = \frac{15\pi^2}{512} = 0,29.$$

Поскольку $x^2 \geq \sin x$, то это завышенное значение интеграла. Его точное значение равно $J_2 = 0,207$. На основе приведенных точных значений интегралов J_1, J_2 получаем окончательно для диффузионного сечения рассеяния [3, 16, 18, 32, 116, 137]:

$$\sigma^* = 1,105 \sigma_{\text{завх}} = 2,21 \pi \sqrt{\beta^2 / \mu v^2}. \quad (5.21)$$

Это приводит к следующему выражению для подвижности иона в чужом газе, если рассеяние иона при соударении с частицами газа обусловлено поляризационным взаимодействием между ними:

$$K = 36 / \sqrt{\beta \mu} \text{ см}^2 / (\text{в} \cdot \text{сек}). \quad (5.22)$$

Здесь μ — приведенная масса иона и частицы газа, выраженная в единицах протонных масс, а β — поляризуемость частицы газа, выраженная в атомных единицах*.

В табл. 5.3 сравниваются экспериментально измеренные значения подвижности газов при комнатной температуре с рассчитанными по формуле (5.22). Экспериментальные значения по-

* Заметим, что для многозарядного иона подвижность иона при поляризационном взаимодействии его с атомом не зависит от величины заряда. В этом случае, с одной стороны, сечение рассеяния его на атоме увеличивается пропорционально его заряду, но, с другой стороны, в такое же число раз увеличивается сила, действующая на ион со стороны внешнего поля. Оба эффекта взаимно компенсируются.

Таблица 5.3

Отношение экспериментально измеренной подвижности при комнатной температуре к подсчитанной по формуле (5.22)

Ион	He	Ne	Ar	Kr	Xe	H ₂	N ₂	CO
Li ⁺	1,27	1,17	1,06	1,07	1,06	1,02	0,89	0,58
Na ⁺	1,38	1,24	1,07	1,06	1,09	1,13	0,97	0,82
K ⁺	1,35	1,28	1,08	1,10	1,07	1,14	0,98	0,89
Rb ⁺	1,29	1,26	1,08	1,08	1,07	1,14	0,99	0,90
Cs ⁺	1,19	1,18	1,07	1,08	1,07	1,15	0,99	0,90
NO ⁺	1,12	—	1,25	—	—	1,36	1,12	—
O ₃ ⁻	0,75	0,88	0,89	0,88	0,76	0,91	0,90	—

движности для ионов щелочных металлов взяты из работ [1, 50, 51], для NO⁺ — из работы [52], а для отрицательного иона кислорода — из работы [53]. В табл. 5.4 экспериментально измеренные значения подвижности молекулярных ионов инертных газов в собственном газе сравниваются с полученными на основании формулы (5.22). Теоретические значения подвижности указаны в скобках.

На рис. 5.2 приведено отношение подвижностей ионов щелочных металлов в инертных газах, измеренных в работах [55—88], к подсчитанным по формуле (5.22). Как следует из данных табл. 5.3, 5.4 и рис. 5.2, представление о поляризационном законе взаимодействия иона с атомом приводит к приемлемым значениям подвижности иона при тепловых энергиях*.

Потенциал взаимодействия иона с атомом в области расстояний, которая ответственна за рассеяние иона на атоме при тепловых энергиях соударения, является суммой дальнего действующего поляризационного потенциала и короткодействующего потенциала обменного взаимодействия. Обменное взаимодействие иона с атомом обусловлено обменом валентными элект-

* Оценки [3, 54] показывают, что отличие дальнего действующего потенциала взаимодействия от поляризационного практически не влияет на величину подвижности ионов при тепловых энергиях.

тронами. В случае взаимодействия иона щелочного металла с атомом инертного газа, когда взаимодействующие частицы обладают замкнутыми электронными оболочками, обмен валентными электронами приводит к отталкиванию.

Информация о потенциале взаимодействия иона с атомом может быть получена из температурной зависимости подвижно-

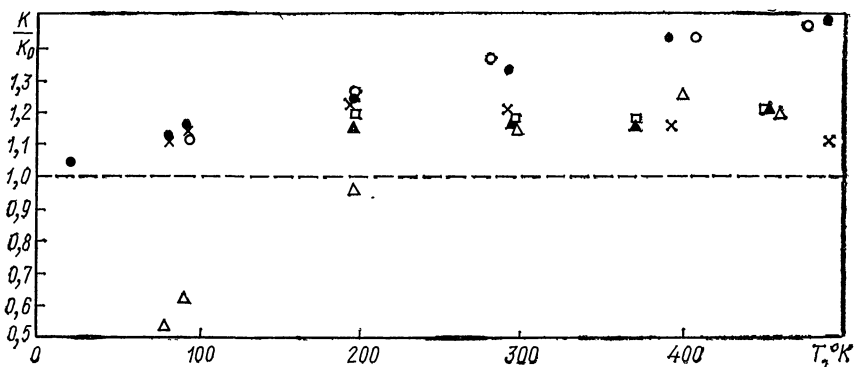


Рис. 5.2. Зависимость от температуры отношения экспериментального значения подвижности ионов к вычисленной по формуле (5.22):

× — Cs⁺—He; ● — Li⁺—He; ○ — Na⁺—He; △ — K⁺—Ar; ▲ — Rb⁺—Kr; □ — Cs⁺—Xe.

сти ионов в газе при малых полях или же из зависимости подвижности ионов от напряженности электрического поля при постоянной температуре. Если в рассматриваемой области расстояний потенциал взаимодействия иона с атомом аппроксимировать зависимостью $U(R) = CR^{-n}$, то температурная зависимость подвижности ионов при малых полях, согласно формуле (5.7), примет вид $K \sim T^{(4-n)/2n}$. При больших напряженностях электрического поля F и постоянной температуре зависимость подвижности от напряженности поля дается $K \sim F^{(4-n)/2(n-2)}$. Некоторое представление об эффективном потенциале взаимодействия иона с атомом можно получить из рис. 5.2. Видно, что при таком грубом представлении о потенциале имеем $n < 4$, т. е. эффективный потенциал взаимодействия иона с атомом в области расстояний, где он порядка тепловой энергии, возрастает с уменьшением расстояния между ядрами слабее, чем поляризационный.

Следует заметить, что температурная зависимость подвижности от напряженности поля дает информацию о разных частях потенциала взаимодействия. Именно, подвижность при высоких напряженностях поля соответствует более высоким значениям энергии и определяется отталкивательной частью потенциала взаимодействия, связанной с короткодействующим обменным взаимодействием иона и атома. Например, согласно измере-

Подвижность молекулярных ионов инертных газов

He_2^+ (18,7)*	He_3^+ (17,6)	Ne_2^+ (5,9)
20,9 [1]* ² ; 16,2 [62, 64, 65] 20,3 [36] 16,7 [63, 67, 70] 19 [59] 20,3 [60] 20,3 [61] 19,6 [62], 16,4 [66, 52] 20,4 [70], 16,6 [68, 54] 16,0 [69] 15,9 [81] 16,3 [107]	19,8 [115], $T = 100^\circ \text{K}$ 18 [112], $T = 77^\circ \text{K}$ 19,2 [114], $T \approx 76^\circ \text{K}$	6,5 [36, 60, 65] 5,8 [55]* ³ 5,8 [59] 7,5 [60] 6,1 [71] 6,4 [72] 7,4 [73]

* Если первый из этих ионов — He^{++} (см. § 5.5), то его подвижность, согласно

*² В этих работах ион He_2^+ неправильно классифицировали как He^+ , что показано

*³ Значения отнесены к плотности, соответствующей 0°C и 1 атм.

ниям [78] подвижности молекулярного иона гелия в гелии при высоких напряженностях электрического поля сечение рассеяния молекулярного иона гелия на атоме гелия не зависит от скорости соударения. Это сечение обусловлено короткодействующим обменным взаимодействием между сталкивающимся ионом и атомом. Измерения же подвижности молекулярного иона гелия при разных температурах газа [69—70] показали, что подвижность иона слабо растет с увеличением температуры в области комнатных температур. Это свидетельствует о том, что в области, где потенциал взаимодействия порядка тепловых энергий, поляризационное и обменное взаимодействия одного порядка. С увеличением энергии иона там, где она порядка глубины ямы, ион перестает «чувствовать» яму, что приводит к резкому уменьшению сечения столкновения. Далее, при более высоких энергиях иона рассеяние происходит на резко отталкивательной части потенциала и сечение рассеяния иона на атоме почти не зависит от относительной скорости соударения.

Таким образом, из экспериментальных данных по измерению величины подвижности ионов щелочных металлов в инертных газах, а также по закону зависимости подвижности от температуры газа и напряженности электрического поля можно установить некоторые свойства эффективного потенциала взаимодействия иона с атомом. Этот потенциал в области расстояний между ионом и атомом, где его величина ниже тепловых энергий, не сильно отличается от поляризационного, причем это отличие связано с короткодействующим обменным взаимодействием между ионом и атомом. При взаимодействии ионов

в собственном газе при комнатной температуре

$\text{Ar}_2^+(2,1)$	$\text{Ar}^{++}(2,4)$	$\text{Kr}_2^+(1,18)$	$\text{Xe}_2^+(0,74)$
1,8 [55, 76] 1,9 [59, 65, 74, 75] 1,83 [101]	2,65 [36] 2,7 [60] 2,6 [61, 76, 101]	1,1—1,2 [35] 1,2 [36]	0,67—0,77 [35] 0,79 [36]

формуле (5.22), равна 21,8, $\text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$.

в работе [58].

щелочных металлов и атомов инертных газов обменный потенциал приводит к отталкиванию. Используя экспериментальные данные о подвижности ионов в газе, можно вычислить величину обменного взаимодействия в указанной области расстояний. Так, в работе [18] потенциал взаимодействия иона с атомом при расстоянии R между ними представлен в виде

$$U(R) = \frac{D}{2} [(1 + \gamma)(r_m/R)^{12} - 4\gamma(r_m/R)^6 - 3(1 - \gamma)(r_m/R)^4], \quad (5.23a)$$

Здесь $3D(1 - \gamma)r_m^4$ — поляризуемость атома, а другие два соотношения для параметров потенциала для ряда взаимодействующих пар ионов и атомов были определены из сравнения экспериментально измеренной подвижности при разных температурах [1, 55—58] и рассчитанной с помощью этого потенциала. Результаты приведены в табл. 5.5. В таблице дается значение коэффициента при члене R^{-6} , $C = 2\gamma D r_m^6$, вычисленное Маргенау [54] квантовомеханическим способом (теоретическое значение), а также полученное из условия совпадения экспериментального и теоретического значений подвижности при разных температурах (эмпирическое значение). Расстояние r_0 определяется соотношением $U(r_0) = 0$.

Характер изменения подвижности с ростом температуры и зависимость подвижности от вида потенциала взаимодействия иона с атомом можно понять из рис. 5.3. На этом рисунке представлена температурная зависимость подвижности при разных видах потенциала, рассчитанная в работах [137, 221]. В пре-

Параметры, определяющие потенциал взаимодействия иона с атомом*

Система	γ	$\varepsilon, 10^{-2} \text{ эв}$	$r_m, \text{ \AA}$	$r_0, \text{ \AA}$	$C, \text{ \AA}^2$	
					Эмпирическое значение	Теоретическое значение
$\text{Li}^+ - \text{He}$	0,10	4,74	2,22	1,94	0,73	0,78
$\text{Na}^+ - \text{He}$	0,15	4,03	2,35	2,06	1,30	1,17
$\text{Cs}^+ - \text{He}$	0,42	1,40	3,36	2,96	10,9	7,03
$\text{K}^+ - \text{Ar}$	0,2	12,1	3,00	2,63	3,00	2,85
$\text{Rb}^+ - \text{Kr}$	0,2	11,9	3,34	2,93	3,72	3,72
$\text{Cs}^+ - \text{Xe}$	0,2	10,6	3,88	3,40	5,02	5,52
$\text{He}_2^+ - \text{He}$	0,25	9,9	1,93	1,70	1,66	2,29
$\text{Ne}_2^+ - \text{Ne}$	0,4	1,0	4,3	3,80	16	—

* Обработка результатов измерений зависимости подвижности от напряженности электрического поля для пары $\text{K}^+ - \text{Ar}$ привела к следующим параметрам потенциала взаимодействия $\gamma = 0$; $\varepsilon = 0,14 \text{ эв}$; $r_0 = 2,74 \text{ \AA}$.

деле малых температур, когда тепловая энергия сталкивающихся иона и атома мала по сравнению с энергией диссоци-

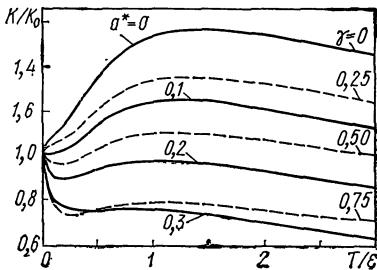


Рис. 5.3. Температурная зависимость для отношения подвижности ионов в атомном газе K к подвижности K_0 , отвечающей поляризионному закону взаимодействия [формула (5.22)] Сплошные кривые соответствуют потенциалу взаимодействия иона с атомом (5.23б), пунктирные кривые — потенциалу взаимодействия (5.23а).

ции D составленного из них молекулярного иона, подвижность ионов равна величине K_0 , определяемой по формуле (5.22). Закон изменения подвижности при увеличении температуры зависит не только от отношения температуры T к энергии связи D

сталкивающихся частиц, но и от формы потенциала. Результаты приведены для потенциала (5.23) и потенциала

$$U(R) = \frac{D}{2} \left\{ \left(\frac{r_m - a}{r - a} \right)^{12} - 3 \left(\frac{r_m - a}{r - a} \right)^4 \right\}. \quad (5.236)$$

В первом случае вид потенциала зависит от параметра γ , во втором случае — от параметра $a^* = a/r_m$. Как видно, для приведенных значений параметров потенциала подвижность иона не сильно отличается от значения, определяемого поляризационным взаимодействием [формула (5.22)]. Именно этим объясняется представленное в табл. 5.2 грубое согласие между измеренным значением подвижности ионов и вычисленным значением по формуле (5.22). Это еще раз убеждает нас в том, что для грубого определения подвижности ионов в газе разумно воспользоваться формулой (5.22), полученной при учете поляризационного взаимодействия иона с частицей газа.

Внимательное экспериментальное исследование зависимости подвижности ионов калия в атомных и молекулярных газах от давления газа обнаружило эту зависимость при постоянном отношении напряженности электрического поля к плотности газа. Эти измерения были выполнены в работе Элфорда [219] при давлении газа в районе 20 мм рт. ст. и при комнатной температуре, причем при этих условиях различие подвижностей ионов при постоянном отношении напряженности поля к давлению доходило до 3%.

Выясним причину данного явления. Как следует из вида кинетического уравнения (5.3) для функции распределения ионов, движущихся в газе в постоянном электрическом поле, при наличии парных соударений ионов с частицами газа функция распределения ионов и любая средняя характеристика ионов (в том числе и дрейфовая скорость) зависят от напряженности электрического поля через отношение F/N . Поэтому зависимость дрейфовой скорости иона от плотности газа при постоянном значении отношения F/N может быть обусловлена только тройными соударениями. Эти тройные соударения могут проявиться по-разному. Как один из эффектов такого рода мы рассмотрим далее изменение подвижности ионов из-за образования молекулярных ионов при тройных соударениях атомных ионов с частицами газа. Этот механизм был предложен в работе [220]. Другие способы влияния тройных соударений, такие, как изменение характера рассеяния иона из-за одновременных соударений с двумя частицами газа и образование связанного состояния частиц газа, кажутся менее существенными. В частности, энергия диссоциации молекулы, составленной из частиц рассматриваемых газов, как правило, значительно меньше энергии диссоциации молекулярных ионов.

Рассматриваемое явление состоит в следующем. Атомный ион, движущийся в газе в постоянном электрическом поле,

иногда образует связанное состояние с частицами газа и в эти промежутки времени движется с другой дрейфовой скоростью. Измеряемая дрейфовая скорость в этом случае равна

$$\omega = \omega_a(1 - W) + W\omega_m,$$

где ω_a и ω_m — дрейфовая скорость атомного и молекулярного иона соответственно; W — вероятность того, что ион является молекулярным. Считая $W \ll 1$, найдем, согласно законам статистической физики:

$$W \equiv N_m/N_a = N(2\pi\hbar^2/\mu T)^{3/2} (T/B) [1 - \exp(\hbar\omega/T)]^{-1} \exp(D/T),$$

где N_m , N_a — плотность молекулярных и атомных ионов, находящихся в термодинамическом равновесии; N — плотность газа; T — его температура; D — энергия диссоциации молекулярного иона; B — его вращательная постоянная; $\hbar\omega$ — расстояние между соседними колебательными уровнями молекулярного иона; μ — приведенная масса иона.

Из полученных формул находим для измеряемой подвижности иона

$$\begin{aligned} \mathcal{K} = \mathcal{K}_a + (\mathcal{K}_m - \mathcal{K}_a) N(2\pi\hbar^2/\mu T)^{3/2} \times \\ \times (T/B) [1 - \exp(-\hbar\omega/T)]^{-1} \exp(D/T), \end{aligned} \quad (5.24)$$

где \mathcal{K}_a , \mathcal{K}_m — подвижности атомного и молекулярного ионов соответственно. Оценим величину W для подвижности иона калия в аргоне при малой напряженности электрического поля в условиях эксперимента Элфорда [219]. Будем считать, что для молекулярного иона AgK^+ вращательная постоянная равна $B = 0,09 \text{ см}^{-1}$ и расстояние между колебательными уровнями равно 28 см^{-1} , а энергия диссоциации иона AgK^+ равна $0,12 \text{ эв}$. Эти величины получены из параметров потенциала [18], приведенного в табл. 5.5. Подставив их в формулу (5.24), получим, что при комнатной температуре и давлении 20 мм рт. ст. вероятность образования молекулярного иона AgK^+ составляет $1,5\%$. Если, согласно данным работы [79], принять энергию диссоциации молекулярного иона AgK^+ равной $0,14 \text{ эв}$, то вероятность его образования при указанных условиях составит 3% . Эти величины находятся в грубом согласии с экспериментальными данными Элфорда [219], согласно которым подвижность иона калия в аргоне при указанных условиях примерно на 3% отличается от его подвижности при малых давлениях.

Нашей следующей задачей при исследовании движения ионов в газе в постоянном электрическом поле является нахождение средней энергии ионов. При малой напряженности электрического поля средняя энергия ионов совпадает с тепловой энергией частиц газа, при больших напряженностях электрического поля средняя энергия ионов не зависит от температуры газа. Более полную информацию о средней энергии ионов мы

получим из кинетического уравнения (5.3) для функции распределения ионов по скоростям. Выведем из него интегральное соотношение для функции распределения ионов, которое и позволит определить нам среднюю энергию ионов. Для этого умножим кинетическое уравнение (5.3) на энергию иона $m_i v^2/2$ и проинтегрируем полученное соотношение по скоростям иона:

$$eFw = \int \frac{m_i}{2} (v^2 - v'^2) f(v) \varphi(v_1) N g d\sigma dv_1 dv_2. \quad (5.25)$$

В левой части мы взяли интеграл по частям и воспользовались определением дрейфовой скорости ионов, а в правой части во втором слагаемом мы переобозначили начальное и конечное состояния сталкивающихся иона и атома.

Скорость иона, выраженная через скорость центра инерций $v_{ц}$ сталкивающихся иона и атома и через их относительную скорость g , равна [80] $v = v_{ц} + mg/(m + m_i)$. Отсюда $v^2 - v'^2 = 2mv_{ц}(g - g')/(m + m_i)$. Величина $\int (g - g') d\sigma = g\sigma^*(g)$, где $\sigma^*(g)$ — диффузионное сечение рассеяния иона на частице газа [ср. с выводом формулы (5.4)]. Учитывая это, получим

$$eFw = \mu \int f(v) \varphi(v_1) v_{ц} g v(g) dv dv_1, \quad (5.26)$$

где $v(g) = Ng \sigma^*(g)$.

Соотношение (5.26) является уравнением баланса для энергии иона, движущегося в газе в постоянном электрическом поле. Левая часть соотношения (5.26) представляет собой энергию, которую ион в единицу времени получает от электрического поля, правая часть этого соотношения — энергию, которую ион в единицу времени передает частицам газа в результате соударения с ними.

При оценке средней энергии иона будем считать $v = \text{const}$. Тогда из формулы (5.26) с учетом выражения для дрейфовой скорости (5.20) следует

$$w^2 = \int f(v) \varphi(v_1) v_{ц} g dv dv_1 = \langle v_{ц} g \rangle,$$

где угловые скобки отвечают усреднению по функции распределения частиц по скоростям. Далее, $v_{ц} = (m_i v + m v_1)/(m_i + m)$, $g = v - v_1$, так что

$$\langle v_{ц} g \rangle = \frac{m_i}{m_i + m} \langle v^2 \rangle - \frac{m}{m_i + m} \langle v_1^2 \rangle + \frac{m - m_i}{m_i + m} \langle v \rangle \langle v_1 \rangle.$$

Поскольку средняя скорость частиц газа равна нулю $\langle v_1 \rangle = 0$ и средняя энергия частиц газа $m \langle v_1^2 \rangle / 2 = 3T/2$, то из данного соотношения получим для средней энергии иона

$$\bar{\epsilon}_i = m_i \langle v^2 \rangle / 2 = M w^2 / 2 + 3T/2, \quad (5.27)$$

где $M = m + m_i$ — полная масса иона и частицы газа.

Это соотношение для средней энергии иона является точным, если частота упругого соударения ионов с частицами газа не зависит от относительной скорости газа, и может рассматриваться как приближенное при наличии такой зависимости. Чтобы выяснить точность полученного соотношения, удобно проверить его при больших напряженностях электрического поля, когда средняя энергия иона значительно превышает тепловую энергию и ее отклонение от выражения, определяемого формулой (5.27), может быть максимальным. Если масса иона значительно превышает массу частицы газа, то средняя энергия иона при больших напряженностях поля равна $M\omega^2/2$, т. е. формула (5.27) оказывается правильной. При движении ионов в собственном газе, когда массы иона и атома одинаковы и подвижность связана с резонансной перезарядкой иона на атоме, сечение которой практически не зависит от скорости соударения, средняя энергия иона равна $\pi M\omega^2/8$. Отклонение от формулы (5.27) составляет примерно 25%. Когда масса иона значительно меньше массы частицы газа и сечение их столкновения не зависит от скорости, средняя энергия ионов равна $3\sqrt{2}M\omega^2/8$, что отличается от величины, даваемой формулой (5.27), приблизительно на 6%.

Рассмотрим еще один случай движения ионов в газе, рассчитанный Ванье [16]. Масса иона равна массе частицы газа, рассеяние при соударении иона и частицы газа изотропно, сечение столкновения не зависит от скорости. Тогда дрейфовая скорость иона равна [16]

$$\omega = 1,147\sqrt{a\lambda},$$

где $a = eF/m_i$; $\lambda = 1/N\sigma^*$; N — плотность частиц газа; σ^* — диффузионное сечение рассеяния иона на атоме. Величина среднего квадрата скорости, согласно расчету Ванье, равна $\langle v^2 \rangle = 2,353 a\lambda$, что дает для средней энергии иона величину $1,18m_i a\lambda$.

Согласно формуле (5.27), средняя энергия иона равна $1,32m_i a\lambda$, что не сильно отличается от точного результата.

Самостоятельную проблему представляет собой нахождение квадрата компоненты скорости и соответствующей энергии, отвечающей движению в заданном направлении. Мы представим результаты, полученные Ванье [16] для постоянной частоты соударения иона с частицей газа. В этом случае при больших напряженностях электрического поля имеем:

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{(m + m_i)^3}{m^2 m_i} a^2 \frac{m v_2 + 4m_i v_1}{(3m v_2 + 4m_i v_1) v_1^2},$$

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{(m + m_i)^3}{m m_i} a^2 \frac{v_2}{(3m v_2 + 4m_i v_1) v_1^2}.$$

Здесь v_x, v_z — компоненты скорости иона вдоль и перпендикулярно электрическому полю; угловые скобки означают усреднение по скоростям иона; частоты столкновения $\nu_{1,2}$ иона с атомами газа имеют вид $\nu_i = Nv \int (1 - \cos^2 \chi) d\sigma$, где N — плотность частиц газа; v — относительная скорость соударения иона и частицы газа; χ — угол рассеяния в системе центра инерций.

Как следует из приведенной формулы, отношение энергий ионов, сосредоточенных в движении вдоль электрического поля и перпендикулярно ему, в рассматриваемом случае равно

$$\langle v_x^2 \rangle / \langle v_z^2 \rangle = 1 + 4 \frac{m_i}{m} \cdot \frac{\nu_1}{\nu_2}.$$

В частности, в случае равных масс и изотропного характера рассеяния иона на частице газа это отношение равно 7. При таких же условиях и при не зависящем от скорости сечении соударения иона и атома это отношение, согласно расчету Ванье [16], равно 6,05.

§ 5.4. ПОДВИЖНОСТЬ ИОНОВ В СОБСТВЕННОМ ГАЗЕ

Подвижность в собственном газе, состоящем из атомов, существенно связана с резонансной перезарядкой иона на атоме. При тепловых энергиях сечение резонансной перезарядки значительно превышает сечение упругого рассеяния иона на атоме. Поэтому движение иона в собственном атомном газе имеет «эстафетный» характер [26]. Именно, сталкивающиеся ион и атом движутся по прямолинейным траекториям, но в результате резонансной перезарядки ионом становится другая частица, т. е. ион оказывается рассеянным.

Вычислим диффузионное сечение рассеяния ионов на атоме, через которое в первом приближении Чепмена — Энскога, согласно формуле (5.7), выражается подвижность иона. Вероятность резонансной перезарядки при столкновении иона с атомом с прицельным параметром ρ равна [82, 83] $\sin^2 \zeta(\rho)$, где

$$\zeta(\rho) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\epsilon_u - \epsilon_g)}{2\hbar} dt, \text{ а } \epsilon_u(R) - \epsilon_g(R) - \text{разность термов нечет-$$

ного и четного состояний квазимолекулы, составленной из иона и атома. Согласно определению диффузионного сечения,

$$\sigma^* = \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho [(1 - \cos \chi) \cos^2 \zeta + (1 - \cos \chi') \sin^2 \zeta],$$

где χ — угол рассеяния в системе центра инерций ядра, с которым первоначально был связан ион, и χ' — угол в системе центра инерций между направлением скорости этого ядра до столкновения и направлением скорости другого ядра после столкновения. Угол χ' характеризует рассеяние иона, если происходит

резонансная перезарядка. Так как $\chi + \chi' = \pi$ и по определению сечения резонансной перезарядки'

$$\sigma_{\text{рез}} = \int_0^{\infty} 2\pi r dr \sin^2 \xi,$$

то

$$\begin{aligned} \sigma^* &= \int_0^{\infty} 2\pi r dr [(1 - \cos \chi) \cos^2 \xi + (1 + \cos \chi) \sin^2 \xi] = \\ &= 2\sigma_{\text{рез}} + \int_0^{\infty} 2\pi r dr (1 - \cos \chi) \cos 2\xi. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Таким образом, если упругим рассеянием можно пренебречь по сравнению с резонансной перезарядкой или если упругое рассеяние связано с поляризационным захватом, то [84]

$$\sigma^* = 2\sigma_{\text{рез}}. \quad (5.29)$$

Второе слагаемое в формуле (5.28) определяется рассеянием на малые углы при прицельных параметрах столкновения, при которых резонансная перезарядка не происходит, и всегда меньше первого слагаемого. Даже в пределе малых скоростей столкновения, когда упругое рассеяние играет наибольшую роль, отвечающее рассеянию на малые углы второе слагаемое в формуле (5.28) равно $0,21\pi \sqrt{\beta e^2/\mu g^2}$ [см. формулу (5.21)].

Первое слагаемое в формуле (5.28) в данном случае отвечает поляризационному захвату иона атомом и равно $2\pi \sqrt{\beta e^2/\mu g^2}$, что на порядок больше второго слагаемого (здесь β — поляризуемость атома; μ — приведенная масса атома и иона; g — относительная скорость их столкновения).

При не очень малых скоростях соударения сечение резонансной перезарядки слабо зависит от скорости соударения. В этом случае сечение резонансной перезарядки значительно превышает сечение упругого соударения иона с атомом, и зависимость сечения резонансной перезарядки от относительной скорости соударения частиц имеет вид [85]

$$\sigma_{\text{рез}} = (\pi/2\gamma^2) \ln^2(\bar{v}/g), \quad (5.30)$$

где $\hbar^2\gamma^2/2m$ — энергия связи электрона, совершающего переход; \bar{v} — характерная скорость, причем $\ln(\hbar\bar{v}/e^2) \gg 1$.

Если упругое рассеяние, связанное с поляризационным взаимодействием иона и атома, влияет на процесс резонансной перезарядки иона на атоме, сечение резонансной перезарядки дается выражением [86]

$$\sigma_{\text{рез}} = \begin{cases} (\pi R_0^2/2) [1 + \beta e^2/R_0^4 \mu g^2], & g > v_1; \\ \pi \sqrt{\beta e^2/\mu g^2}, & g < v_1, \end{cases} \quad (5.31)$$

где скорость v_1 может быть найдена из соотношения

$$R_0(v_1) = (\beta e^2 / \mu v_1^2)^{1/4}, \quad (5.32)$$

и где $\pi R_0^2/2$ — сечение резонансной перезарядки иона на атоме, полученное без учета упругого рассеяния иона на атоме. Зависимость сечения $\pi R_0^2/2$ от скорости столкновения определяется формулой (5.30).

Вычислим подвижность ионов в собственном газе при малых напряжениях электрического поля. Воспользуемся первым приближением Чепмена — Энскога (5.7) в случае, когда упругое рассеяние не играет роли, так что диффузионное сечение рассеяния дается формулой (5.29), а зависимость сечения перезарядки от скорости соударения имеет вид (5.30). Учтем, что для тепловых скоростей соударения $\ln(\bar{v}/g) \gg 1$. Получим в первом приближении Чепмена — Энскога [87]:

$$K = \frac{0,331e}{N(m_i T)^{1/2} \sigma_{\text{рез}}(2, 24v_T)}. \quad (5.33)$$

Здесь $v_T = \sqrt{2T/m_i}$ и аргумент указывает, при какой скорости берется сечение резонансной перезарядки.

Для точного нахождения подвижности ионов в собственном газе необходимо решить кинетическое уравнение для функции распределения ионов по скоростям. Это удастся сделать в случае, когда упругим рассеянием ионов на атоме можно пренебречь. Тогда существенное упрощение кинетического уравнения обусловлено тем, что при столкновении иона со скоростью v и атома со скоростью v' в результате резонансной перезарядки образуются ион со скоростью v' и атом со скоростью v . Поэтому кинетическое уравнение для функции распределения ионов имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{eF}{m_i} \frac{\partial f}{\partial v} = N\varphi(v) \int f(v') \sigma_{\text{рез}}(|v - v'|) |v - v'| dv' - \\ - Nf(v) \int \varphi(v') |v - v'| \sigma_{\text{рез}}(|v - v'|) dv'. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Здесь N — плотность атомов; $\varphi(v)$ — максвелловская функция распределения атомов; $\sigma_{\text{рез}}$ — сечение резонансной перезарядки.

Численное решение кинетического уравнения (5.34) при малых напряжениях электрического поля с учетом логарифмической зависимости (5.30) сечения резонансной перезарядки от скорости столкновения приводит к следующему выражению для подвижности ионов в собственном газе [19]:

$$K = \frac{0,341e}{N(m_i T)^{1/2} \sigma_{\text{рез}}(2, 13v_T)} = \frac{1342 \text{ см}^2}{\sqrt{m_i T} \sigma_{\text{рез}} \text{ в сек}}, \quad (5.35)$$

где m_i выражено в единицах протонных масс, T — в градусах Кельвина, а сечение резонансной перезарядки $\sigma_{\text{рез}}$ — в 10^{-15} см^2 .

Хотя выражение (5.35) получено для высоких температур газа, когда упругим рассеянием можно пренебречь, оно неплохо работает и при низких температурах, когда рассеяние иона определяется поляризационным взаимодействием его с атомом. В этом предельном случае подвижность иона, согласно формуле (5.20), равна $K = e/\mu\nu$, где $\mu = m_i/2$ и частота столкновения иона с атомом с учетом (5.21) равна $\nu = 2,21\pi\sqrt{\beta e^2/\mu}$. На основании формулы (5.35) с учетом формулы (5.31) при $g < v_1$ для сечения резонансной перезарядки получим в рассматриваемом предельном случае для подвижности иона $K = 1,14e/\mu\nu$. Таким образом, подвижность ионов в собственном газе при малых полях может быть вычислена по формуле (5.35) с неплохой точностью.

Практический интерес представляют не очень низкие температуры, когда сечение резонансной перезарядки определяется формулой (5.31) при $g > v_1$. Это имеет место при энергиях соударения, значительно меньших тепловых энергий. Усредняя указанную форму по относительным скоростям соударения, согласно приближению Чепмена — Энского (5.7), находим $\frac{\bar{v}}{gR_0^2} = [2v_T^2 R_0^2 (1,75v_T)]^{-1}$. Подправляя первое приближение Чепмена — Энского (5.7) с учетом точного значения (5.35) для подвижности в отсутствие упругого рассеяния, получаем

$$K = \frac{0,217e}{N (m_i T)^{1/2} [R_0^2 (\sqrt{9T/m_i}) + \beta e^2/4TR_0^2 (\sqrt{6T/m_i})]}. \quad (5.36)$$

Заметим, что подвижность ионов в собственном газе в пределе низких температур, рассчитанная по формуле (5.36), не сильно отличается от точного результата. Действительно, при низких температурах, когда рассеяние иона на атоме связано с поляризационным захватом, подвижность иона в собственном газе, согласно формулам (5.20), (5.21), равна $K = 0,204/(N\sqrt{m_i\beta})$. Используя для величины R_0 , характеризующей сечение резонансной перезарядки, при малых энергиях соударения формулу (5.32), получим для подвижности иона, согласно формуле (5.36), $K = 0,240 \cdot (N\sqrt{m_i\beta})^{-1}$. Учитывая указанное обстоятельство, «подправим» формулу (5.36) таким образом, чтобы в пределе низких температур она давала точный результат (5.20). Получим

$$K = \frac{0,217e}{N (m_i T)^{1/2} [R_0^2 (\sqrt{9T/m_i}) + \beta e^2/4TR_0^2 (\sqrt{6T/m_i}) + 0,16\sqrt{\beta e^2/T}]}. \quad (5.37)$$

В такой записи выражение для подвижности имеет правильный асимптотический вид в пределе больших и малых температур и хорошо работает в промежуточной области.

В табл. 5.6 дается отношение второго слагаемого в знаменателе формулы (5.36) к первому при температуре 300° К. Данные таблицы иллюстрируют влияние упругого рассеяния на подвижность ионов в собственном газе.

Таблица 5.6

Отношение $\beta e^2/4 TR_0^2(\sqrt{9T/m_i})R_0^2(\sqrt{6T/m_i})$ при комнатной температуре для резонансной перезарядки ряда ионов на собственном атоме

Ион, атом	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Na	K	Rb	Cs
Отношение в формуле (5.36)	0,06	0,13	0,16	0,22	0,26	0,085	0,098	0,085	0,080

Хотя при комнатной температуре упругое рассеяние гораздо меньше отражается на величине подвижности по сравнению с резонансной перезарядкой, при расчете подвижности ионов упругое рассеяние их на атомах следует учитывать, ибо оно изменяет величину подвижности в среднем на 10%. В табл. 5.6 использованы значения поляризуемости для атомов гелия, взятые из работы [88], для атомов других инертных газов — из [89], для атомов щелочных металлов — из [90]. Сечения резонансной перезарядки иона на атоме заимствованы из монографии [91].

Таблица 5.7

Граничная температура, при которой сечение резонансной перезарядки становится равным сечению упругого соударения иона с атомом

Сорт ионов и атомов	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Na	K	Rb	Cs
Граничная температура, °К	10	23	32	45	56	17	20	17	16

В табл. 5.7 приведены значения температуры, при которой выполняется соотношение (5.32) для скорости $v_1 = \sqrt{9T/m_i}$. При более низкой температуре сечение резонансной перезарядки связано с поляризационным захватом и подвижность определяется формулой (5.22). При более высоких температурах в формуле (5.37) следует использовать сечение резонансной перезарядки $\pi R_0^2/2$, полученное без учета упругого рассеяния иона на атоме. Как видно из табл. 5.7, поляризационное рассеяние иона на атоме вносит основной вклад в подвижность иона при довольно низких температурах.

На рис. 5.4 результаты расчета подвижности по формуле (5.37) для атомных ионов гелия в гелии сравниваются с экспе-

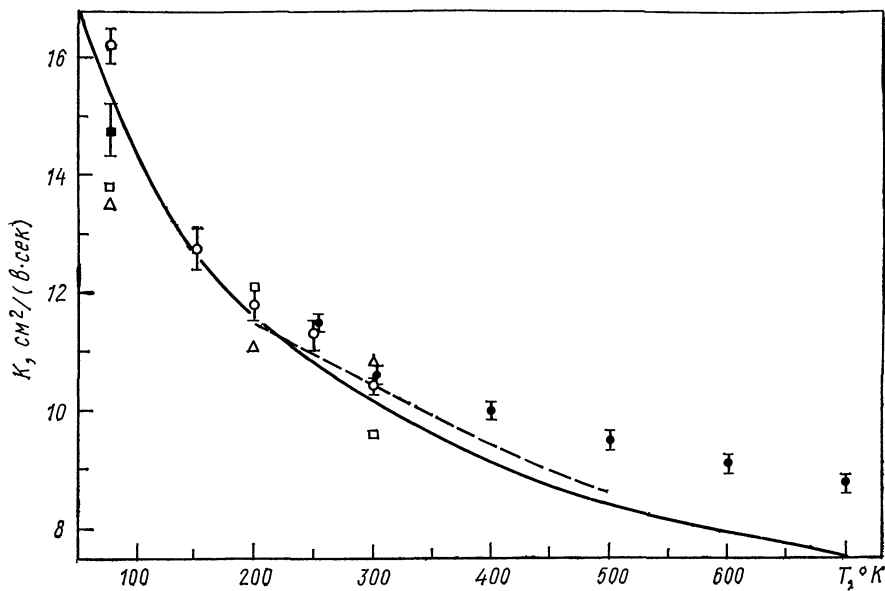


Рис. 5.4. Подвижность иона He^+ в гелии:

эксперимент: \triangle — [60]; \square — [71]; \bullet — [69]; \circ — [70]; \blacksquare — [114]; — — — — расчет по формуле (5.36); - - - - - расчет Далгарно [4].

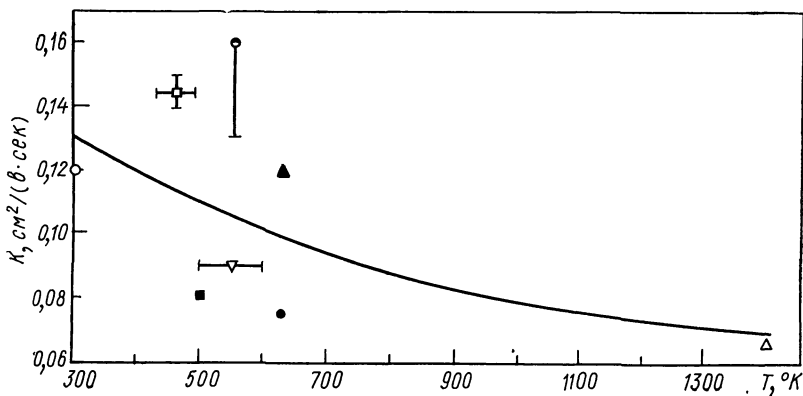


Рис. 5.5. Подвижность иона Cs^+ в парах цезия:

— — — — расчет по формуле (5.36), эксперимент: \triangle — [92]; \bullet — [93]; \blacktriangle — [94]; \circ — [95]; \square — [96]; \blacksquare — [97]; \bullet — [105]

риментальными данными. На рис. 5.5 подобное сопоставление проведено в случае цезия. Результат Б. М. Палюха и Л. С. Савчина [95], приведенный на этом графике, получен экстраполяцией измеренных ими сечений резонансной перезарядки в область более низких энергий и использованием этих данных при вычислении подвижности ионов. В табл. 5.8—5.10 даны расчи-

Таблица 5.8

Подвижность атомных ионов инертных газов в собственном газе, $см^2/(в \cdot сек)$

$T^{\circ}K$	He	Ne	Ar	Kr	Xe
300	10,2	4,2	1,61	1,0	0,66
	10,5 [36, 38, 64]	4,0 [36, 98, 73]	1,6 [36, 60, 65]	0,9—0,95 [25]	0,6—0,65 [35] 0,58 [36]
	10,8 [59, 60]	4,4 [59]	1,63 [50]	0,9 [36]	
	10,2 [61]	4,2 [60]	1,4 [61, 75]	0,87 [55]*	0,61 [55]*
	10,7 [62, 65]	3,9 [61, 71]	1,84 [71]	1,01 [104]	0,55 [104]
	10,4 [67, 68, 70]	4,1 [65]	1,38 [99]		0,57 [105]
	9,6 [71]		1,54 [100, 101]		
	10,6 [69]	4,6 [108]	1,55 [102, 103]		0,54 [106]
11,2 [80]					
195	11,7	4,8	1,8		
	12,1 [60]	4,3 [72]	1,95 [60]	—	—
	11,1 [71]	4,5 [60]			
		4,2 [71]			
	4,0 [111]				
77	15,3	5,8	2,1		
	13,5 [60]	5,2 [60, 71]	2,2 [60]	—	—
	13,8 [71]		1,88 [99]		

* Значения приведены к плотности, соответствующей $0^{\circ}C$ и 1 атм.

Таблица 5.9

Подвижность ионов металлических атомов в собственных парах, $см^2/(в \cdot сек)$

Hg	K	Rb
$T=350^{\circ}K$: 0,30;	$T=300^{\circ}K$: 0,27;	$T=620 \pm 660^{\circ}K$:
0,30 [119];	0,28 [95]	0,13;
0,24 [120];		0,075 [125];
0,29 [121];		0,18 [94]
0,22 [112]		
$T=440^{\circ}K$: 0,28;	$T=500^{\circ}K$:	
0,21 [123]	0,23; 0,20 [124]	

Таблица 5.10

Вычисленные значения подвижности атомных ионов щелочных металлов в собственных парах, $см^2/(в \cdot сек)$

T°, K	Na	K	Rb	Cs
500	0,37	0,23	0,14	0,10
1000	0,29	0,18	0,11	0,077

танные по формуле (5.37) значения подвижности ионов инертных газов в собственном газе, а также подвижности металлических ионов в собственных атомных парах. Там же приведены экспериментальные значения подвижности. Вычисленные величины даны без ссылок.

Первый расчет подвижности ионов в собственном газе при малых полях был выполнен в 1934 г. Месси и Мором [128] для подвижности ионов гелия в гелии. Авторы использовали выражение для сечений резонансной перезарядки, которое связывалось с фазами рассеяния иона на атоме и было выведено ранее Месси и Смитом [129]. Подвижность ионов гелия в собственном газе при нормальных условиях, полученная на основании этого весьма грубого расчета, оказалось равной $12 \text{ см}^2/(в \cdot сек)$, что хорошо согласуется с современным значением (см. табл. 5.8). Другие конкретные расчеты для подвижности ионов в собственных газах при малых напряженностях поля были выполнены в ряде работ [4, 13, 14, 87, 130—137]. В представленной здесь схеме расчета [13, 14] корректно учитываются зависимость сечения резонансной перезарядки от скорости соударения и упругое рассеяние иона на атоме, обусловленное поляризационным взаимодействием. Однако, поскольку определяющее значение для подвижности ионов в собственном газе при комнатной температуре имеет резонансная перезарядка, то основная проблема при вычислении подвижности связана с нахождением сечения резонансной перезарядки. И сама точность расчета подвижности ионов в первую очередь определяется той точностью, с которой известно сечение резонансной перезарядки. Например, в представленных здесь расчетах точность использованных для этого сечений резонансной перезарядки [91] в рассматриваемой области скоростей соударения оценивается в 10%. Точность полученного соотношения (5.37), которое устанавливает связь между подвижностью и сечением резонансной перезарядки, гораздо выше.

При высокой напряженности электрического поля средняя скорость иона в направлении поля значительно превышает тепловую скорость атомов, тогда как скорость ионов поперек поля остается порядка тепловой скорости атомов. Поэтому функцию распределения ионов по скоростям в рассматриваемом случае

можно представить в виде $f = \text{const} \delta(v_p^2) g(v_x)$, где v_x, v_p — компоненты скорости в направлении электрического поля и перпендикулярно ему; $\delta(x)$ — δ -функция. Здесь использовано, что функция распределения атомов по скоростям в масштабах рассматриваемых скоростей ионов имеет вид $\varphi(v) = \delta(v)$. Учитывая это, преобразуем кинетическое уравнение (5.34) к виду

$$\frac{eF}{m_i N} \frac{dg}{dx} = C \delta(v_x) - v_x \sigma_{\text{рез}}(v_x) g(v_x),$$

где C — некоторая константа.

Решая последнее уравнение с граничным условием $g(-\infty) = 0$, получаем

$$g(v_x) = A \eta(v_x) \exp \left[- (m_i N / eF) \int_0^{v_x} v'_x \sigma_{\text{рез}}(v'_x) dv'_x, \right] \quad (5.38a)$$

где $\eta(v_x)$ — единичная функция, а константа A может быть найдена из условия нормировки функции распределения. Полученная функция распределения позволяет определить дрейфовую скорость ионов. Если считать, что сечение резонансной перезарядки не зависит от скорости,* то дрейфовая скорость ионов в собственном газе при высокой напряженности поля будет равна [31]

$$w = (2eF / \pi m_i N \sigma_{\text{рез}})^{1/2}. \quad (5.38б)$$

Учет логарифмической зависимости (5.30) сечения резонансной перезарядки от скорости приводит к выражению (5.38б) для дрейфовой скорости иона, если сечение резонансной перезарядки брать при скорости $\sqrt{1,8eF / m_i N \sigma}$ [19]. Как следует из формулы (5.38б), при больших напряженностях поля подвижность ионов в собственном газе зависит от напряженности поля.

При средних напряженностях электрического поля $eF / TN \sigma_{\text{рез}} \sim 1$, если упругим рассеянием иона на атоме можно пренебречь и сечение резонансной перезарядки считать не зависящим от скорости, кинетическое уравнение для функции распределения ионов (5.34) принимает относительно простой вид. При указанных условиях дрейфовая скорость иона в собственном газе была найдена в работах [27, 28] в результате решения кинетического уравнения и в работе [138] на основе некоторых интегральных соотношений для функции распределения, выте-

* В предположении, что $v \sigma_{\text{рез}}(v)$ не зависит от скорости столкновения, мы получим для дрейфовой скорости иона выражение $w = eF / m_i N \langle \sigma_{\text{рез}} v \rangle$. Это выражение совпадает с формулой (5.20), если учесть, что приведенная масса иона и атома $\mu = m_i / 2$, диффузионное сечение рассеяния иона на атоме при рассматриваемом законе соударения, согласно формуле (5.29), равно $\sigma^* = 2\sigma_{\text{рез}}$, так что частота столкновения иона с атомом $\nu = 2Nv\sigma_{\text{рез}}(v)$.

кающих из кинетического уравнения. Включим в полученные результаты зависимость сечения резонансной перезарядки от скорости, которая может быть учтена в пределе малой и большой напряженностей электрического поля. Найденные таким образом значения дрейфовой скорости удобно аппроксимиро-

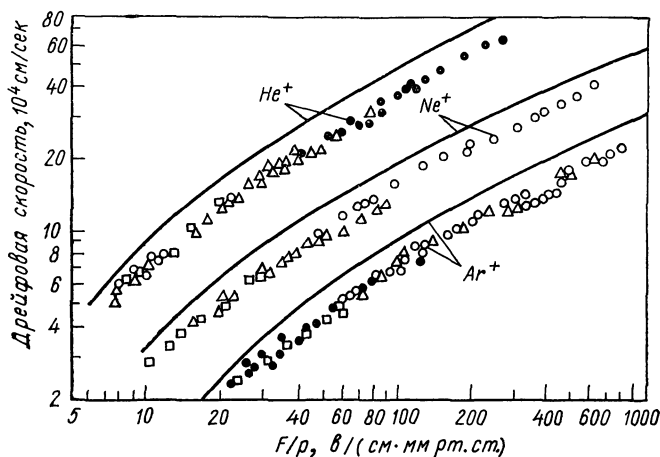


Рис. 5.6. Сравнение дрейфовой скорости, рассчитанной по формуле (5.39), с экспериментальными данными Хорнбека [59] для атомных ионов гелия, неона и аргона, движущихся в собственном газе.

вать зависимостями, которые близки к результатам численного решения задачи [138]:

$$\omega = \left(\frac{2T}{m_i} \right)^{1/2} 0,48\kappa [1 + 0,22\kappa^{3/2}]^{-1/3}, \quad (5.39)$$

где

$$\kappa = \frac{eF}{2TN\sigma_{pe3} [(2T/m_i)^{1/2} (4,5 + 1,8\kappa)^{1/2}]}$$

Следует заметить, что, хотя в выражениях (5.39) скорость, при которой берется сечение резонансной перезарядки, зависит от дрейфовой скорости, а следовательно, от напряженности электрического поля, подобные соотношения легко разрешаются при учете зависимости сечения от скорости.

На рис. 5.6 дрейфовая скорость He^+ , Ne^+ , Ar^+ в собственном газе, рассчитанная по формуле (5.39), сравнивается с экспериментальными данными Хорнбека [59]. На рис. 5.7 подобное сравнение для Kr^+ и Xe^+ проведено с результатами измерения Варнея [35] и Мансона и Тиндаля [55]. На этом же рисунке

приведена зависимость скорости дрейфа Cs^+ в парах цезия от напряженности электрического поля, которая также была рассчитана по формуле (5.39).

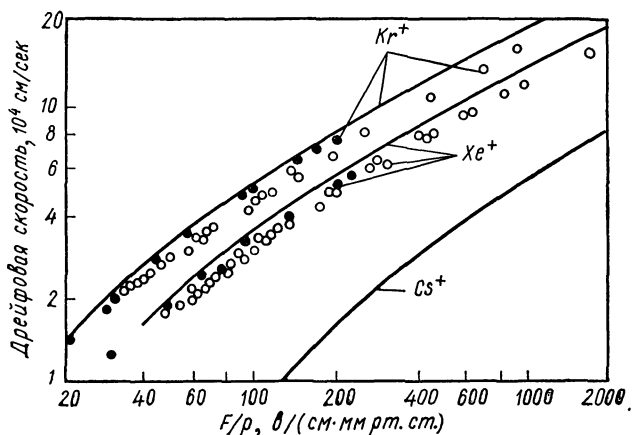


Рис. 5.7. Дрейфовая скорость атомных ионов криптона, ксенона и цезия, движущихся в собственном газе:
 — расчет по формуле (5.39); эксперимент: ● — [55], ○ — [35].

§ 5.5. ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ В ГАЗЕ

До сих пор рассматривалось движение иона в атомном газе, когда возможны лишь упругое рассеяние и резонансная перезарядка иона на атоме. Оказывается, полученные соотношения остаются справедливыми и в случае движения атомного иона в молекулярном газе, если при столкновении иона с молекулой сорт ионов не изменяется [139]. При столкновении иона с молекулой в результате поляризационного захвата иона молекулой образуется составная молекула, которая живет достаточно долго по сравнению с характерными временами колебания атомов в молекуле. Если такая составная молекула может распасться на ион и молекулу единственным способом, диффузионное сечение перехода по-прежнему определяется поляризационным захватом и формула (5.22) оказывается справедливой. Это использовано нами в табл. 5.3, при составлении которой мы считали, что формула (5.22) справедлива для молекулярных ионов и газов, состоящих из молекул.*

* Рассчитанная по формуле (5.22) подвижность иона Cs_2^+ в парах цезия составляет $0,20 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$. Результаты измерения этой величины приводят к значению $0,28 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ согласно [109] и $0,21 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ согласно данным [110].

Действительно, если при столкновении иона и молекулы образуется долгоживущий комплекс, то вероятность его распада по данному каналу не зависит от начального состояния и рассеяние происходит изотропно. Тогда сечение перехода между состояниями m и n равно

$$\sigma_{mn} = \sigma_{\text{захв}}^n W_m,$$

где $\sigma_{\text{захв}}^n$ — сечение образования долгоживущего комплекса; W_n — вероятность распада его по данному каналу. Так как полная вероятность распада комплекса равна единице, то сечение рассеяния совпадает с сечением захвата. Если считать, что сечение захвата не зависит от колебательно-вращательного состояния молекулы, то при низких температурах, когда взаимодействие носит поляризационный характер, при учете рассеяния на малые углы мы приходим к формуле (5.20) для подвижности ионов в молекулярных газах.

В каждом газе в зависимости от условий могут образовываться разные сорта ионов. Например, в гелии при комнатной температуре основными ионами являются He^+ и He_2^+ . При низких температурах в гелии появляются ионы He_3^+ и He_4^+ , которые в малом количестве наблюдаются даже при комнатной температуре [112, 114]. Подобная ситуация имеет место и в других атомных газах, а в молекулярных газах одновременно может наблюдаться большое число сортов ионов в заметных количествах.

Случай, когда в газе одновременно существуют два сорта ионов, причем более сложный из них может быть образован в результате присоединения к простому частицы газа, имеет характерные особенности. Именно, время превращения простого иона в сложный $\tau_{\text{обр}}$ велико по сравнению с временем между двумя соударениями иона, ибо превращение происходит в результате тройных соударений простого иона с частицами газа. Время обратного перехода $\tau_{\text{дисс}}$ также велико, так как энергия диссоциации сложного иона, связанная с его распадом на простой ион и частицу газа, значительно превышает среднюю энергию иона. В этом случае мала вероятность того, что относительная энергия столкновения иона с частицей газа окажется достаточной для разрушения иона. В рассматриваемом случае, когда количества простых и сложных ионов одного порядка, одного порядка оказываются времена ($\tau_{\text{обр}}$ и $\tau_{\text{дисс}}$) перехода между этими сортами ионов.

Поскольку время перехода между сортами ионов велико по сравнению с временем между двумя последовательными соударениями иона, а время жизни иона в камере дрейфа $T_{\text{др}}$ также велико по сравнению с этой величиной, могут представиться две возможности. Если время $T_{\text{др}}$, которое ион проводит в камере

дрейфа, мало по сравнению с временем перехода между сортами ионов, то переход между сортами ионов не происходит и можно измерить подвижность каждого иона независимо. В противоположном предельном случае за время движения в камере дрейфа ион много раз успевает изменить свой сорт, так что наблюдаемая подвижность K дается формулой

$$K = \frac{K_1 \tau_{\text{дисс}} + K_2 \tau_{\text{обр}}}{\tau_{\text{дисс}} + \tau_{\text{обр}}}; \quad T_{\text{др}} \gg \tau_{\text{дисс}}, \tau_{\text{обр}}, \quad (5.40)$$

где K_1 — подвижность простого иона; K_2 — подвижность сложного иона.

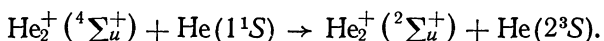
Время образования сложных ионов по порядку величины равно $(N^2 \mathcal{K})^{-1}$, где N — плотность частиц газа; \mathcal{K} — константа тройного соударения, которая для случая, когда простые ионы являются атомными, при тепловых энергиях имеет порядок 10^{-31} см⁶/сек (см. гл. 6). Время жизни ионов в камере дрейфа определяется либо временем направленного движения в камере дрейфа, либо временем движения в результате диффузии и в обоих случаях пропорционально плотности газа N . Поэтому отношение $T_{\text{др}}/\tau_{\text{обр}}$ пропорционально N^3 , т. е. по мере изменения плотности газа переход от одного механизма движения ионов к другому происходит весьма резко.

Обсудим вопрос о сортах ионов, наблюдающихся в инертных газах при комнатных температурах. В каждом инертном газе наблюдается два сорта ионов — атомные и молекулярные ионы, а в аргоне и гелии — три. В аргоне, как показало масс-спектрометрическое исследование [140], такими ионами являются Ar^+ , Ar_2^+ и Ar^{++} . В гелии один сорт иона — атомный (He^+), а два других, согласно масс-спектрометрическому измерению [141], обладают массой 8, т. е. оба являются молекулярными. Полагается [142], что один из молекулярных ионов — He_2^+ ($^2\Sigma_u^+$) — находится в основном электронном состоянии, а второй имеет электронную оболочку He_2^+ ($^4\Sigma_u^+$). Это устойчивый молекулярный ион, который образуется при соединении атомного иона гелия и метастабильного атома гелия He (2^3S). Энергия диссоциации данного иона составляет примерно 1,1 эв [142, 143].

Однако наблюдение таких ионов в достаточных количествах в дрейфовых экспериментах весьма сомнительно. Во-первых, время его образования весьма велико. По порядку величины оно равно $(\mathcal{K} \cdot [\text{He}] \cdot [\text{He}^*])^{-1}$, где $\mathcal{K} \sim 10^{-31}$ см⁶/сек — константа образования этого иона в результате тройного соударения атомного иона, метастабильного атома гелия и атома гелия в основном состоянии; $[\text{He}]$, $[\text{He}^*]$ — плотность атомов гелия в основном и метастабильном состоянии соответственно. Поскольку плотность метастабильных атомов гелия в источнике ограничена ($[\text{He}^*] \leq 10^{13}$ см⁻³), то нелегко создать условия, чтобы за

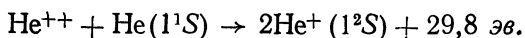
время жизни атомного иона в источнике он успел превратиться в возбужденный молекулярный ион.

Во-вторых, разрушение этого иона может происходить достаточно эффективно согласно реакции



Энергия диссоциации молекулярного иона в основном состоянии составляет [144—146] 2,24 эв, т. е. более чем в два раза превышает энергию диссоциации возбужденного молекулярного иона. Поэтому нет факторов, ограничивающих указанную реакцию, так что разрушение возбужденного молекулярного иона происходит эффективно и он не может наблюдаться в газе.

Вероятнее всего, что третий из наблюдаемых ионов — He^{++} или его соединения с атомами гелия. Действительно, разрушение такого иона при соударении с атомами гелия может происходить только по схеме



Переход между написанными состояниями ввиду большой передаваемой энергии может происходить при малых расстояниях между ядрами в области пересечения соответствующих термов. В указанной области расстояний отталкивание между частицами велико, так что эти расстояния не достигаются при соударении иона и атома в газе и время жизни двухзарядного иона (по отношению к изменению его заряда) оказывается очень большим. Следовательно, в гелии может наблюдаться либо непосредственно этот ион, либо молекулярные ионы, представляющие собой связанное состояние иона He^{++} с одним-двумя атомами гелия. Следовало бы детальнее провести масс-спектрометрические исследования в гелии, чтобы устранить рассмотренное выше противоречие.

В молекулярных газах одновременно может существовать несколько сортов ионов. Так, в водороде при комнатной температуре устойчивыми ионами являются H^+ , H_3^+ и H_5^+ , в азоте — N^+ , N_2^+ , N_3^+ , N_4^+ , в кислороде — O^+ , O_2^+ , O_3^+ , O_4^+ и O^- , O_2^- , O_3^- . В газах, молекулы которых состоят из атомов разного сорта, возможно еще большее многообразие ионов (см. гл. 4).

Подвижность ионов, образующихся в азоте, измерена в работах [1, 44, 50, 147—165], подвижность ионов, образующихся в водороде и дейтерии, — в работах [74, 156, 165—183], а подвижность ионов, образующихся в кислороде, — в работах [150, 185—202]. На рис. 5.8—5.10 представлена зависимость дрейфовой скорости от напряженности поля для ионов, образующихся в водороде, азоте и кислороде. На рис. 5.11—5.15 даны зависимости подвижности некоторых ионов от напряженности электрического поля. Обратим внимание на некоторые детали представленных на рисунках результатов.

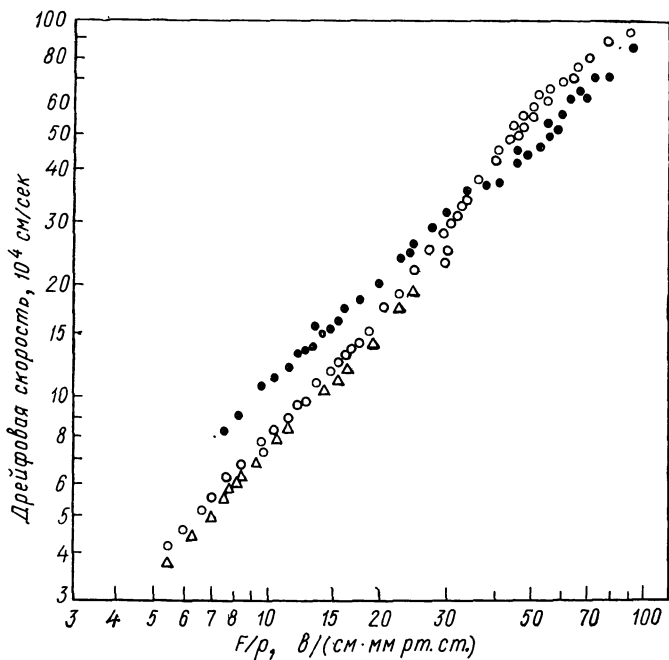


Рис. 5.8. Дрейфовая скорость ионов, образующихся в водороде [43]:

\bullet — H^+ ; \circ — H_3^+ ; \triangle — H_5^+ .

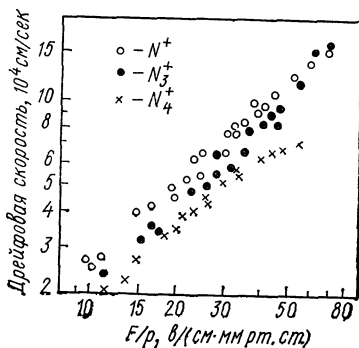
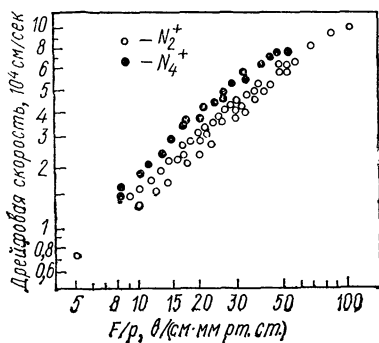


Рис. 5.9. Дрейфовая скорость ионов, образующихся в азоте [38].

В случае подвижности ионов водорода в водороде и ионов дейтерия в дейтерии, как следует из рис. 5.11 [182], подвижность иона для разных изотопов изменяется обратно пропорционально корню из массы изотопа. Поскольку подвижность иона

$K \sim e/\mu\nu$, то подвижность определяется только упругими столкновениями ионов с молекулами. Действительно, если сечение соударения зависит лишь от относительной энергии сталкивающихся частиц, из кинетического уравнения (5.3) для ионов следует, что при замене одного изотопа другим функция распределения ионов по энергиям не изменяется. Изменение вида изотопа сохраняет величину сечения упругого соударения, ибо при этом не изменяется ни потенциал взаимодействия между частицами, ни их энергия. Сечение неупругого столкновения иона с молекулой зависит от массы изотопа через скорость сталкивающихся частиц и расстояния

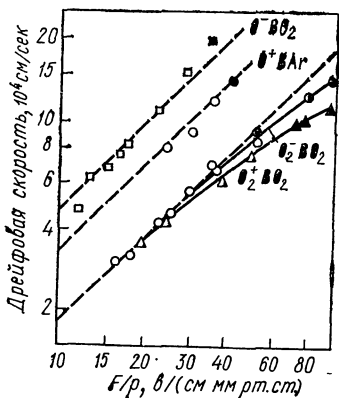


Рис. 5.10. Дрейфовая скорость некоторых ионов, образующихся в кислороде [200].

между колебательно-вращательными уровнями молекулы. Отсюда следует, что результаты данного эксперимента свиде-

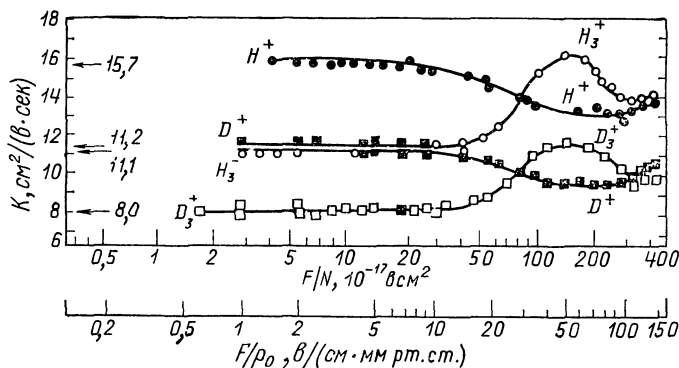


Рис. 5.11. Подвижность ионов водорода в водороде и ионов дейтерия в дейтерии [182]. На оси ординат даны значения подвижности при нулевом поле, полученные путем экстраполяции экспериментальных данных, $T=302^\circ\text{K}$.

тельствуют о том, что подвижность ионов в водороде определяется упругими соударениями ионов с молекулами водорода.

Интересная особенность в подвижности ионов H_3^+ и D_3^+ связана с ростом подвижности при некоторых полях, что свиде-

тельствуется о резком уменьшении сечения столкновения указанных ионов с молекулами водорода при больших энергиях (см. рис. 5.11). Такая же картина наблюдается в случае подвижности ионов щелочных металлов в водороде и дейтерии (см. рис. 5.15). Видимо, энергии ионов, при которых реализуется

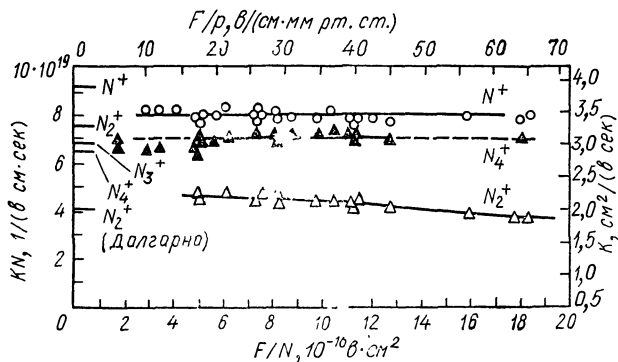


Рис. 5.12. Подвижность ионов в азоте [163]. На оси ординат указаны значения подвижностей, рассчитанные по формуле (5.20), а также результат Далгарно для иона N_2^+ , полученный с учетом резонансной перезарядки.

максимум подвижности, сравнимы с глубиной потенциальной ямы взаимодействия иона с молекулой. Поэтому с повышением энергии иона прекращается рассеяние на притягивающей части потенциала взаимодействия, так что рассеяние становится свя-

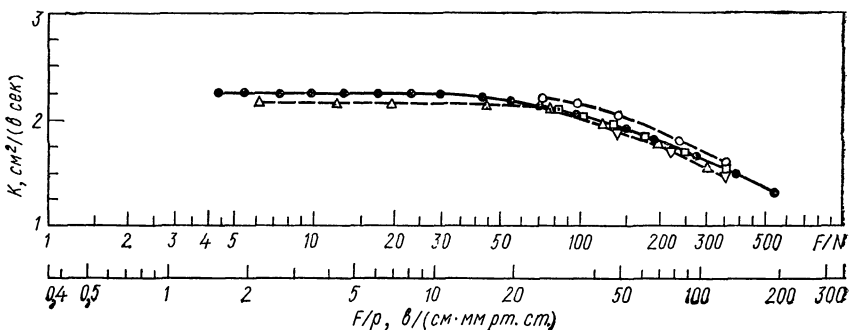


Рис. 5.13. Подвижность иона O_2^+ в кислороде:

▽ — [37]; ○ — [147]; △ — [189]; □ — [198]; ● — [202]; F/N дано в 10^{-17} в·см².

занным с отталкивательной короткодействующей частью потенциала взаимодействия. Это может привести к резкому уменьшению сечения соударения с увеличением энергии иона при энергиях иона, сравнимых с глубиной потенциальной ямы.

Указанный факт проявляется и в зависимости подвижности ионов от температуры. Именно, согласно измерениям Бусикви и Мортира [179], подвижность иона D_3^+ в дейтерии имеет максимум при температурах, несколько меньших комнатных. Заме-

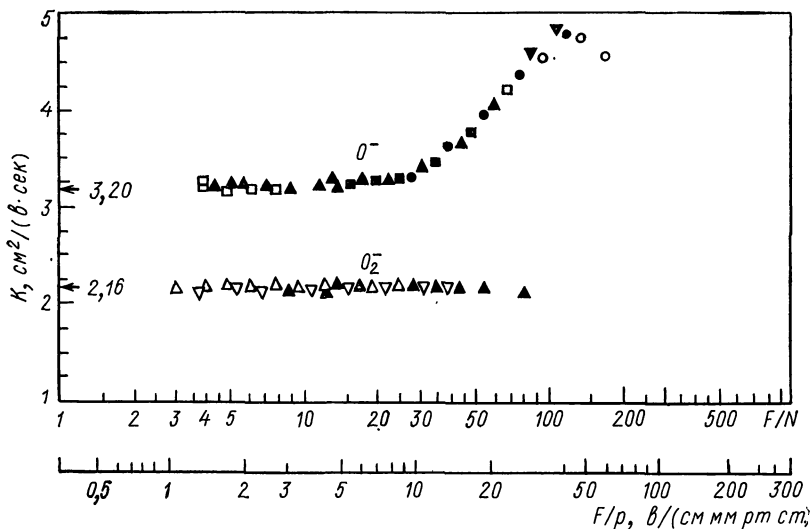


Рис. 5.14. Подвижность отрицательных ионов кислорода в кислороде [202]; F/N дано в 10^{-17} в · см².

тим, в области максимума подвижности ионов H_3^+ , D_3^+ изотопный эффект начинает нарушаться, что свидетельствует о роли неупругих процессов при движении ионов в полях с большой напряженностью.

Подвижность молекулярных ионов

Температура, °К	$O_2^+ - O_2$	$O_2^- - O_2$	$N_2^+ - N_2$
300	1,63; 2,4 [161, 200] 2,22 [188] 1,95 [189] 2,15 [199] 2,24 [202]	2,23; 1,95 [188] 2,25 [189] 2,4 [200] 2,16 [202]	2,04; 1,7 [44] 1,87 [164] 1,90 [165]
600	1,27	2,16	1,62
1000	1,05	2,15	1,35

* Без ссылок указаны результаты расчета [227], со ссылкой—результаты экспериментов.

Что касается ионов в других молекулярных газах, отметим, что подвижность их уменьшается с увеличением числа ядер в ионе. Исключение составляют собственные ионы газа (например, N_2^+ в молекулярном азоте). Эти ионы, наряду с упругим рассеянием на молекулах газа, могут резонансно перезаряжаться

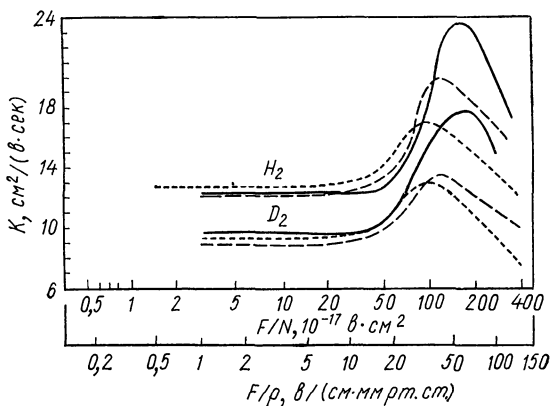


Рис. 5.15. Подвижность ионов щелочных металлов в водороде и дейтерии [182]:
 — — — Li^+ ; - - - - Na^+ ; - · - · K^+ .

на них. Поэтому подвижность таких ионов обычно ниже, чем ионов другого сорта. Так, например, в работе Хантреса [165] по ионно-циклотронному резонансу была измерена подвижность ионов N_2^+ в азоте и CO_2^+ в углекислом газе. Восстановленное

Таблица 5.11

в собственном газе, $см^2/(в·сек)^*$

$NO^+ - NO$	$CO^+ - CO$	$Cl_2^- - Cl_2$	$Br_2^- - Br_2$
1,95	1,79 1,8—1,9 [118]	3,21	1,94
1,91 [216] 1,9 [224, 225] 2,1 [226]	1,93 [127]		
1,58 1,35	1,41 1,17	2,42 1,97	1,46 1,19

отсюда сечение диффузионного рассеяния иона на молекулах, обусловленное резонансной перезарядкой, в полтора раза превышает сечение поляризационного захвата иона молекулой.

Роль резонансной перезарядки отражается на зависимости дрейфовой скорости от напряженности электрического поля при высоких полях. Например, как следует из рис. 5.10, дрейфовая скорость ионов O_2^- и O_2^+ в кислороде при больших полях изменяется пропорционально корню квадратному из напряженности электрического поля, в отличие от других ионов.

Если сечение резонансной перезарядки молекулярного иона на молекуле известно, то отсюда на основе формул (5.37), (5.39) могут быть восстановлены дрейфовая скорость и подвижность ионов. Так, в табл. 5.11 приведены подвижности молекулярных ионов в собственном газе, которые были вычислены по формуле (5.37), причем основную трудность составляло нахождение сечений резонансной перезарядки. На рис. 5.15 рассчитанные по формуле (5.39) дрейфовые скорости молекулярных ионов в собственном газе сравниваются с результатами некоторых экспериментальных работ.

§ 5.6. ПОДВИЖНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ В ГАЗЕ

К рассматриваемым случаям подвижности сложных ионов в газе можно отнести подвижность ионов в газе, в котором содержатся полярные молекулы. Полярные молекулы могут присоединиться к иону, образовав комплексный ион. Возникновение комплексных ионов существенным образом отразится на подвижности иона в газе. Подвижность комплексных ионов щелочного металла в инертном газе, к которому добавлены пары воды, была подробно исследована в довоенных работах Мансона и др. [204—206].

В работах [222, 223] исследовалась подвижность гидратированных ионов типа $H^+ \cdot (H_2O)_n$ в аргоне и кислороде, причем сорт иона регистрировался. Во всех случаях создавались условия, когда преобладали ионы одного сорта.

В табл. 5.12 представлены подвижности ионов щелочных металлов в инертном газе, к которому добавлена примесь воды [204—206]. Даны значения подвижности иона щелочного металла, а также комплексного иона, образованного на основе иона щелочного металла в результате присоединения к нему молекул воды. Внизу приводятся значения подвижности комплексного иона, рассчитанные по формуле (5.22) в случае, когда комплексный ион содержит большое число молекул воды, так что его масса значительно превышает массу атома инертного газа, и в формуле (5.22) в качестве приведенной массы иона и атома следует использовать массу атома инертного газа. Поэтому при поляризационном характере взаимодействия иона с атомом

Таблица 5.12

Подвижность ионов щелочных металлов и комплексных ионов, образованных на основе ионов щелочных металлов и молекул воды, в инертных газах при 20°C и 1 атм, см²/(в·сек)

Ион	He		Ne		Ar		Kr		Xe	
	простой	комплексный	простой	комплексный	простой	комплексный	простой	комплексный	простой	комплексный
Li+	25,6	11,70	11,8	5,28	4,99	2,26	3,97	1,46	3,04	0,98
Na+	24,2	11,15	8,7	5,25	3,23	2,26	2,34	1,43	1,80	0,94
K+	22,9	11,85	8,0	5,26	2,81	2,19	1,98	—	1,44	0,92
Rb+	21,4	12,80	7,18	5,38	2,40	2,10	1,57	1,37	1,10	0,87
Cs+	19,6	13,40	6,50	5,48	2,23	2,18	1,42	—	0,97	0,83
M+·(H ₂ O) _n	—	14,4	—	8,0	—	1,7	—	0,88	—	0,60

приведенные цифры следует понимать как нижний предел подвижности комплексных ионов в газе.

Заметим, что величина эффективного заряда иона, который не равен единице из-за экранировки поля иона молекулами воды в комплексном ионе, не влияет на величину измеряемой подвижности. Действительно, согласно формуле (5.20), дрейфовая скорость иона пропорциональна его заряду, а сечение рассеяния иона на атоме при поляризаационном законе их взаимодействия также пропорционально величине заряда иона. Эти два эффекта взаимно компенсируются, так что дрейфовая скорость иона не зависит от его эффективного заряда.

Как и для молекулярных ионов, время жизни комплексного иона уменьшается при увеличении температуры газа или напряженности электрического поля, так как повышается вероятность того, что энергия движения сталкивающихся комплексного иона и частицы газа превысит энергию диссоциации комплексного иона. С другой стороны, время жизни простого иона, связанное с его переходом в комплексный, уменьшается при увеличении плотности газа и паров воды, поскольку увеличивается вероятность тройных столкновений с участием паров воды, при которых образуются комплексные ионы. Поэтому, как и в случае молекулярных ионов, более сложные комплексные ионы преобладают при малых температурах, малых полях и высоких плотностях газа или паров воды. В противоположном предельном случае основное время ион проводит в состоянии более простого иона. Рассмотренные закономерности были подтверждены экспериментально [204—206]. Так, на рис. 5.16 приведена зависимость подвижности ионов лития в аргоне от напряженности электрического поля при разной концентрации паров воды.

Подвижность ионов лития в чистом аргоне равна $5 \text{ см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$. Из рис. 5.16 видно, что при малых полях преобладают комплексные ионы, при высоких полях — простые, и переход от одного сорта иона к другому происходит при тем меньших значениях напряженности поля, чем меньше примесь воды.

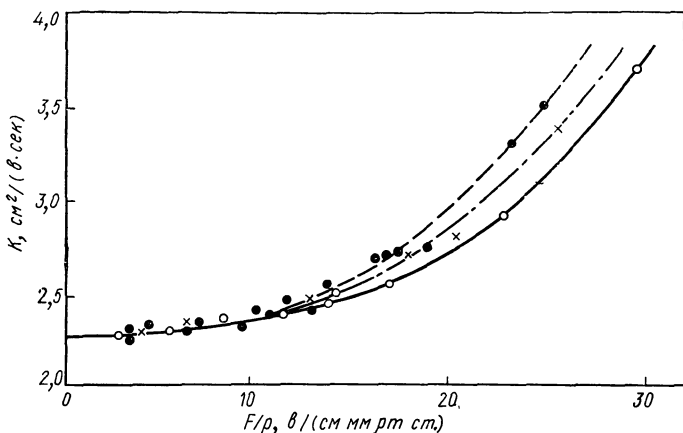


Рис. 5.16. Подвижность ионов лития в аргоне с примесью паров воды:
○ — содержание паров воды 2,8%; × — 1,3%; ● — 0,43; 0,15; 0,008%.

Относительное число комплексных ионов с данным числом молекул воды, которые образуются в газе, содержащем пары воды, зависит от плотности воды и температуры газа. Оно определяется энергией связи молекул воды с ионным остатком. Некоторые результаты по этому вопросу представлены в предыдущей главе.

Как следует из приведенных в гл. 4 результатов, комплексный ион может быть образован путем присоединения к простому иону разного количества молекул примеси. Однако начиная с некоторого числа молекул в комплексном ионе его подвижность слабо зависит от числа молекул. Этот факт был использован нами при составлении табл. 5.11, в нижней строке которой представлены значения подвижности комплексного иона, масса которого значительно больше массы атомов газа.

Высказанное соображение подтверждается экспериментальными данными по подвижности ионов в парах воды. Измерение подвижности ионов щелочных металлов в парах воды [206] в пределе малых полей показывает, что подвижность комплексных ионов в парах воды слабо зависит от элемента и составляет

0,725 $\text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ для лития, 0,715 для натрия*, 0,705 для калия, 0,700 для рубидия и 0,695 $\text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$ для цезия.

Основываясь на приведенных данных для подвижности ионов щелочных металлов в парах воды, определим сечение соударения молекулы воды с комплексным ионом. При этом будем считать, что число молекул воды в одном комплексном ионе велико, так что приведенная масса молекулы воды и комплексного иона совпадает с массой молекулы воды. Тогда из формулы (5.7б), используя приведенные значения подвижности комплексных ионов в парах воды, находим, что сечение столкновения комплексного иона с молекулой воды для разных сортов комплексного иона равно приблизительно $\bar{\sigma} = 400 \pi a_0^2$.

Если считать, что взаимодействие комплексного иона с молекулой воды носит короткодействующий характер, то это сечение совпадает с поперечником комплексного иона. При таком подходе представим комплексный ион на основе модели, согласно которой вокруг иона щелочного металла сосредоточено большое количество молекул воды. Тогда комплексный ион представляет собой каплю, причем плотность молекул воды в ней ρ та же, что и в жидкой капле. Поскольку радиус этой капли $r_0 = \sqrt{\sigma/\pi} \approx 20 a_0$, то число молекул в ней равно $n = (4/3)\pi r_0^3 (N_0 \rho/A) \approx 160$, где $N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро; $A = 18 \text{ г}$ — масса грамм-молекулы воды; $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ — плотность жидкой воды.

Однако, как следует из анализа, сопровождающего табл. 4.2, 4.3, комплексные ионы со столь большим количеством молекул воды не могут существовать в термодинамическом равновесии с парами воды. Поэтому данная модель несостоятельна и большие величины сечения столкновения комплексного иона с молекулой воды следует объяснять дальнедействующим характером взаимодействия комплексного иона с молекулами воды. Проверим это.

Потенциал взаимодействия иона с молекулой воды равен edR/R^3 , где d — дипольный момент молекулы; R — расстояние между ионом и дипольной молекулой. Диффузионное сечение столкновения частиц дается формулой $\sigma^* = \pi R_0^2$, где величина R_0 определяется соотношением $U(R_0) = C\varepsilon$. Здесь $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц; ε — энергия соударения в системе центра инерций; C — некоторая константа, зависящая от вида потенциала и по порядку величины равная единице. В рассматриваемом случае $\sigma^* = \pi ed/C\varepsilon$ и входящее в формулу (5.7) усредненное сечение равно $\sigma = (\pi/2)(ed/CT)$. Дипольный момент молекулы равен [184] $d = 1,87 \cdot 10^{-18}$ СГСЭ = 0,39 ea_0 , что

* Согласно данным работы Джонсона, Брауна и Бионди [203], подвижность комплексных ионов натрия в парах воды несколько выше и составляет 0,85 $\text{см}^2/(\text{в} \cdot \text{сек})$.

дает для усредненного сечения рассеяния комплексного иона на молекуле воды при комнатной температуре $\bar{\sigma} \approx 200 \text{ \AA}^2 / C$. Эта величина при выборе константы $C \leq 1/2$ совпадает со значением сечения, полученным на основе измеренных величин подвижности. Тем самым подтверждается дальнедействующий характер взаимодействия при рассеянии комплексного иона на молекуле воды.

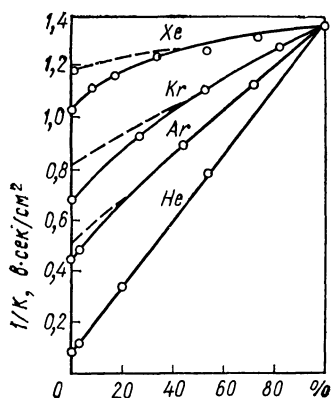


Рис. 5.17. Подвижность ионов лития в смеси инертного газа и паров воды. На оси абсцисс указано процентное содержание паров воды.

из компонент смеси не зависит от концентрации другой компоненты. Поэтому нарушение закона Бланка связано с образованием комплексных ионов. На рис. 5.17 представлена зависимость $1/K$ для иона лития, движущегося в смеси инертного газа и воды. Величина $1/K$, которая удовлетворяет закону Бланка и линейна относительно концентрации компонент, представлена на рисунке пунктирной линией.

Для образования комплексных ионов не обязательно присутствие примеси полярных молекул. Так, Давид и Мансон [208] обнаружили образование комплексных ионов при движении ионов лития в ксеноне при комнатной температуре. Максимальное отклонение от закона Бланка составило 4%.

§ 5.7. ДИФФУЗИЯ ИОНОВ В ГАЗЕ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Пусть в газе поддерживается такой градиент плотности ионов ∇N_i , что плотность ионов N_i мало меняется на длине пробега в газе. Тогда в газе создается направленный поток заряженных частиц, который стремится выравнять плотность заряженных частиц. Этот поток равен $\mathbf{j} = -D_i \nabla N_i$, где D_i — ко-

эффицент диффузии ионов. Эта величина определяет характер распространения частиц в пространстве, если в начальный момент они сосредоточены в одной точке. Именно, вероятность $W(r, t)$ того, что через время t рассматриваемый ион окажется на расстоянии r от начальной точки, равна [209]

$$W(r, t) = (4\pi D_i t)^{-3/2} \exp[-r^2/(4D_i t)].$$

Таким образом, коэффициент диффузии ионов является параметром, который позволяет определить движение иона или коллектива невзаимодействующих ионов в газе. Данный параграф посвящен вычислению коэффициента диффузии ионов, движущихся в газе в постоянном электрическом поле.

При наличии градиента плотности заряженных частиц представим функцию распределения плотности заряженных частиц, учитывая градиент плотности как возмущение. Скорость иона равна $v = \mathbf{u} + \mathbf{w}$, где \mathbf{w} — дрейфовая скорость иона; \mathbf{u} — скорость иона в системе координат, где средняя скорость иона равна нулю. В такой системе координат имеется только одно направление, которое может быть использовано при построении функции распределения, так что функция распределения в этой системе координат может быть представлена в виде

$$f(\mathbf{u}) = f_0(\mathbf{u}) - \mathbf{u}(\nabla N_i/N_i) f_1(\mathbf{u}).$$

Здесь f_0 — функция распределения ионов по скоростям в отсутствие градиента плотности, которая является решением кинетического уравнения

$$\frac{e\mathbf{F}}{m_i} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \mathbf{v}} = J_{\text{ст}}(f_0),$$

где $J_{\text{ст}}(f_0)$ — интеграл столкновений.

Подставим выражение для функции распределения ионов в кинетическое уравнение. Получим следующее уравнение для функции в системе координат, где средняя скорость иона в выделенном направлении равна нулю*:

$$-u_x f_0 + \frac{e\mathbf{F}}{m_i} \cdot \frac{\partial (u_x f_1)}{\partial \mathbf{v}} = J_{\text{ст}}(u_x f_1), \quad (5.42)$$

где ось x направлена вдоль градиента плотности ионов.

Из-за наличия градиента плотности ионов возникает диффузионный поток ионов, который равен $\mathbf{j} = -D_i \nabla N$ в системе координат, где средняя скорость иона равна нулю. Этот поток обусловлен вторым слагаемым в выражении для функции рас-

* Такой способ представления кинетического уравнения связан с тем, что используемые здесь функции распределения для простоты записи нормированы на единицу: $\int f_0 d\mathbf{v} = 1$. Входящие же в кинетическое уравнение функции распределения должны быть нормированы на единицу плотности.

пределения и равен $j = -(\nabla N_i/N_i) \int u_x^2 f_1 dv$. Сравнивая выражения для потоков, получим для коэффициента диффузии ионов

$$D_i = \int (v_x - \langle v_x \rangle)^2 f_1 dv. \quad (5.43)$$

Рассмотрим сначала диффузию ионов при малой напряженности электрического поля или в его отсутствие. Если в первом приближении считать дрейфовую скорость иона равной нулю, то уравнение (5.42) примет вид $v_x \varphi(v) = J_{ct}(v_x f_1)$, где $\varphi(v)$ — максвелловская функция распределения ионов по скоростям. Это уравнение с точностью до множителя совпадает с уравнением для функции распределения ионов (5.6) при наличии слабого электрического поля. Именно, кинематическое уравнение (5.3), в котором использована функция распределения (5.6), имеет вид $(eF/T)v_x \varphi = J_{ct}(v_x h\varphi)$. Отсюда следует, что подвижность иона пропорциональна коэффициенту диффузии.

Сравнивая выражения для коэффициента диффузии и подвижности, полученные с помощью данных уравнений, находим, что они связаны соотношением Эйнштейна (5.2)

$$D_i = KT/e. \quad (5.44)$$

Поэтому при нахождении коэффициента диффузии ионов в газе, движущихся в отсутствие внешних полей, можно воспользоваться результатами, полученными для подвижности ионов при малых напряженностях поля.

Рассмотрим другой предельный случай, когда масса ионов значительно меньше массы частиц газа. В этом случае при любых напряженностях электрического поля функция распределения ионов близка к сферически симметричной. Отклонение функции распределения от сферически симметричной, которое связано с наличием градиента плотности ионов, представляет собой первый член разложения функции распределения ионов по сферическим гармоникам и равно $v_x (\nabla N_i/N_i) f_1(v)$ *. Учитывая, что $J_{ct}[v_x f_1(v)] = -v v_x f_1(v)$ [см. вывод формулы (5.12)], получим вместо уравнения (5.42)

$$-v_x f_0 + \frac{eF}{m_i} \cdot \frac{\partial (v_x f_1)}{\partial v} = -v v_x f_1,$$

где $v = N v \sigma^*(v)$ — частота столкновения ионов с частицами газа; σ^* — диффузионное сечение соударения этих частиц; N — плотность газа.

Умножим полученное уравнение на $\cos \vartheta$, где ϑ — угол между направлением скорости иона и осью x , и проинтегрируем результат по $d \cos \vartheta$. Это даст $f_1 = (1/v) f_0$. Подставляя выражение для f_1 в формулу (5.43) и усредняя затем (5.43) по на-

* Мы снова воспользовались тем, что дрейфовая скорость иона значительно меньше характерной скорости иона, которая по порядку величины равна $\sqrt{m/m_i} \omega$.

правлениям скорости иона, получим для коэффициента диффузии иона, масса которого значительно меньше массы частицы газа, следующее выражение:

$$D_i = \langle v_x^2/v \rangle = \langle v^2/3v \rangle. \quad (5.45)$$

Здесь угловые скобки означают усреднение по сферически симметричному распределению ионов в пространстве скоростей.

Рассмотрим случай, когда частота столкновения ионов с атомами не зависит от скорости соударения. Тогда для нахождения коэффициента диффузии удобно воспользоваться соотношением, подобным соотношению (5.4) для дрейфовой скорости ионов. Именно, умножим уравнение (5.42) на u_x и проинтегрируем его по скоростям иона. Тогда в правой части полученного соотношения получим в соответствии с формулами, найденными в процессе вывода соотношения (5.4):

$$\begin{aligned} \int u_x J_{ct}(u_x f_1) du &= -(\mu/m_i) v \int g_x u_x f_1(\mathbf{u}) \varphi(\mathbf{u}_1 + \mathbf{w}) d\mathbf{u} d\mathbf{u}_1 = \\ &= -v D_i \mu/m_i - (\mu/m_i) v \omega_x \int u_x f_1(\mathbf{u}) du. \end{aligned}$$

Здесь μ — приведенная масса иона и частицы газа; \mathbf{u}_1 — скорость частицы газа в системе координат, где средняя скорость иона равна нулю, так что $\int u_{1x} \varphi(\mathbf{u}_1 + \mathbf{w}) d\mathbf{u}_1 = -w_x$.

Первый член в левой части рассматриваемого соотношения равен $\langle u_x^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle - \omega_x^2$, где угловые скобки означают усреднение в пространстве скоростей ионов. При вычислении второго слагаемого направим электрическое поле по оси j . Получим

$$\frac{eF}{m_i} \int u_x \frac{\partial u_x f_1}{\partial u_j} du = -\frac{eF}{m_i} \delta_{jx} \int u_x f_1 du = -\frac{\mu}{m_i} v \omega_x \int u_x f_1 du,$$

ибо, согласно формуле (5.20), для дрейфовой скорости $\omega = eF/\mu v$.

Складывая полученные выражения, найдем из данного интегрального соотношения для коэффициента диффузии ионов в выделенном направлении

$$D_i = m_i (\langle v_x^2 \rangle - \langle v_x \rangle^2) / \mu v, \quad (5.46)$$

где усреднение проводится по распределению ионов в пространстве скоростей и ось x соответствует направлению, в котором рассматривается диффузия. Нетрудно убедиться, что формула (5.46) совпадает с формулами (5.44) и (5.45) при условиях, когда области применимости этих формул перекрываются. Формула (5.46) была впервые получена в работе Ванье [16] более сложным способом.

Вычислим коэффициент диффузии ионов еще в одном частном случае — в случае движения ионов в собственном газе при больших напряженностях поля. Будем считать для простоты, что сечение резонансной перезарядки не зависит от скорости

соударения, и рассмотрим сначала диффузию вдоль направления электрического поля. Тогда, используя выражение интеграла столкновений в формуле (5.34), представим уравнение (5.42) в виде

$$-u_x f_0 + a \partial (u_x f_1) / \partial u_x = C \varphi(u + w) - u_x^2 f_1 / \lambda,$$

где $a = eF/m_i$; C — некоторая константа; $\lambda = 1/(N\sigma_{рез})$ ($\sigma_{рез}$ — сечение перезарядки); первое слагаемое в правой части написанного уравнения отлично от нуля лишь в узкой области скоростей. При выводе данного уравнения было использовано, что характерные скорости ионов вдоль поля значительно превышают характерные скорости ионов поперек поля.

Функция распределения ионов в рассматриваемом случае, как следует из уравнения (5.34) [см. вывод формулы (5.38)], имеет вид $f_0 = \varphi(v_y)\varphi(v_z)g(v_x)$, где $\varphi(v_j)$ — максвелловская функция распределения по скорости в заданном направлении, а функция $g(v_x)$ определяется по формуле (5.38а). Учитывая это, представим изменение функции распределения, обусловленное градиентом плотности ионов, в виде $f_1 = \varphi(v_y)\varphi(v_z)u_x\Phi(u_x)$, где $\Phi(u_x)$ является решением уравнения

$$-u_x g(u_x) + a \partial (u_x^2 \Phi) / \partial u_x = C \varphi(u_x + w) - u_x^2 \Phi / \lambda.$$

Решая данное уравнение для скоростей иона, значительно превышающих тепловые скорости атомов, получим $\Phi(u_x) = \frac{1}{2a} g(u_x)$, что, согласно формулам (5.38а) и (5.43), приводит к следующему выражению для коэффициента диффузии вдоль поля:

$$D_{\parallel} = \langle u_x^3 \rangle / 2a = (1 - \pi/4)(w^3/a) = 0,11a^{1/2}\lambda^{3/2}. \quad (5.47)$$

Здесь усреднение проведено по распределению ионов в пространстве скоростей; w — дрейфовая скорость иона, определяемая, согласно формуле (5.38б), как $w = \sqrt{2a\lambda/\pi}$.

Если нас интересует диффузия ионов в собственном газе поперек электрического поля при больших напряжениях поля, выберем ось z вдоль направления поля и представим функцию распределения $v_x f_1$ в виде: $v_x f_1 = v_x \varphi(v_x)\varphi(v_y)\Phi(v_x)$, где $\varphi(v_j)$ — максвелловские функции распределения. Тогда, учитывая, что функция распределения ионов равна $f_0 = \varphi(v_x)\varphi(v_y) \times g(v_z)$, и используя интеграл столкновений иона с атомом в форме (5.34), получим уравнение (5.42) для интересующей нас функции $\Phi(v_z)$ в следующем виде:

$$-g(v_z) + a \partial \Phi(v_z) / \partial v_z = -(1/\lambda)\Phi.$$

Поскольку средняя скорость в выделенном направлении равна нулю, при вычислении D_{\perp} мы работаем в лабораторной системе координат. Первый член в интеграле столкновений обращается

в нуль, так как подынтегральная функция нечетна относительно изменения знака скорости в направлении x .

Используя выражение (5.38а) для функции распределения ионов $g(v_z)$ и решая полученное уравнение для функции $\Phi(v_z)$, определим эту функцию. Она равна

$$\Phi(v_z) = (v_z/a)g(v_z).$$

С учетом последнего соотношения находим коэффициент диффузии ионов поперек электрического поля, согласно формуле (5.43):

$$D_{\perp} = (m_i/eF) \langle v_x^2 \rangle \omega = T \sqrt{2/\pi m_i eFN} \sigma_{\text{рез}}. \quad (5.48)$$

Представим еще один предельный случай, который был рассмотрен Ванье [16]. Именно, массы иона и частицы газа одинаковы, рассеяние иона на атоме происходит изотропно, т. е. дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma/d \cos \chi$ не зависит от угла рассеяния χ , а диффузионное сечение столкновения не зависит от скорости соударения. При этих условиях коэффициент продольной диффузии ионов в пределе больших полей равен [16]

$$D_{\parallel} = 0,22a^{1/2} \lambda^{3/2}. \quad (5.49)$$

Обобщим полученные результаты для коэффициента диффузии, представив выражение для коэффициента диффузии единой формулой, так чтобы рассчитанные по ней значения коэффициента диффузии не сильно отличались от точных значений. Наиболее удобными, с нашей точки зрения, формулами для коэффициентов продольной и поперечной диффузии, которые отвечают физике дела, являются

$$\left. \begin{aligned} D_{\parallel} &= (dw/da) (\langle v_{\parallel}^2 \rangle - \omega^2); \\ D_{\perp} &= (\omega/a) \langle v_{\perp}^2 \rangle, \end{aligned} \right\} \quad (5.50)$$

где $a = eF/m_i$, v_{\parallel} , v_{\perp} — компоненты скорости иона вдоль направления поля и перпендикулярно ему.

Точность формул (5.50) можно выяснить, сравнивая рассчитанные по ним значения с точными значениями в частных случаях, когда коэффициент диффузии определяется формулами (5.44) — (5.49). При малых напряженностях поля или при постоянной частоте столкновения эти формулы совпадают с точными [(5.44) и (5.46) соответственно]. В случае малой массы иона коэффициенты продольной и поперечной диффузии, согласно формулам (5.50), одинаковы и несколько отличаются от значений, получаемых по формуле (5.45). Так, если считать, что сечение рассеяния иона на частице газа не зависит от скорости соударения, то точное значение коэффициента диффузии, полученное с использованием формулы (5.45), на 14% превышает значения, рассчитанные по приближенным формулам (5.50).

В случае движения ионов в собственном газе при больших напряженностях поля, согласно формуле (5.50), коэффициент диффузии оказывается равным $0,145 a^{1/2} \lambda^{3/2}$, что несколько отличается от точного значения, определяемого по формуле (5.47). Для коэффициента поперечной диффузии формулы (5.48) и (5.50) в этом случае приводят к одинаковому результату. Наконец, вместо точного выражения (5.49) в последнем из рассмотренных случаев, согласно формуле (5.50), мы получаем [16] $D_{\parallel} = 0,26 a^{1/2} \lambda^{3/2}$. Проведенные сопоставления позволяют оценить точность, на которую можно рассчитывать при использовании формулы (5.50) в конкретных случаях.

Экспериментальное исследование диффузии ионов в газе во внешнем электрическом поле для не очень малых значений напряженности поля проведено в работах [164, 182, 183, 202, 210—216]. Результаты ряда измерений для коэффициента диффузии ионов вдоль и поперек электрического поля суммируются в работе Мак-Даниеля и Мозелея [214].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tyndall A. The Mobility of Positive Ions in Gases. L.—N.Y., 1938.
2. Мессис Г., Бархон Е. Электронные и ионные столкновения. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1958.
3. Dalgarno A., McDowell M. R. C., Williams A. Philos. Trans., 1958, v. A250, p. 411.
4. Dalgarno A. Philos. Trans., 1958, v. A250, p. 428.
5. Далгарно А. В сб.: Атомные и молекулярные процессы. М., «Мир», 1964, с. 557.
6. Loeb L. B. Basic Processes in Gaseous Electronics. Berkeley, 1955.
7. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика сплошных сред. М., Гостехиздат, 1953, с. 281.
8. McDaniel E. W., Martin D. W. Rev. Sci. Instr., 1971, v. 42, p. 157.
9. Hornbeck J. A., Wannier G. H. Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 458.
10. Сена Л. А. Столкновения электронов и ионов с атомами газа. Л.—М., Гостехиздат, 1948.
11. Biondi M. A. Advances Electronic and Electr. Phys., 1963, v. 18, p. 67.
12. McDaniel E. W. Collision Phenomena in Ionized Gases. N.Y., 1964.
13. Смирнов Б. М. «Успехи физ. наук», 1967, т. 92, с. 75.
14. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
15. Kihara T. Rev. Mod. Phys., 1953, v. 25, p. 944.
16. Wannier G. H. Bell. System Techn. J., 1953, v. 32, p. 170.
17. Чепмен С., Каулинг Т. Математическая теория неоднородных газов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
18. Mason E. A., Champ H. W. Ann. Physik, 1958, v. 4, p. 233.
19. Смирнов Б. М. «Докл. АН СССР», 1966, т. 168, с. 322.
20. Druyvesteyn M. J. Physica, 1930, v. 10, p. 61.
21. Morse P. M., Allis W. P., Lamar E. P. Phys. Rev., 1935, v. 48, p. 412.
22. Давыдов Б. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1937, т. 7, с. 1069.
23. Allis W. P., Allen J. Phys. Rev., 1937, v. 52, p. 703.
24. Allis W. P. Hand. Phys., 1956, Bd 21, S. 383.
25. Хаксли Л., Кромптон Р. В сб.: Атомные и молекулярные процессы. М., «Мир», 1964, с. 297.
26. Сена Л. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1946, т. 16, с. 734.
27. Перель В. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1957, т. 32, с. 526.

28. Смирнов Б. М. «Ж. техн. физ.», 1966, т. 36, с. 1864.
29. Wannier G. H. Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 567.
30. Wannier G. H. Phys. Rev., 1952, v. 87, p. 795.
31. Каган Ю. М., Перель В. И. «Докл. АН СССР», 1954, т. 98, с. 575.
32. Kihara T., Taylor M. H., Hirschfelder J. O. Phys. Fluids, 1960, v. 3, p. 715.
33. Tyndall A. M., Powell C. F. Proc. Roy. Soc., 1932, v. A136, p. 145.
34. Hornbeck J. A. Phys. Rev., 1951, v. 83, p. 374.
35. Varney R. N. Phys. Rev., 1952, v. 88, p. 362.
36. Biondi M. A., Chanin L. M. Phys. Rev., 1954, v. 94, p. 910.
37. Varney R. N. Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 708.
38. Martin D. W. e. a. Proc. of 6-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Paris, 1963, v. 1, p. 295.
39. McAfee K. B., Edelson B. Proc. of 6-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Paris, 1963, v. 1, p. 299.
40. McAfee K. B., Edelson B., Sipler D. Bull. Amer. Phys. Soc., 1964, v. 2.
41. Sinnott G. Phys. Rev., 1964, v. 136, p. A370.
42. Keller G. E. e. a. Phys. Rev., 1965, v. A140, p. 1535.
43. Saporoschenko M. Phys. Rev., 1965, v. 139A, p. 349.
44. Saporoschenko M. Phys. Rev., 1965, v. 139A, p. 352.
45. Biondi M. A., Brown S. C. Phys. Rev., 1949, v. 75, p. 1700.
46. Браун С. Элементарные процессы в плазме газового разряда. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1961, с. 90.
47. Phelps A. V., Brown S. C. Phys. Rev., 1952, v. 86, p. 102.
48. Langevin P. Ann. Chem. Phys., 1905, v. 8, p. 245.
49. Hasse H. R. Philos. Mag., 1926, v. 1, p. 139; Hasse H. R., Cook W. R. Philos. Mag., 1927, v. 3, p. 977.
50. Mitchell J. H., Ridler K. E. W. Proc. Roy. Soc., 1934, v. A146, p. 911.
51. Crompton R. W., Elford M. T. Proc. Phys. Soc., 1964, v. 74, p. 497.
52. Young R. A. e. a. Phys. Rev., 1965, v. 138A, p. 352.
53. McDaniel E. W., McDowell M. R. C. Phys. Rev., 1959, v. 114, p. 1028.
54. Margenau H. Phil. Sci., 1941, v. 8, p. 603.
55. Munson R. J., Tyndall A. M. Proc. Roy. Soc., 1941, v. A177, p. 187.
56. Tyndall A. M., Pearce A. F. Proc. Roy. Soc., 1935, v. A149, p. 426.
57. Pearce A. F. Proc. Roy. Soc., 1936, v. A155, p. 490.
58. Hoselitz K. Proc. Roy. Soc., 1941, v. A177, p. 200.
59. Hornbeck J. A. Phys. Rev., 1951, v. 84, p. 615.
60. Chanin L. M., Biondi M. A. Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 473.
61. Mulcahy M. J., Lennon J. J. Proc. Phys. Soc., 1962, v. 80, p. 626.
62. Kerr D. E., Level C. S. Bull. Amer. Phys. Soc., 1962, v. 7, p. 131.
63. Patterson P. L., Beaty E. C. Bull. Amer. Phys. Soc., 1962, v. 7, p. 635.
64. Oskam H. J., Madson J. M. Bull. Amer. Phys. Soc., 1962, v. 7, p. 636.
65. Oskam H. J., Mittelstadt V. R. Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 1435.
66. Niles F. E., Robertson W. W. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 2909.
67. Beaty E. C., Patterson P. L. Phys. Rev., 1965, v. 137A, p. 346.
68. Patterson P. L., Beaty E. C. Bull. Amer. Phys. Soc., 1962, v. 7, p. 635.
69. Orient O. J. Canad. J. Phys., 1967, v. 45, p. 3915.
70. Patterson P. L. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 1154.
71. Courville G. E., Biondi M. A. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 616.
72. Hackam R. Brit. J. Appl. Phys., 1966, v. 17, p. 197.
73. Dutton J., Williams E. M. Proc. of 7-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Belgrade, 1965, v. 1, p. 40; Proc. Phys. Soc., 1964, v. 84, p. 471.
74. Jaeger G., Otto W. Z. Phys., 1962, Bd 169, S. 517.
75. McAfee K. B., Sipler D., Edelson D. Phys. Rev., 1967, v. 160, p. 130.
76. Madson J. M., Oskam H. J. Phys. Lett., 1967, v. 25A, p. 407.
77. Meyerott R. Phys. Rev., 1946, v. 70, p. 671.
78. Orient O. J. Phys. Lett., 1968, v. 27A, p. 542.
79. Skullerrud H. R., Berge T. Proc. of 7-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Amsterdam, 1971, p. 622.

80. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. *Механика*. М., Физматгиз, 1958.
81. Smith D., Corsey M. J. *J. Phys.* 1968, v. B1, p. 650.
82. Фирсов О. Б. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1951, т. 21, с. 1001.
83. Демков Ю. Н. «Зап. Ленингр. горного ин-та», 1952, т. 146, с. 74.
84. Holstein T. J. *Chem. Phys.*, 1952, v. 56, p. 832.
85. Сена Л. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1939, т. 11, с. 1320.
86. Смирнов Б. М. «Докл. АН СССР», 1964, т. 157, с. 325.
87. Мордвинов Ю. П., Смирнов Б. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1965, т. 48, с. 133.
88. Бете Г., Солпитер Э. *Квантовая механика атомов*. Пер. с англ. М., Физматгиз, 1960.
89. Rothe E. W., Bernstein R. B. *J. Chem. Phys.*, 1959, v. 31, p. 1619.
90. Dalgarno A., Kingdon A. E. *Proc. Phys. Soc.*, 1959, v. 73, p. 455.
91. Смирнов Б. М. *Асимптотические методы в теории атомных столкновений*. М., Атомиздат, 1973.
92. Dandurand P., Holt R. B. *Phys. Rev.*, 1951, v. 82, p. 278.
93. Chanin L. M., Steen M. *Phys. Rev.*, 1963, v. 132, p. 2554.
94. Lee Y., Mahan B. H. *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 43, p. 2016.
95. Палюх Б. М., Савчин Л. С. «Теплофизика высоких температур», 1968, т. 6, с. 638.
96. Musa G. e. a. *Proc. of 9-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases*. Bucharest, 1969, p. 10.
97. Моргулис Н. Д., Пржонский А. М. «Ж. техн. физ.», 1971, т. 41, с. 992.
98. Beaty E. C., Patterson P. L. *Proc. of 6-th Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases*. Paris, 1963, v. 1, p. 289.
99. Beaty E. C. *Phys. Rev.* 1956, v. 104, p. 17.
100. Beaty E. C. *Proc. of 5-th Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases*. Amsterdam, 1962, v. 1, p. 183.
101. Madson J. M., Oskam H. J. *Phys. Lett.*, 1967, v. 25A, p. 407.
102. Popescu I., Heide R. Z. *Phys.*, 1969, Bd. 220, S. 337.
103. Bhattacharya A. K. *J. Appl. Phys.*, 1970, v. 41, p. 1707.
104. Chen C. L. *Phys. Rev.*, 1963, v. 131, p. 2550.
105. Бродский В. Б. и др. «Ж. техн. физ.», 1970, т. 40, с. 1931.
106. Naskam R. J. *Phys.*, 1969, v. B2, p. 790.
107. Фуголь И. Я., Григорашенко О. Н., Мышкис Д. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1971, т. 60, с. 423.
108. Smith D., Cromeey P. R. *J. Phys.*, 1968, v. B1, p. 638.
109. Popescu I., Niculescu N., Popescu A., J. *Phys.*, 1968, v. D1, p. 313.
110. Archambault Y. e. a. *Proc. of 10-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases*. Oxford, 1971, p. 23.
111. Vitols A. P., Oskam H. J. *Phys. Rev.*, 1972, v. 5A, p. 2618.
112. Patterson P. L. *Phys. Rev.*, 1970, v. 2A, p. 1154.
113. Gusinov M. A., Gerber R. A., Gerado J. B. *Phys. Rev., Lett.*, 1970, v. 25, p. 1248.
114. Gerber R. A., Gusinov M. A. *Phys. Rev.*, 1971, v. 4A, p. 2027.
115. Фуголь И. Я., Самоваров В. Н., Старков М. Г. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1971, т. 60, с. 1637.
116. Higgins L. D., Smith F. J. *Molec. Phys.*, 1968, v. 14, p. 399.
117. Smith D., Cromeey P. R. *J. Phys.*, 1968, v. B1, p. 638.
118. Schummers I. H. e. a. *Phys. Rev.*, 1973, v. 7A, p. 683.
119. Kovar F. R., Varney R. N. *Proc. of 6-th Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases*. Paris, 1963, v. 1, p. 311.
120. Kovar F. R. *Phys. Rev.*, 1964, v. 133A, p. 681.
121. Mierdel G. Z. *Phys.*, 1943, Bd. 121, S. 574.
122. Biondi M. A. *Phys. Rev.*, 1953, v. 90, p. 730.
123. Sugawara M., Gregory V. C. *Phys. Rev.*, 1970, v. 2A, p. 439.
124. Дудко Д. Я., Корчевой Ю. П., Лукашенко В. И. «Ж. техн. физ.», 1971, т. 41, с. 1164.
125. Lee Y., Mahan B. H. *J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, p. 2893.

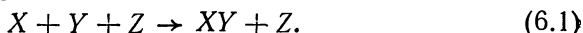
126. Harris J. H., Balfour D. J. Phys., 1968, v. D1, p. 409.
127. Saporoschenko M. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 768.
128. Massey H. S. W., Mohr C. B. O. Proc. Roy. Soc., 1934, v. A144, p. 188.
129. Massey H. S. W., Smith R. A. Proc. Roy. Soc., 1933, v. A142, p. 142.
130. Lynn N., Moiseiwitsch B. L. Proc. Phys. Soc., 1957, v. A70, p. 574.
131. Ferguson A. F., Moiseiwitsch B. L. Proc. Phys. Soc., 1959, v. 74, p. 457.
132. Holstein T. Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 567.
133. Dalgarno A., McDowell M. R. C. Proc. Phys. Soc., 1956, v. A69, p. 615.
134. Pešić S. S., Janev R. K. Proc. Phys. Soc., 1968.
135. McConnell J. C., Moiseiwitsch B. L. J. Phys., 1969, v. B2, p. 821.
136. Pešić S. S., Janev R. K., Davidović D. M. Proc. of 9-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Bucharest, 1969, p. 5.
137. Heiche G., Mason E. A. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4687.
138. Смирнов Б. М. «Докл. АН СССР», 1968, т. 181, с. 61.
139. Мордвинов Ю. П., Смирнов Б. М. «Теплофизика высоких температур», 1967, т. 5, с. 219.
140. McAfee K. B., Edelson D., Sipler D. Bull. Amer. Phys. Soc., 1964, v. 2.
141. Madson J. M., Oskam H. J., Chanin L. M. Phys. Rev. Lett., 1965, v. 15, p. 1018.
142. Beaty E. C., Brown J. C., Dalgarno A., Phys. Rev. Lett. 1966, v. 16, p. 723.
143. Brown J. C. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2707.
144. Gupta B. K. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 3797.
145. Smith A. L., Chow K. W. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1010.
146. Lin B. Phys. Rev. Lett., 1971, v. 27, p. 1251.
147. Martin D. W. e. a. Proc. of 6-th Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Paris, 1963, v. 1, p. 295.
148. Keller G. E., Martin D. W., McDaniel E. W. Phys. Rev., 1965, v. 140A, p. 1535.
149. Saporoschenko M. Phys. Rev., 1958, v. 111, p. 1550.
150. Varney R. N. Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 708.
151. McAfee K. B., Edelson B. Proc. of 6-th Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Paris, 1963, v. 1, p. 299.
152. Woo-Schien-Bian. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 1261.
153. Varney R. N. Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 708.
154. Kovar F. R., Beaty E. C., Varney R. N. Phys. Rev., 1957, v. 107, p. 1490.
155. Vogel J. K. Z. Phys., 1957, Bd 148, S. 335.
156. Frommhold L. Z. Phys., 1960, Bd 160, S. 554.
157. Varney R. N. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, p. 1314.
158. Davies P. G., Dutton J., Llewellyn-Jones F. Proc. of 5-th Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Amsterdam, 1962, v. 2, p. 1326.
159. Dahlquist J. A. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1203.
160. Varney R. N., Dahlquist J. A. Proc. of 6-th Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Paris, 1963, v. 1, p. 309.
161. Samson J. A. R., Weissler G. L. Phys. Rev., 1965, v. 137A, p. 381.
162. Bloomfield C. H., Hasted J. B. Brit. J. Appl. Phys., 1966, v. 17, p. 449.
163. McKnight L. G., McAfee K. B., Sipler D. P. Phys. Rev., 1967, v. 164, p. 62.
164. Moseley J. T. e. a. Phys. Rev., 1969, v. 178, p. 240.
165. Huntress W. T. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2146.
166. Bennet W. H. Phys. Rev., 1940, v. 58, p. 992.
167. Lauer E. J. J. Appl. Phys., 1952, v. 23, p. 300.
168. Person K. B., Brown S. C. Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 729.
169. Rose D. J. J. Appl. Phys., 1960, v. 31, p. 643.
170. Varney R. N. Phys. Rev., Lett., 1960, v. 5, p. 559.
171. Mason E. A., Vanderslice J. T. Phys. Rev., 1959, v. 114, p. 497.
172. Barnes W. S., Martin D. W., McDaniel E. W. Phys. Rev. Lett., 1961, v. 6, p. 110.
173. Chanin L. M. Phys. Rev., 1961, v. 123, p. 526.
174. Dawson P. H., Ticher A. W. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 672.
175. Sinnott G. Phys. Rev., 1964, v. 136A, p. 370.
176. Kurschner F. Z. Naturforsch., 1963, Bd. 18A, S. 879.

177. Skullerud H. R. Proc. of 7-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Belgrade, 1965, v. 1, p. 50.
178. Saporoschenko M. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2760.
179. Boucique R., Mortier P. Proc. of 7-th Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Belgrade., 1965, v. 1, p. 44.
180. Dutton J. e. a. Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1966, v. A259, p. 299.
181. Albritton D. L. e. a. Phys. Rev., 1968, v. 171, p. 94.
182. Miller T. M. e. a. Phys. Rev., 1968, v. 173, p. 115.
183. Fleming L. A., Tunnicliffe R. T., Rees J. A. J. Phys., 1969, v. B2, p. 780.
184. Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д. Справочник по дипольным моментам. М., «Высшая школа», 1971.
185. Doehring A. Z. Naturforsch., 1952, Bd. 7a, S. 253.
186. McDaniel E. W., Crane H. R. Rev. Sci. Instr., 1957, v. 28, p. 684.
187. Schulz-Du Bois E. Z. Phys., 1956, Bd. 145, S. 269.
188. Burch D. S., Geballe R. Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 183.
189. Eiber H. Z. angew. Phys., 1963, Bd. 15, S. 103.
190. Mentzoni M. H. Phys. Rev., 1964, v. 134A, p. 80.
191. Yang G., Conway D. C. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 1729.
192. Phelps A. V., Pack J. L., Phys. Rev. Lett., 1961, v. 6, p. 111.
193. Pack J. L., Phelps A. V. Bull. Amer. Phys. Soc., 1962, v. 7, p. 131.
194. Chanin L. M., Phelps A. V., Biondi M. A., Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 219.
195. Rees J. A. Austral. J. Phys., 1965, v. 18, p. 41.
196. Beaty E. C., Branscomb L. M., Patterson P. L. Bull. Amer. Phys. Soc., 1962, v. 7, p. 131.
197. Voshall R. E., Pack J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1990.
198. Dutton J., Howells P. J. Phys., 1968, v. B1, p. 1160.
199. Flemming J. A., Rees J. A. J. Phys., 1969, v. B2, p. 423.
200. Varney R. N. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 370.
201. McKnight L. G. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 762.
202. Snuggs R. M. e. a. Phys. Rev., 1971, v. 3A, p. 477.
203. Johnson R., Brown H. L., Biondi M. A. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 186.
204. Munson R. J., Tyndall A. M., Hoselitz K. Proc. Roy. Soc., 1939, v. A172, p. 43.
205. Munson R. J., Hoselitz K. Proc. Roy. Soc., 1939, v. A172, p. 28.
206. Munson R. J. Proc. Roy. Soc., 1939, v. A172, p. 51.
207. Blank A. J. Phys., 1908, v. 7, p. 825.
208. David H. G., Munson R. J. Proc. Roy. Soc., 1941, v. A177, p. 192.
209. Леонтович М. А. Статистическая физика. М., ГТТИ, 1944.
210. Dutton J. e. a. Philos. Trans. Roy. Soc. London, 1966, v. A259, p. 339.
211. Moseley J. T. e. a. Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 873.
212. Moseley J. T. e. a. Phys. Rev., 1969, v. 178, p. 234.
213. Flemming J. A., Tunnicliffe R. J., Rees J. A. J. Phys., 1969, v. D2, p. 551.
214. McDaniel E. W., Moseley J. T. Phys. Rev., 1971, v. 3A, p. 1040.
215. Gray D. R., Rees J. A. Proc. of 10-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Oxford, 1971, p. 4.
216. Volz D. J. e. a. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 1106.
217. Orient O. J. J. Phys., 1971, v. B4, p. 1257.
218. Orient O. J. J. Phys., 1972, v. B5, p. 1056.
219. Elford M. T. Austral. J. Phys., 1971, v. 24, p. 705.
220. Gatland I. R. Phys. Rev. Lett., 1972, v. 29, p. 9.
221. Mason E. A., O'Hara H., Smith F. J. J. Phys., 1972, v. B5, p. 169.
222. Yong C. E., Edelson D., Falconer W. E. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4295.
223. Yong C. E., Falconer W. E. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 918.
224. Gunton R. C., Shaw T. M. Phys. Rev., 1965, v. A140, p. 748.
225. Weller C. S., Biondi M. A. Phys. Rev., 1968, v. 172, p. 198.
226. Lineberger W. C., Puckett L. J. Phys. Rev., 1969, v. 186, p. 116.
227. Радциг А. А., Смирнов Б. М. «Докл. АН СССР», 1973.

ОБРАЗОВАНИЕ СЛОЖНЫХ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ ПРИ ТРОЙНЫХ СОУДАРЕНИЯХ

§ 6.1. МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ СВЯЗАННОГО СОСТОЯНИЯ СТАЛКИВАЮЩИХСЯ ЧАСТИЦ ПРИ ТРОЙНОМ СОУДАРЕНИИ

В данной главе будут исследованы процессы образования молекул и молекулярных ионов, которые протекают по схеме



Если не учитывать обратного процесса, то уравнение баланса для плотности частиц имеет вид

$$d[XY]/dt = \mathcal{K}[X][Y][Z]. \quad (6.2)$$

Здесь $[A]$ — плотность частиц соответствующего сорта; \mathcal{K} — константа рассматриваемого процесса тройного соударения частиц, которая не зависит от плотности частиц и имеет размерность $см^6/сек$. Определение константы \mathcal{K} и составляет задачу данной главы.

Рассматриваемый механизм (6.1) приводит к образованию связанного состояния частиц. Третья частица уносит избыток энергии этих частиц, так что ее присутствие необходимо для образования связанного состояния. Существует ряд механизмов, обеспечивающих процесс (6.1). Один из них, который был рассмотрен ранее (гл. 4), состоит в образовании неустойчивого связанного состояния при соударении двух частиц — промежуточного долгоживущего комплекса. Долгоживущий комплекс переходит в устойчивое связанное состояние в результате соударения с третьей частицей, если до соударения он не успевает самопроизвольно распасться. Такой механизм реализуется при соударении сложных частиц, для которых время жизни промежуточного комплекса велико.

Если время жизни промежуточного комплекса — время сильного взаимодействия сталкивающихся частиц — оказывается порядка времени соударения, то константа тройного процесса (6.1) может быть оценена по формуле Томсона [1]. В этом случае первоначальное устойчивое связанное состояние частиц оказывается колебательно-вращательно возбужденным, причем энергия диссоциации этого состояния порядка тепловой энергии частиц. Далее, в результате последующих соударений с частицами третьего сорта образуемая молекула (или молекулярный ион) переходит в основное колебательное состояние.

Теория Томсона описывает процесс образования связанного состояния двух классических частиц X и Y при упругом соударении с третьей частицей Z . Характерная энергия соударения частиц, которая близка к тепловой энергии частиц T , значительно меньше энергии диссоциации системы $X-Y$, находящейся в основном состоянии. При таких условиях процесс рекомбинации частиц X и Y можно рассматривать как упругое столкновение трех частиц, движущихся по классическим законам, причем в результате соударения частице Z передается энергия порядка T .

Обмен энергией при тесном соударении частицы Z с частицами X и Y оказывается по порядку величины равным энергии их относительного движения, которая близка к тепловой энергии частиц T (массы частиц X и Z или Y и Z считаются одного порядка). Поэтому для образования связанного состояния частиц X и Y после столкновения с частицей Z необходимо, чтобы потенциал взаимодействия частиц X и Y в процессе соударения их с частицей Z также был порядка тепловой энергии.

Следуя Томсону, введем критический радиус на основе соотношения $U(b) \sim T$, где U — потенциал взаимодействия рекомбинирующих частиц X и Y . Согласно приведенным выше рассуждениям, частота превращения частиц X в XY является произведением частоты $[Z] \langle v\sigma \rangle$ столкновения частицы X или Y с частицами сорта Z (в результате соударения частицы обмениваются энергией порядка T) на вероятность $[Y]b^3$ того, что расстояние между рекомбинирующими частицами не превышает критического радиуса b . Отсюда получаем следующую оценку для константы тройной рекомбинации:

$$\mathcal{K} \sim \bar{v} \sigma b^3. \quad (6.3)$$

Этот результат справедлив при малой плотности частиц третьего сорта, когда расстояния порядка размера критической области частицы X и Y проходят без столкновения с частицами Z , т. е. при

$$[Z] \sigma b \ll 1. \quad (6.4)$$

Другая трактовка соотношения (6.3) — длина пробега частиц X и Y относительно соударения с частицами Z значительно превышает размер критической области.

Исследуем механизм рекомбинации при тройном соударении атомов или атомных ионов, связанный с образованием долгоживущего комплекса [формула (4.10)]. Хотя по своей идее подобный механизм более подходит для сложных систем, которые были рассмотрены в гл. 4, мы убедимся, что полученный в данном случае результат может быть применим и для простых систем.

На рис. 6.1 приведен потенциал взаимодействия двух атомов, который позволяет понять картину образования долгоживущего комплекса при соударении атомов. Центробежное отталкивание между атомами создает центробежный барьер, что приводит к появлению квазисвязанных состояний атомов, нахо-

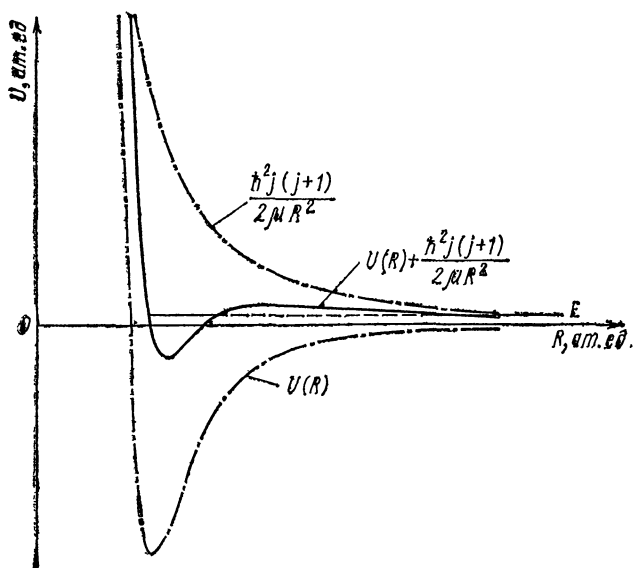


Рис. 6.1. Потенциал взаимодействия двух атомов. Наличие горба в эффективном потенциале взаимодействия атомов приводит к появлению автоионизационных состояний, одно из которых при энергии E показано на рисунке.

дящихся в непрерывном спектре. Время жизни большинства из этих состояний много больше характерных колебательных и вращательных времен, что позволяет воспользоваться моделью долгоживущего комплекса при исследовании рекомбинации атомов [2, 76, 77, 87].

Используем формулу (4.10) для константы тройной рекомбинации через образование одного из автоионизационных состояний. Время жизни автоионизационного состояния тем больше, чем выше и шире барьер, но тем меньше при этом константа образования автоионизационного состояния $(XY)^{**}$. Определим величину $k_{\text{зах}}$ из принципа детального равновесия. Если рассматриваемое автоионизационное состояние молекулы XY находится в термодинамическом равновесии с непрерывным спектром, то из равенства числа прямых и обратных переходов имеем

$$[X][Y] k_{\text{зах}} = [(XY)^{**}] / \tau. \quad (6.5)$$

С другой стороны, согласно формуле Саха, плотности атомов и молекул с данными значениями квантовых чисел при наличии термодинамического равновесия связаны соотношением

$$\frac{[X][Y]}{[(XY)**]} = \frac{g_X g_Y}{g_{XY}} \left(\frac{\mu T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp(E/T). \quad (6.6)$$

Здесь $[(XY)**]$ — плотность молекул в автоионизационном состоянии, находящихся в одном колебательно-вращательном состоянии; g_X, g_Y, g_{XY} — статистический вес атомов и молекулы, определяемый их электронным состоянием; μ — приведенная масса атомов X и Y ; E — энергия возбуждения автоионизационного состояния, отсчитанного от границы непрерывного спектра.

Сравнивая два полученных соотношения, определим величину $k_{\text{захвт}}$, входящую в формулу (4.10). Тогда для константы тройной рекомбинации получим

$$\mathcal{K} = \sum_{j,v} \frac{g_X}{g_X g_Y} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu T} \right)^{3/2} k_{\text{т,ш}}(j, v, T) \exp(-E_{j,v}/T). \quad (6.7)$$

Здесь j, v — вращательное и колебательное квантовое число соответственно. При получении соотношения (6.7) мы использовали предположение о максвелловском распределении атомов по энергиям поступательного движения. Это было использовано и при нахождении величины $k_{\text{захвт}}$. Далее, само автоионизационное состояние считается долгоживущим по сравнению с характерными молекулярными временами. Соотношение (6.7) хорошо выполняется для большинства автоионизационных состояний рассматриваемого типа. И, наконец, в формуле (6.7) заложено предположение, что тушение автоионизационного состояния молекулы в результате соударения с частицей третьего сорта Z приводит к образованию устойчивого состояния молекулы $(XY)^*$. Вероятность диссоциации этого состояния при последующих соударениях с частицами Z мала. Формула (6.7) имеет довольно общий характер. Формула Томсона получается из нее, если ограничиться только такими автоионизационными состояниями, время жизни которых сравнимо с временем столкновения частиц.

Проведем вычисление константы тройной рекомбинации атомов, считая, что константа тушения автоионизационного состояния $k_{\text{т,ш}}$ не зависит от квантовых чисел j и v и что плотность автоионизационных уровней достаточно велика. Согласно второму предположению, в формуле (6.7) можно перейти к интегрированию по номерам состояний, так что формула примет вид

$$\mathcal{K} = \frac{g_{XY}}{g_X g_Y} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu T} \right)^{3/2} k_{\text{т,ш}}(T) f(T), \quad (6.8)$$

где $f(T) = \int (2j+1) dj \int dv \exp(-E_{j,v}/T)$.

Нашей задачей является вычисление функции $f(T)$.

Номер колебательного квантового состояния ν может быть найден из условия квантования Бора

$$\int_{R_1(E)}^{R_2(E)} \sqrt{2\mu \left[E_{j,\nu} - U(R) - \frac{\hbar^2 (j + 1/2)^2 (R)}{2\mu R^2} \right]} dR = \pi \hbar (\nu + 1/2), \quad (6.9)$$

где R_1, R_2 — нули подкоренного выражения; $U(R)$ — потенциал взаимодействия атомных частиц. Подставляя соотношение (6.9) в формулу для $f(T)$ и переходя к интегрированию по энергии, получаем

$$f(T) = (V \sqrt{2\mu} / 2\pi \hbar) \int (2j + 1) dj \times \\ \times \int_{R_1}^{R_2} dR \int \exp(-E/T) dE \left[E - U - \frac{\hbar^2 (j + 1/2)^2}{2\mu R^2} \right]^{-1/2}.$$

Выполним сначала интегрирование по моменту ядер j . Величина j изменяется в пределах от j_{\min} до j_{\max} . Минимальное значение момента ядер j_{\min} при заданных значениях E и R находим из условия, чтобы высота центробежного барьера совпала с энергией частиц E .

При меньших значениях момента ядер при данной энергии соударения невозможны подбарьерные переходы. Минимальное значение момента ядер j_{\min} определяется формулой $\hbar^2 (j_{\min} + 1/2)^2 / 2\mu r_0^2 = E - U(r_0)$, где r_0 дается соотношением $E = U(r_0) - (1/2) r_0 U'(r_0)$ и представляет собой наименьшее расстояние сближения ядер при прицельном параметре соударения, начиная с которого и при меньших значениях прицельного параметра соударения происходит захват частиц в классическом случае.

Максимальное значение момента ядер j_{\max} определим из соотношения $\hbar^2 (j_{\max} + 1/2)^2 / 2\mu R^2 = E - U(R)$. Связанное состояние частиц, через образование которого совершается рассматриваемый процесс, возможно только при меньших значениях момента ядер. Проводя интегрирование по моменту ядер, получим для константы тройного захвата

$$\mathcal{K} = \frac{8V\pi}{T^{3/2}} k_{\text{тыш}} \frac{g_{XY}}{g_X g_Y} \int_0^\infty dE \exp(-E/T) \times \\ \times \int_{R < R_0} R^2 dR \sqrt{E - U(R) - \frac{R_0^2}{R^2} [E - U(R_0)]}. \quad (6.10)$$

Если при больших расстояниях между ядрами потенциал взаимодействия частиц убывает резко $U(R) \sim R^{-n}$, где $n > 6$, то

константа тройного захвата определяется областью расстояний между ядрами, где притяжение максимально. Оставляя только второе слагаемое в формуле (6.10), приведем ее к виду

$$\mathcal{K} = 8 \sqrt{\pi} \frac{g_{XY}}{g_X g_Y} k_{\text{туш}} \int_{U < 0} \sqrt{-U/T} R^2 dR. \quad (6.11)$$

В другом предельном случае ($n < 6$) константа тройного захвата определяется далекими расстояниями, где $U(R_0) \sim T$. Считая, что потенциал взаимодействия частиц в этой области расстояний хорошо аппроксимируется зависимостью $U(R) = -A/R^n$, получим на основе формулы (6.10)

$$\mathcal{K} = 8 \sqrt{\pi} \frac{g_{XY}}{g_X g_Y} k_{\text{туш}} b^3 \varphi_n, \quad (6.12a)$$

где b — критический радиус, определяемый из условия $U(b) \sim T$; величина φ_n равна

$$\varphi_n = \Gamma\left(\frac{3}{2} + \frac{3}{n}\right) \left(\frac{n-2}{2}\right)^{3/n} \times \\ \times \int_0^1 \sqrt{1 + \frac{2}{(n-2)x^n} - \frac{n}{(n-2)x^2}} x^2 dx. \quad (6.12b)$$

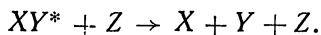
В частности, для поляризационного взаимодействия $\varphi_n = 0,76$.

Как видно, для не очень резко убывающего потенциала взаимодействия частиц ($n < 6$) данный механизм тройной рекомбинации через образование автоионизационного состояния приводит к той же зависимости от параметров задачи, что и теория Томсона. Теория Томсона описывает одновременное соударение трех частиц. В данном случае время соударения с третьей частицей много меньше времени жизни автоионизационного состояния рекомбинирующих частиц. Хотя образование долгоживущего комплекса из двух частиц маловероятно, но время жизни комплекса велико. В результате получаем, что данный механизм вносит вклад в константу образования связанного состояния, сравнимый с вкладом одновременного соударения трех частиц. В случае резко меняющегося потенциала ($n > 6$) константа тройного захвата целиком описывается рассмотренным механизмом рекомбинации.

Обсудим пределы применимости полученных формул. Они справедливы, если центробежный барьер слабо прозрачен и в области связанных состояний колебательные уровни энергии близки. Для не очень резко меняющегося потенциала ($n < 6$) критерии, отвечающие обоим условиям, совпадают и дают $\frac{\mu^{3/2} T^{1/2} R_0}{\hbar} \gg 1$, что хорошо выполняется. Для резко, меняю-

щегося потенциала при достаточно низких температурах и для легких ядер второе условие может быть нарушено.

Установим связь между константой тройного захвата и константой обратного процесса:



Возбужденное состояние молекулы XY^* будем отмечать индексом n , так что D_n — энергия диссоциации молекулы в рассматриваемом колебательно-вращательном состоянии. Если система находится в термодинамическом равновесии, то из равенства числа прямых и обратных переходов имеем

$$[XY]^* [Z] k_n = [X] [Y] [Z] \mathcal{K}_n^{\circ},$$

где \mathcal{K}_n° — константа тройного захвата с образованием молекулы в состоянии n ; k_n — константа обратного процесса. С другой стороны, плотности частиц связаны соотношением Саха (6.6)

$$\frac{[X][Y]}{[XY^*]} = \frac{g_X g_Y}{g_{XY}} \left(\frac{\mu T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp(-D_n/T),$$

где μ — приведенная масса ядер; g_X , g_Y , g_{XY} — статистические веса соответствующих частиц, определяемые их электронным состоянием. Отсюда получаем

$$\mathcal{K}_n^{\circ} = k_n \left(\frac{1}{g} \right) \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu T} \right)^{3/2} \exp(D_n/T). \quad (6.13)$$

Это соотношение между константами скоростей не зависит от распределения частиц по состояниям, так что оно справедливо в общем случае при наличии максвелловского распределения частиц по скоростям. Оно связано с принципом детального равновесия для рассматриваемых прямого и обратного процессов.

На основе полученного состояния находим для константы тройного захвата [3]

$$\mathcal{K}^{\circ} = \sum_n W_n \mathcal{K}_n^{\circ} = \sum_n W_n k_n \frac{1}{g} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{\mu T} \right)^{3/2} \exp(D_n/T), \quad (6.14)$$

где W_n — вероятность того, что первоначально образующаяся в n -м возбужденном состоянии молекула не распадется при последующих столкновениях с частицами Z , а перейдет в менее возбужденное состояние.

Наряду с рассмотренными механизмами образования связанного состояния частиц при тройном соударении существенным может оказаться механизм, отвечающий изменению электронного состояния системы. Такой механизм может быть важным, если имеется несколько электронных состояний для системы частиц XYZ , причем этим состоянием отвечает одна и та же энергия при бесконечном разведении данных трех частиц.

Рассмотрим один из механизмов тройной рекомбинации атомов или ионов, который обусловлен переходом между электронными состояниями системы и носит довольно общий характер. Он осуществляется при соударении трех частиц одинакового сорта для процессов типа $A^+ + 2A \rightarrow A_2^+ + A$; $3A \rightarrow A_2 + A$. Для первой из представленных реакций потребуем, чтобы электронная оболочка атомов была замкнутой, для второй — чтобы атом обладал одним валентным s -электроном.

Система, состоящая из двух частиц, при конечном расстоянии между ядрами может находиться в двух электронных состояниях. В случае молекулярного иона A_2^+ это четное или нечетное состояние, в зависимости от того, сохраняет или изменяет знак волновая функция электронов при отражении электронов относительно плоскости симметрии (плоскости, которая перпендикулярна соединяющей ядра линии и делит ее пополам). В случае молекулы A_2 это симметричное или антисимметричное состояние, в зависимости от того, сохраняет или изменяет знак координатная функция электронов при перестановке электронов местами, т. е. равен нулю или единице полный спин электронов. Четное состояние в первом случае и симметричное во втором отвечают устойчивому связанному состоянию частиц, нечетное и антисимметричное состояния соответствуют отталкиванию между частицами.

Система трех частиц для атомов в S -состоянии и валентной дырки в случае A_3^+ , а также трех одноэлектронных атомов с валентными s -электронами в случае A_3 обладает тремя электронными состояниями. Эти состояния вырождаются при разведении ядер на бесконечное расстояние друг от друга. Если на бесконечность удалить один атом A , то электронные состояния распадутся на два — четное или нечетное для A_2^+ и симметричное или антисимметричное для оставшихся на конечном расстоянии двух атомов $A-A$.

Если ядра образуют равносторонний треугольник, то появляется дополнительная симметрия системы. Именно, при повороте электронов относительно центра треугольника на угол $2\pi/3$ не изменяется гамильтониан электронов. Наличие двух типов симметрии, связанных с отражением относительно плоскости симметрии — высоты треугольника — и поворотом относительно центра симметрии, приводит к вырождению уровней энергии. Другими словами, при конфигурации равностороннего треугольника два нижних по энергии электронных состояния системы совпадают [4].

Пересечение электронных уровней энергии приводит к переходам между соответствующими им электронными состояниями в случае, если в процессе их столкновения достигаются конфигурации, близкие к конфигурации равностороннего треугольника. Такие переходы и определяют рассматриваемый здесь ме-

ханизм образования молекулы или молекулярного иона при тройном соударении. Допустим, что две рекомбинирующие частицы находились на отталкивательном терме. Соударение их с третьей частицей, связанное с рассматриваемым электронным переходом, переводит эти частицы на терм, соответствующий притяжению. Таким образом, в результате электронного перехода образуется связанное состояние сталкивающихся частиц.

Оценим константу тройного захвата, отвечающую рассматриваемому механизму. Будем считать сечение перехода между электронными состояниями $\sigma_{\text{пер}}$ постоянным, ибо оно слабо зависит от скорости соударения частиц [4]. Тогда константа разрушения возбужденной молекулы $k_{\text{дисс}}$ оказывается порядка

$$k_{\text{дисс}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} T^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} \exp(-\varepsilon/T) d\varepsilon \sqrt{\frac{2\varepsilon}{\mu}} \sigma_{\text{пер}} \sim \\ \sim \frac{1D}{\sqrt{\mu T}} \sigma_{\text{пер}} \exp(-D/T), \quad (6.15)$$

где D — энергия диссоциации возбужденной молекулы.

Мы предполагали, что всякий переход между электронными состояниями приводит к диссоциации молекулы. Это справедливо, если сечение перехода между электронными состояниями мало. Только в таком случае для энергии столкновения, превышающей энергию диссоциации молекулы, электронный переход будет сопровождаться распадом молекулы. В противном случае при близких значениях энергии диссоциации и энергии соударения за то большое время, в течение которого вся энергия сумеет сосредоточиться на степени свободы системы, приводящей к распаду молекулы, успеет произойти обратный электронный переход. Тогда экспоненциальная зависимость константы диссоциации окажется более сильной.

Подставляя выражение (6.15) в формулу (6.14), находим, что при сделанных предположениях основной вклад в константу тройного захвата вносят переходы в состояние с энергией связи порядка энергии диссоциации молекулы. Учитывая это, получаем, что константа тройного захвата по порядку величины равна

$$\mathcal{K} \sim \frac{\hbar^3}{(\mu T)^{3/2}} \frac{D}{\sqrt{\mu T}} \sigma_{\text{пер}} n \sim \frac{\hbar^3}{(\mu T)^{3/2}} \frac{D}{\sqrt{\mu T}} \times \\ \times \sigma_{\text{пер}} \frac{(D\mu)^{3/2}}{\hbar^3} R_0^3 \sim \frac{R_0 D^{5/2}}{\mu^{1/2} T^2} \sigma_{\text{пер}},$$

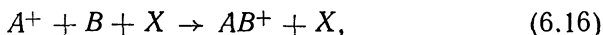
где $n \sim R_0^3 (D\mu^{3/2}) \hbar^3$ — число состояний молекулы, в которые происходит переход, так что R_0 — характерное расстояние между ядрами образующейся молекулы при энергии диссоциации

порядка энергии диссоциации молекулы в основном состоянии; μ — приведенная масса ядер.

В области применимости данной формулы константа тройного захвата, согласно рассмотренному механизму, меньше, чем дает теория Томсона. Эти результаты сравнимы, если сечение электронного перехода близко к поперечному сечению молекулы.

§ 6.2. ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ АТОМНЫМИ И МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ИОНАМИ

Пусть в атомном газе могут образовываться как атомные, так и молекулярные ионы. Переход от атомных к молекулярным ионам осуществляется при тройных соударениях и протекает по схеме



где A^+ — ион, B , X — атомы. Если в газе поддерживается термодинамическое равновесие между ионами и атомами, то соотношение между плотностью атомных ионов $[A^+]$, молекулярных ионов $[AB^+]$ и атомов $[B]$ определяется формулой Саха:

$$\frac{[A^+]}{[AB^+]} = \frac{1}{[B] R_0^3} \exp(-D/T). \quad (6.16a)$$

Здесь R_0 по порядку величины равно размеру молекулярного иона; D — энергия диссоциации молекулярного иона; T — температура газа. Использование формулы (6.16) дает, что при комнатных температурах и давлениях ~ 1 мм рт. ст. и выше при наличии термодинамического равновесия между ионами и газом в слабоионизованной плазме большая часть ионов является молекулярными, если энергия диссоциации молекулярных ионов составляет десятые доли электронвольта или превышает эту величину.

В атомном газе ионы образуются при ионизации атомов и, как правило, первоначально являются атомными. В такой системе в реальных условиях соотношение между плотностью атомных и молекулярных ионов зависит от скорости образования молекулярных ионов, скорости образования атомных ионов и скорости уничтожения атомных ионов в результате их рекомбинаций на стенках и в объеме газа.

Формула Томсона (6.3) позволяет установить зависимость константы превращения атомного иона в молекулярный, если задан закон взаимодействия сталкивающихся частиц. Поэтому теория Томсона была использована в первых расчетах [5, 6] коэффициента конверсии. Сосредоточим внимание на процессе образования молекулярного иона в собственном газе, когда этот процесс происходит по схеме



Будем считать, что потенциал взаимодействия иона с атомом носит поляризационный характер: $U(R) = -\beta e^2 / 2R^4$ (β — поляризуемость атома). Тогда, согласно формуле Томсона (6.3), с точностью до постоянного множителя C коэффициент конверсии равен [7]

$$\mathcal{K} = C \frac{(\beta e^2)^{5/4}}{M^{1/2} T^{3/4}}. \quad (6.18)$$

Эта формула может быть получена непосредственно из соображений размерности. Как следует из анализа, проведенного при выводе формулы Томсона (6.3), молекулярный ион первоначально образуется в высоковозбужденном колебательно-вращательном состоянии с энергией диссоциации порядка T , а затем при последующих соударениях с атомами газа переходит в менее возбужденные состояния.

Поскольку последующие столкновения определяются парными соударениями, основное время тратится на захват в возбужденные состояния. Поэтому коэффициент конверсии зависит от трех параметров: βe^2 , T и M , из которых можно построить только одну комбинацию с размерностью $см^6/сек$, которая и отвечает формуле (6.18). Константа C в формуле (6.18), найденная при решении задачи в импульсном приближении [3], равна 14.

Наряду с поляризационным взаимодействием иона со своим атомом при расстояниях между ними, при которых потенциал взаимодействия по порядку величины равен тепловой энергии, существенную роль играет короткодействующее взаимодействие. Это взаимодействие было принято за основу в работах [8—11] при расчете коэффициента конверсии. Короткодействующее взаимодействие иона со своим атомом отвечает обмену валентным электроном между ионом и атомом, и им определяется сечение резонансной перезарядки при соударении иона с атомом. Резонансная перезарядка представляет собой процесс перехода валентного электрона от одного атомного остатка к другому такому же атомному остатку, причем при тепловых энергиях соударения сечение резонансной перезарядки значительно превышает сечение упругого соударения иона с атомом. По этой причине сечение резонансной перезарядки не может быть параметром, входящим в выражение для коэффициента конверсии, как считалось в работе Махана [9].

Действительно, при прицельных параметрах, вносящих основной вклад в сечение резонансной перезарядки, потенциал взаимодействия иона с атомом мал по сравнению с их тепловой энергией. Устойчивый же молекулярный ион образуется при расстоянии между частицами, когда потенциал взаимодействия между ними порядка их тепловой энергии. Согласно Махану [9], конверсия представляет собой перезарядку иона на одном

из двух рядом расположенных атомов, которые после ухода перезарядившегося атома оказываются в связанном состоянии. Поскольку при таком процессе электронная энергия изменяется на величину порядка T , то он является адиабатически маловероятным. Отсюда следует, что сечение резонансной перезарядки не может быть параметром, определяющим коэффициент конверсии.

Перезарядка иона на одном из двух рядом расположенных атомов возможна, если расстояние сближения иона с атомом близко к расстоянию между атомами. Поскольку потенциал взаимодействия иона с атомами при таких расстояниях близок к тепловой энергии, то перезарядка в процессе перехода от атомного иона к молекулярному играет ту же роль, что и упругое рассеяние.

В табл. 6.1 приведены значения коэффициента конверсии атомных ионов в молекулярные для процессов (6.17), которые были подсчитаны по формуле Томсона (6.3): $\mathcal{K}^{\circ} = C\sqrt{T/M}b^5$. Здесь M — масса ядра A ; критический радиус был найден из соотношения $U(b) = T$, где U — потенциал взаимодействия иона с атомом в четном состоянии, причем в этот потенциал включено как поляризационное, так и обменное взаимодействие, т. е. коэффициент конверсии ионов определяется соотношением

$$|U(b)| = \beta e^2/2b^4 + \Delta(R)/2 = T; \quad \mathcal{K}^{\circ} = C\sqrt{T/M}b^5. \quad (6.19)$$

Здесь $\Delta(R)$ — потенциал обменного взаимодействия иона со своим атомом, усредненный по проекции орбитального момента электронов на соединяющую ядра ось; остальные обозначения те же, что и в формуле (6.18). Параметры потенциала обменного взаимодействия $\Delta(R)$ взяты из монографии [12]. Значение константы C в формуле Томсона для коэффициента конверсии ($C=24$) было найдено из условия, что коэффициент конверсии атомных ионов гелия в молекулярные при $T=300^\circ\text{K}$ равен $1,1 \cdot 10^{-31} \text{ см}^6/\text{сек}$, как это следует из эксперимента (см. табл. 6.1). Вклад в потенциал взаимодействия (6.19) со стороны поляризационного и обменного взаимодействий одного порядка. Рассчитанные указанным способом значения коэффициента конверсии для процесса (6.17) при $T=300^\circ\text{K}$ указаны в табл. 6.1 в скобках в графе, где дается наименование процесса.

Попробуем оправдать высокое значение безразмерного коэффициента C в формуле Томсона, который из общих соображений должен быть порядка единицы. Для этого запишем формулу Томсона (6.3) в виде $\mathcal{K}^{\circ} = \bar{v}\bar{\sigma}b^3$, и в случае, когда имеет место чисто поляризационное взаимодействие при конверсии по схеме (6.17), определим коэффициент в этой формуле. Здесь черта сверху означает усреднение по максвелловскому распределению ионов и атомов; $\bar{\sigma}$ представляет собой сечение поляри-

Таблица 6.1

Константа образования сложных ионов в атомных газах при тепловых энергиях* (теоретические значения указаны в скобках)

Процесс	$\mathcal{K}, 10^{-31} \text{ см}^2/\text{сек}$	Процесс	$\mathcal{K}, 10^{-31} \text{ см}^2/\text{сек}$
$\text{He}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$	0,63 [20]	$\text{Hg}^+ + 2\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}_2^+ + \text{Hg}$ (2,7, $T=700^\circ\text{K}$)	1 [36], $T=700^\circ\text{K}$
	0,35 [21]		
	1,05 [22]	$\text{Cs}^+ + 2\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}_2^+ + \text{Cs}$	150 [37]
	1,15 [19]		
	1,09 [14]	$\text{He}_2^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_3^+ + \text{He}$	1,7 [38], $T=77^\circ\text{K}$
	1,12 [10]		
	1,08 [23]	$\text{Ne}^+ + 2\text{He} \rightarrow (\text{NeHe})^+ + \text{He}$	0,21 [39]
	0,68 [24]		
	0,84 [25]	$\text{Ne}^+ + \text{Ne} + \text{He} \rightarrow \text{Ne}_2^+ + \text{He}$	3,0 [39], 25 [25]
	1,27 [26]		
	1,08 [27]	$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{He} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{He}$	0,9 [25], 0,8 [40]
	1,44 [74], $T=76^\circ\text{K}$		
	$\text{Ne}^+ + 2\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}_2^+ + \text{Ne}$ (0,61)	0,58 [27, 28], 0,16 [19]	$\text{Kr}^+ + \text{Kr} + \text{He} \rightarrow \text{Kr}_2^+ + \text{He}$
0,42 [23]			
0,79 [11, 29]		$\text{Xe}^+ + \text{Xe} + \text{He} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + \text{He}$	1,3 [42]
0,73 [17]			
0,44 [18]		$\text{Hg}^+ + \text{Hg} + \text{He} \rightarrow \text{Hg}_2^+ + \text{He}$	1,7 [36], $T=700^\circ\text{K}$
$\text{Ar}^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{Ar}_2^+ + \text{Ar}$ (2,1)	1,46 [21]	$\text{Ar}^+ + \text{Ar} + \text{Ne} \rightarrow \text{Ne} + \text{Ar}_2^+$	3 [25]
	2,5 [29]		
	3,9 [17]	$\text{Cs}_2^+ + 2\text{Cs} \rightarrow \text{Cs}_3^+ + \text{Cs}$	300 [37]
	3,0 [30]		
	0,8 [31], $T=470^\circ\text{K}$	$\text{HeH}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2\text{H}^+ + \text{He}$	0,4 [43], $T=200^\circ\text{K}$
	0,8 [32]		
1,9 [33]	$\text{Ar}_2^+ + \text{Ar} + \text{He} \rightarrow \text{Ar}_3^+ + \text{He}$	5,5 [44], $T=80^\circ\text{K}$	
$\text{Kr}^+ + 2\text{Kr} \rightarrow \text{Kr}_2^+ + \text{Kr}$ (2,4)	1,9 [34]	$\text{H}_3^+ + 2\text{Ar} \rightarrow \text{H}_3^+\text{Ar} + \text{Ar}$	1 [45]
	2,7 [35]		
$\text{Xe}^+ + 2\text{Xe} \rightarrow \text{Xe}_2^+ + \text{Xe}$ (2,7)	3,6 [35]		

* В тех случаях, когда температура газа сильно отличается от комнатной, она указывается.

зационного захвата иона атомом, а критический радиус будем находить из соотношения $\bar{\sigma} = \pi b^2$. Тогда $\bar{v} = 4 \sqrt{T/\pi M}$,

$$\bar{\sigma} = 2\pi (\beta e^2/2e)^{1/2} = 2 \sqrt{2\pi} (\beta e^2/T)^{1/2}$$

(ε — энергия в системе центра инерций); $b = (8\beta e^2/\pi T)^{1/4}$. В результате приходим к формуле (6.18) с коэффициентом пропор-

циональности $C = 32(2/\pi)^{3/4} \approx 23$. Этот грубый расчет позволяет заключить, что высокое значение коэффициента пропорциональности в формуле (6.19), полученное при использовании экспериментальных данных, не противоречит общим физическим представлениям о процессе.

Согласно формуле (6.18), учитывающей лишь поляризационное взаимодействие иона с атомом, коэффициент конверсии изменяется с температурой как $T^{-3/4}$. Учет короткодействующего

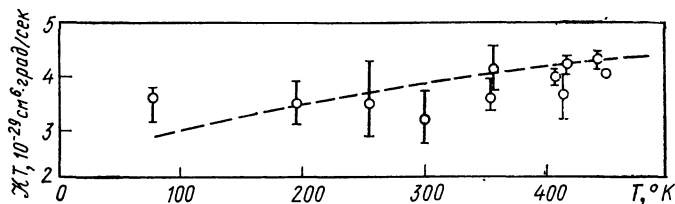


Рис. 6.2. Зависимость константы образования молекулярного иона гелия из атомного от температуры газа: — — — теория [7]; O — эксперимент [14].

взаимодействия должен привести к более слабому убыванию коэффициента конверсии с ростом температуры. На рис. 6.2 [7] приведены данные Нильса и Робертсона [14] для экспериментально измеренной зависимости коэффициента конверсии атомного иона гелия в молекулярный от температуры. Там же пунктирной линией дается зависимость $K \sim T^{-3/4}$. Согласно результатам Нильса и Робертсона [14], температурная зависимость коэффициента конверсии для ионов гелия ближе всего к зависимости $1/T$. Расчет на основании формулы Томсона по вышеуказанной схеме приводит к слабой зависимости конверсии ионов гелия. Именно, при изменении температуры гелия от 100 до 500°K рассчитанный коэффициент конверсии уменьшается лишь в 1,5 раза.

Другие измерения температурной зависимости коэффициента конверсии ионов были выполнены в работе Смита, Дина и Плумба [35]. В этой работе измерена константа процесса (6.17) в криптоне, которая в единицах 10^{-31} см⁶/сек оказалась равной $2,7 \pm 0,4$, $2,74 \pm 0,12$, $1,65 \pm 0,24$ при температурах соответственно 180, 300, 510°K. Значения этих констант, рассчитанные по формуле Томсона в представленном варианте, оказались равными при указанных температурах в рассмотренных единицах 2,9; 2,4 и 2,0 соответственно.

Рассмотрим процесс (6.17) перехода от атомного иона к молекулярному, когда скорость иона значительно превышает тепловую скорость атома. Такая ситуация имеет место при движении ионов в газе в электрическом поле, когда на расстоянии порядка длины свободного пробега ион забирает от поля энергию, значительно превышающую тепловую энергию атомов.

В этом случае процесс конверсии может осуществляться за счет перезарядки согласно механизму Махана [9]. Действительно, рассмотрим процесс



где значком \sim отмечена налетающая частица, которая движется по прямолинейной траектории, так что перезарядка происходит без упругого рассеяния. Поскольку при перезарядке происходит изменение электронной энергии частиц, то при малых скоростях столкновения вероятность перезарядки адиабатически мала. В таком предельном случае она, согласно формуле Розена — Зинера, равна [12]

$$W = 2 \exp(\pi \Delta E / 2\gamma v), \quad (6.21)$$

где ΔE — изменение электронной энергии при переходе электрона; v — относительная скорость соударения; $1/\gamma$ — размер орбиты валентного электрона.

С увеличением скорости налетающей частицы перезарядка без упругого рассеяния становится более вероятной, так что переход от атомного иона к молекулярному возможен по схеме (6.20). Например, если в случае процесса $\text{He}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$ считать, что $\Delta E = 3T/2$ и $T = 300^\circ \text{K}$, то показатель в экспоненте для вероятности перехода (6.21) становится равным единице при энергии иона около 1 эв. Таким образом, по мере роста энергии иона при постоянной температуре газа коэффициент конверсии возрастает, ибо становится возможным процесс (6.20), а величина сечения перезарядки значительно больше сечения упругого соударения частиц. Рост будет продолжаться до тех пор, пока кинетическая энергия образуемого молекулярного иона, которая определяется внешним электрическим полем, не окажется сравнимой с энергией диссоциации молекулярного иона. Тогда образуемый молекулярный ион будет с большой вероятностью разрушаться последующими соударениями с атомами газа, что приведет к резкому уменьшению коэффициента конверсии при дальнейшем увеличении энергии налетающего иона. Максимальное значение коэффициента конверсии равно

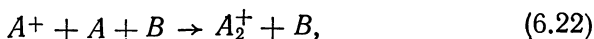
$$\mathcal{K} \sim k_{\text{пер}} b^3,$$

где $k_{\text{пер}}$ — константа резонансной перезарядки иона на атоме; b — критический радиус.

На рис. 6.3 приведена экспериментальная зависимость коэффициента конверсии процесса $\text{He}^+ + 2\text{He} \rightarrow \text{He}_2^+ + \text{He}$ от средней энергии налетающего иона, измеренная в работе Онга и Хастеда [15]. Эта зависимость качественно совпадает с проведенным анализом. Однако установленное экспериментальное увеличение коэффициента конверсии на полтора порядка с ро-

стом энергии иона не может быть подтверждено теорией. При энергии 0,1 эв константа перезарядки превышает константу поляризационного захвата всего лишь в три раза.

Рассмотрим процесс образования молекулярных ионов:



когда масса m_B атома B значительно меньше массы m_A частицы A . Если процесс образования молекулярных ионов опреде-

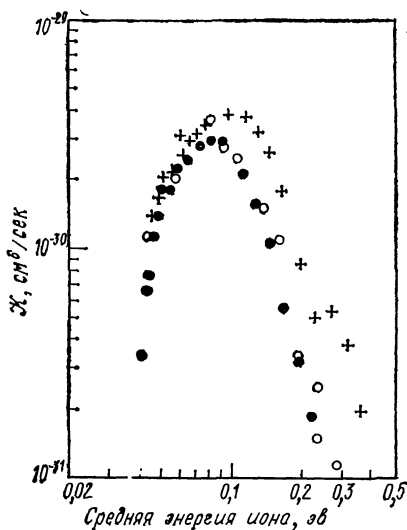


Рис. 6.3. Зависимость константы превращения атомного иона гелия в молекулярный от средней энергии атомного иона при комнатной температуре газа [15].

ляется упругим соударением частиц, то коэффициент конверсии в рассматриваемом случае несколько меньше, чем для процесса (6.17). Действительно, при соударении частиц A и B они могут обменяться лишь частью кинетической энергии.

Если энергии частицы сравнимы, то они обмениваются $(m_B/m_A)^{1/2}$ частью кинетической энергии. Это замедляет процесс (6.22) образования молекулярных ионов.

Коэффициент конверсии для процесса (6.22) может быть по-прежнему вычислен по формуле Томсона (6.3), если образование молекулярных ионов определяется упругим соударением частиц. Однако входящее в формулу (6.3) сечение σ соударения частицы B с ионом A , отвечающее обмену энергией между

$$\sigma \sim \rho^2, \quad U(\rho)(m_B/m_A)^{1/2} \sim T.$$

В частности, в случае поляризационного взаимодействия частиц коэффициент конверсии для процесса (6.22) определяется формулой [13]

$$\mathcal{K} \sim (m_B/m_A)^{1/4} (\beta_A e^2/T)^{3/4} (\beta_B e^2/m)^{1/2}, \quad (6.23)$$

где β_A, β_B — поляризуемость атомов A и B соответственно.

Наряду с рассматриваемым механизмом, когда образование молекулярных ионов обусловлено упругим рассеянием частиц, процесс (6.22) может реализоваться по другому каналу, который обусловлен электронными переходами. Эти переходы происходят между состояниями системы, составленной из сталкивающихся частиц. Молекулярный ион A_2^+ , образованный из атома и иона в основных состояниях, при заданном расстоянии между ядрами может находиться в двух электронных состояниях. Четное состояние соответствует устойчивому состоянию иона, нечетное отвечает отталкиванию ядер. Если при фиксированном расстоянии между ядрами в A_2^+ менять положение атома B , то энергия взаимодействия частиц для четного и нечетного состояний атомов будет изменяться по-разному. В частности, при некоторой конфигурации ядер уровни энергии двух состояний, одно из которых отвечает четному, другое — нечетному состоянию иона A_2^+ , могут пересечься.

Пусть при тройном столкновении частиц $A+A+B$ достигаются конфигурации, при которых указанные термы пересекаются или сближаются. Тогда между ними возможны переходы, если молекулярный ион A_2^+ находится в нечетном состоянии и в результате соударения с атомом B переходит в четное состояние, что отвечает образованию устойчивого молекулярного иона. При этом за время соударения ядра A не успевают сдвинуться с места, ибо их скорость значительно меньше скорости атома B .

Действие двух рассмотренных механизмов при протекании процесса (6.22) приводит к тому, что коэффициент конверсии оказывается сравнимым с коэффициентом конверсии для процесса (6.20), несмотря на малость отношения m_A/m_B . Это подтверждается экспериментальными данными, приведенными в табл. 6.1 для ряда процессов типа (6.20), где частицей B является атом гелия.

§ 6.3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ КОНВЕРСИИ ПРОСТЫХ ИОНОВ В СЛОЖНЫЕ

Остановимся на экспериментальных методах измерения коэффициента конверсии. Мы дадим здесь физическую идею, положенную в основу экспериментальных методов; их подробное изложение содержится в монографии Мак-Даниеля и др. [16].

Один из распространенных методов измерения константы образования молекулярных ионов основан на исследовании распадающейся плазмы. Слабоионизованная плазма, созданная в результате ионизации одноатомного газа в некоторой области пространства, распадается за счет амбиполярной диффузии заряженных частиц на стенки резонатора и частично из-за диссоциативной рекомбинации электронов и молекулярных ионов. Измеряется плотность заряженных частиц в зависимости от времени; наряду с этим может быть проведено масс-спектрометрическое выяснение сорта ионов, уходящих на стенки резонатора. Поскольку скорость ухода заряженных частиц на стенки и скорость их рекомбинации связаны с их сортом, то измерение зависимости плотности заряженных частиц от времени при разных давлениях газа позволяет наряду с коэффициентом амбиполярной диффузии ионов восстановить и величину коэффициента конверсии.

Основу другого метода измерения коэффициента конверсии составляет дрейфовая камера, используемая при измерении дрейфовой скорости ионов. Атомные или простые ионы заданного сорта впрыскиваются в газ, помещенный в постоянное электрическое поле, и дрейфуют в нем к катоду. На катоде с помощью масс-спектрометра устанавливается зависимость тока ионов данного сорта от времени. Изменяя плотность газа или расстояние между электродами, можно наряду с дрейфовой скоростью ионов определить и коэффициент конверсии ионов. В зависимости от отношения напряженности поля к плотности газа можно изменять среднюю энергию участвующих в реакции ионов.

Рассмотренные методы используются при измерении коэффициента конверсии либо непосредственно, либо с различными вариациями. Например, коэффициент конверсии может быть определен при измерении параметров положительного столба газового разряда [17]. Тогда измерение отношения тока атомных ионов к току молекулярных ионов на стенки разрядной трубки при разных давлениях газа одновременно с анализом процессов, совершающихся в положительном столбе газового разряда, дает возможность определить коэффициент конверсии атомных ионов инертного газа в молекулярные при тройных соударениях.

В табл. 6.1—6.6 приведены значения констант образования молекулярных ионов из атомных при тройных соударениях с атомами газа, а также константы образования сложных и комплексных ионов из простых ионов при тройных соударениях с атомами и молекулами газа для тепловых энергий соударения.

В тех случаях, когда температура газа заметно отличается от комнатной или средняя энергия иона не совпадает с тепловой энергией частиц, даны значения температуры газа или эффек-

Таблица 6.2

Экспериментальные значения константы образования положительных сложных ионов в молекулярных газах при тройных соударениях

Процесс	$\mathcal{N}, 10^{-30} \text{ см}^3/\text{сек}$	Процесс	$\mathcal{N}, 10^{-30} \text{ см}^3/\text{сек}$
$\text{H}^+ + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}_2$	32 [46], 15 [47] 29 [124]	$\text{O}_2^+ + \text{O}_2 + \text{Kr} \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{Kr}$	8 [75], $T=180^\circ\text{K}$
$\text{D}^+ + 2\text{D}_2 \rightarrow \text{D}_3^+ + \text{D}_2$	30 [46]	$\text{O}^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{N}_2\text{O}^+ + \text{He}$	54 [41], $T=82^\circ\text{K}$
$\text{H}_3^+ + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_5^+ + \text{H}_2$	0,65 [47, 48]	$\text{O}_2^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{O}_2 \cdot \text{N}_2^+ + \text{N}_2$	0,8 [64], $T=296^\circ\text{K}$
$\text{D}_3^+ + 2\text{D}_2 \rightarrow \text{D}_5^+ + \text{D}_2$	0,45 [48]	$\text{NO}^+ + 2\text{NO} \rightarrow (\text{NO})_2^+ + \text{NO}$	5 [59]
$\text{N}^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_3^+ + \text{N}_2$	30 [49]*, 18 [50]**, 50 [51]	$\text{CO}_2^+ + 2\text{CO}_2 \rightarrow (\text{CO}_2)_2^+ + \text{CO}_2$	300 [60]**
$\text{N}^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{N}_3^+ + \text{He}$	8,6 [41], 46 [52], 72 [41], $T=82^\circ\text{K}$	$\text{CO}^+ + 2\text{CO} \rightarrow (\text{CO})_2^+ + \text{CO}$	143 [55]; 135 [91]
$\text{N}_2^+ + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{N}_2$	70-20 [49]**, 50 [50]**, 80 [51], 85 [53]; 90 [54]	$\text{C}_2\text{H}_4^+ + 2\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow (\text{C}_2\text{H}_4)_2^+ + \text{C}_2\text{H}_4$	2000 [61]
$\text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{N}_4^+ + \text{He}$	19 [41]; 5,3 [52]; 120 [41]; $T=82^\circ\text{K}$	$\text{O}_2^+ + \text{H}_2 + \text{He} \rightarrow \text{O}_2 \cdot \text{H}_2^+ + \text{He}$	0,74 [58], $T=80^\circ\text{K}$
$\text{O}_2^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{O}_2$	2,8 [56], 2,4 [57], 2,5 [64], 1,5 [73], $T=310^\circ\text{K}$	$\text{O}_2^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{O}_2^+ \cdot \text{N}_2 + \text{He}$	19 [58], $T=80^\circ\text{K}$
$\text{O}_2^+ + \text{O}_2 + \text{He} \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{He}$	2,5 [64], $T=296^\circ\text{K}$	$\text{O}_2^+ + \text{CO}_2 + \text{He} \rightarrow \text{CO}_4^+ + \text{He}$	23 [58], $T=200^\circ\text{K}$
	2,4 [41], $T=200^\circ\text{K}$	$\text{O}_2^+ + \text{N}_2\text{O} + \text{He} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3^+ + \text{He}$	52 [58], $T=200^\circ\text{K}$
	31 [58], $T=82^\circ\text{K}$	$\text{O}_2^+ + \text{SO}_2 + \text{He} \rightarrow \text{SO}_4^+ + \text{He}$	600 [58], $T=200^\circ\text{K}$
	0,5 [64], $T=296^\circ\text{K}$	$\text{Mg}^+ + \text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{Mg}^+ \cdot \text{O}_2 + \text{Ar}$	2,5 [62]
		$\text{Ca}^+ + \text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{Ca}^+ \cdot \text{O}_2 + \text{Ar}$	6,6 [62]
		$\text{Fe}^+ + \text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{Fe}^+ \cdot \text{O}_2 + \text{Ar}$	1 [62]
		$\text{Na}^+ + \text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{Na}^+ \cdot \text{O}_2 + \text{Ar}$	< 0,2 [63]
		$\text{K}^+ + \text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{K}^+ \cdot \text{O}_2 + \text{Ar}$	0,2 [63]

* Используемые значения отношения напряженности электрического поля к плотности газа соответствуют эффективной температуре ионов $T_{\text{эфф}} \approx 570^\circ\text{K}$. ** $T_{\text{эфф}} \approx 900^\circ\text{K}$.

** $T_{\text{эфф}} = 450 \div 1100^\circ\text{K}$. *** $T_{\text{эфф}} = 530^\circ\text{K}$. * Энергия ионов 1 эв.

**Экспериментальные значения константы образования положительных
комплексных ионов**

Процесс	$\mathcal{K}, 10^{-29} \text{ см}^3/\text{сек}$	Процесс	$\mathcal{K}, 10^{-29} \text{ см}^3/\text{сек}$
$\text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{He}$	8,5 [58], 9 [67] 8,7 [64]	$\text{K}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{K}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{He}$	0,26 [70]
$\text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	28 [65, 67] 25 [64]	$\text{Cs}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cs}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$	0,9 [114], $T=306^\circ\text{K}$
$\text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	19 [66], 10 [57], 29 [73] 23 [64]	$\text{Cs}^+ + \text{SO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{Cs}^+ \cdot \text{SO}_2 +$ $+ \text{N}_2$	3 [114], $T=303^\circ\text{K}$
$\text{O}_2^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{Ar} \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Ar}$	20 [67], 13 [73] 17 [64]	$\text{Xe}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Xe}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{He}$	1,5 [71]
$\text{O}_2^+ + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,15 [73]	$\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3 + \text{O}_2$	180 [72]
$\text{O}_2^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 + \text{O}_2$	13 [57]	$\text{O}_2^+ \text{N}_2^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2^+ \cdot 2\text{N}_2 + \text{He}$	1 [58], $T=80^\circ\text{K}$
$\text{NO}^+ + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}^+ \cdot \text{NH}_3 +$ $+ \text{NH}_3$	5,4 [68]	$\text{O}_4^+ + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow \text{O}_4^+ \text{N}_2 + \text{He}$	0,5 [58], $T=80^\circ\text{K}$
$\text{NO}^+ + \text{CO}_2 + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{NO}^+ \cdot \text{CO}_2 + \text{He}$	1 [69], $T=200^\circ\text{K}$ 0,4 [69], $T=290^\circ\text{K}$	$\text{O}_4^+ + \text{O}_2 + \text{He} \rightarrow \text{O}_6^+ + \text{He}$	3,1 [69], $T=200^\circ\text{K}$
$\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{H}_2\text{O}$	10 [70]	$\text{NO}^+ + \text{CO}_2 + \text{Ar} \rightarrow$ $\rightarrow \text{NO}^+ \cdot \text{CO}_2 + \text{Ar}$	2,5 [69], $T=200^\circ\text{K}$
$\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Na}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{He}$	0,47 [70]	$\text{NO}^+ + \text{CO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{NO}^+ \cdot \text{CO}_2 + \text{N}_2$	2 [86], 4 [86], $T=193^\circ\text{K}$
$\text{K}^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{H}_2\text{O}$	4,5 [70]	$\text{Na}^+ + 2\text{CO}_2 \rightarrow \text{Na}^+ \cdot \text{CO}_2 +$ $+ \text{CO}_2$	5 [86]
		$\text{Na}^+ \cdot \text{CO}_2 + 2\text{CO}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Na}^+ \cdot (\text{CO}_2)_2 + \text{CO}_2$	0,005 [86]
		$\text{Na}^+ + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Na}^+ \cdot \text{O}_2 + \text{O}_2$	0,01 [86] $T=193^\circ\text{K}$

тивной температуры ионов. В табл. 6.1 в скобках под наименованием процесса указаны значения коэффициента конверсии, рассчитанные по формуле Томсона ранее описанным способом.

Механизм образования комплексных ионов влияет и на зависимость коэффициента конверсии от энергии иона при постоянной температуре газа. Эту зависимость можно наблюдать при

Таблица 6.4

Экспериментальные значения константы процесса $\text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n-1} + \text{H}_2\text{O} + M \rightarrow \text{NO}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n + M$ при тепловых энергиях (константы образования комплексных ионов даны в единицах 10^{-29} см³/сек

M	n			
	1	2	3	4
He	3,6 [79] 3,2 [80]	30 [79, 80]	40 [79], 33 [80]	27 [79] 30 [80]
Ar	7,8 [79] 8,5 [80]	80 [79] 100 [80]	150 [79] 120 [80]	100 [79] 80 [80]
N ₂	16 [65, 79] 14 [66, 80]	100 [65, 79] 120 [66, 80]	200 [65, 79] 170 [80] 140 [66]	130 [79] 140 [80]
O ₂	8,6 [80]	80 [80]	90 [80]	80 [80]
NO	16 [80], 15 [81]	110 [80]	190 [80]	190 [80]
H ₂ O	16 [82]			
Смесь NO+H ₂ O по 50%	13 [85]	12 [85]	36 [85]	

Таблица 6.5

Экспериментальные значения константы образования комплексных ионов процесса $\text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_n + \text{H}_2\text{O} + M \rightarrow \text{H}^+ \cdot (\text{H}_2\text{O})_{n+1} + M$ при комнатной температуре, 10^{-28} см³/сек

M	n			
	1	2	3	4
Ar	6 [83] 1,9 [84]	6 [83] 0,84 [84]	2 [83] 0,3 [84]	0,07 [84]
N ₂	34 [51]	23 [51]	24 [51]	—
O ₂	37 [57] 17 [73]	20 [57] 10 [73]	20 [57] 0,2 [73]	9 [57]
He	12 [64]	—	—	—

исследовании конверсии молекулярных ионов в электрическом поле, изменяя напряженность электрического поля. С увеличением энергии иона растет энергия поступательного движения, которую следует передать на внутренние степени свободы комплекса, образующегося при соударении иона с молекулой. Поэтому с ростом энергии налетающего иона время жизни комплекса падает, а следовательно, с увеличением энергии налета-

Экспериментальные значения константы образования сложных отрицательных ионов в молекулярных газах и отрицательных комплексных ионов в результате тройных столкновений при комнатной температуре

Процесс	$\mathcal{K}, 10^{-30} \text{ см}^3/\text{сек}$	Процесс	$\mathcal{K}, 10^{-30} \text{ см}^3/\text{сек}$
$\text{O}^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	0,75 [88], 0,9 [89—91] 0,78 [92], 0,14 [93] 1 [94], 1,4 [100]	$\text{O}_2^- + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{N}_2\text{O}^- + \text{He}$	1,3 [99], $T=82^\circ \text{K}$ 0,04 [58], $T=200^\circ \text{K}$
		$\text{O}_2^- + \text{N}_2 + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2^- \cdot \text{N}_2 + \text{He}$	0,04 [58], $T=200^\circ \text{K}$
		$\text{NO}^- + \text{N}_2\text{O} + \text{Ar} \rightarrow$ $\rightarrow \text{NO}^- \cdot \text{N}_2\text{O} + \text{Ar}$	8,5 [122]; 7,1 [123]
		$\text{NO}^- + \text{CO}_2 + \text{Ar} \rightarrow$ $\rightarrow \text{NO}^- \cdot \text{CO}_2 + \text{Ar}$	75 [122]; 36 [123]
$\text{O}_2^- + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^- + \text{O}_2$	0,3 [95, 96], 0,4 [97], 0,51 [100]	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{NO}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	150 [81]
$\text{O}_2^- + \text{O}_2 + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_4^- + \text{He}$	0,34 [58], $T=200^\circ \text{K}$	$\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Cl}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$	120 [84]
$\text{O}^- + 2\text{CO}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CO}_3^- + \text{CO}_2$	90 [93]	$\text{O}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	100 [97]
$\text{O}^- + \text{CO}_2 + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CO}_3^- + \text{He}$	150 [41], 260 [58], $T=200^\circ \text{K}$	$\text{O}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_3^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	210 [97]
$\text{O}_2^- + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CO}_4^- + \text{O}_2$	20 [93]	$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	160 [100]
$\text{O}_2^- + 2\text{CO}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{CO}_4^- + \text{CO}_2$	9 [93]	$\text{O}_2^- \cdot \text{H}_2\text{O} +$ $+ \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{O}_2^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_2 + \text{O}_2$	540 [100]
$\text{O}_2^- + \text{CO}_2 + \text{He} \rightarrow$ $\rightarrow \text{CO}_4^- + \text{He}$	47 [58], $T=200^\circ \text{K}$	$\text{WO}_3^- + \text{O}_2 + \text{Ar} \rightarrow$ $\rightarrow \text{WO}_5^- + \text{Ar}$	1000 [101]
$\text{Br}^- + 2\text{Br}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Br}_3^- + \text{Br}_2$	29 [98]		

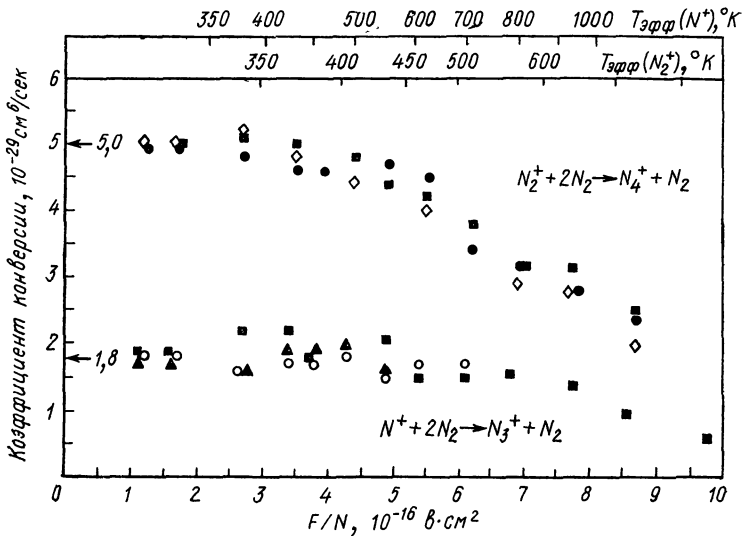


Рис. 6.4. Зависимость константы образования сложных ионов азота из простых от напряженности электрического поля.

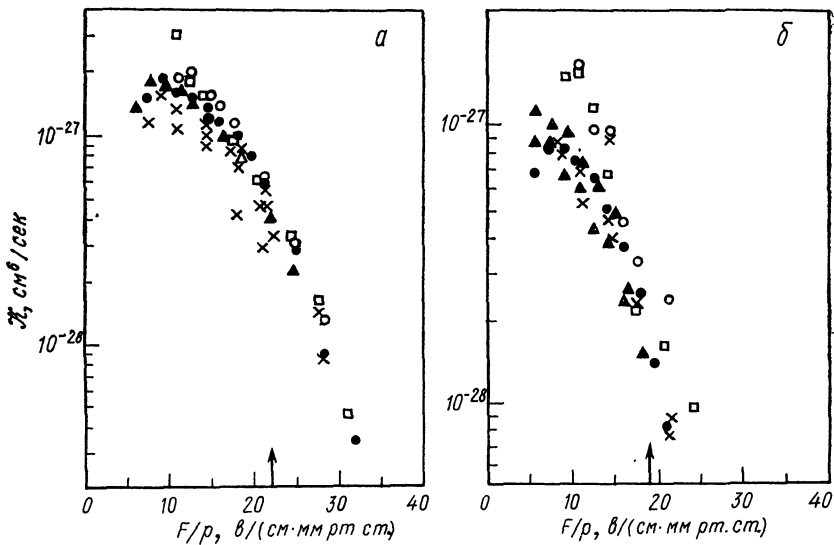
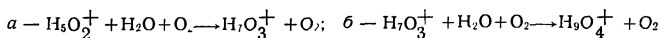


Рис. 6.5. Зависимость константы образования комплексных ионов от напряженности электрического поля при тройных соударениях:



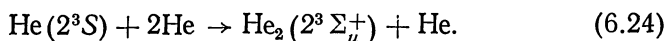
Стрелками указаны значения напряженностей поля, при которых средняя энергия иона вдвое превышает тепловую.

тающего иона монотонно убывает коэффициент конверсии, отвечающий образованию комплексных ионов. Так, на рис. 6.4 приведены экспериментальные значения [39] коэффициента конверсии с образованием комплексных ионов азота в зависимости от отношения напряженности электрического поля к плотности азота. На верхней оси абсцисс нанесены значения эффективной температуры ионов $T_{эфф} = 2\bar{\epsilon}/3$, где $\bar{\epsilon}$ — средняя энергия ионов. Экспериментальные значения коэффициента конверсии монотонно убывают с ростом средней энергии ионов, как это и следует из рассмотренного механизма образования молекулярных ионов. Заметим, что в случае образования молекулярных ионов, содержащих два ядра, коэффициент конверсии изменялся не монотонно с ростом энергии атомного иона (см. рис. 6.3). На рис. 6.5 приведена зависимость константы образования комплексных ионов $H^+ \cdot (H_2O)_n$ ($n=3,4$) от напряженности электрического поля, которое характеризует среднюю энергию ионов. Время жизни промежуточного комплекса в этом случае очень велико и резко падает с ростом средней энергии иона.

§ 6.4. ОБРАЗОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕННЫХ И МЕТАСТАБИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ ТРОЙНЫХ СОУДАРЕНИЯХ

Механизмы протекания данного процесса полностью эквивалентны механизмам образования сложных ионов при тройных соударениях. Однако, поскольку взаимодействие возбужденного атома с атомом слабее, чем взаимодействие иона с атомом, рассматриваемый процесс протекает гораздо медленнее, чем процесс образования сложных ионов при тройных соударениях. Экспериментальные методы исследования такой реакции существенно используют наличие возбужденных атомов. Процесс образования метастабильных молекул в плотном газе при соответствующих условиях может определять разрушение возбужденных атомов в газе. В том случае, когда атомы находятся в резонансно возбужденном состоянии и резонансное излучение оказывается запертым в газе, образование возбужденных молекул может быть ответственным за разрушение возбужденных состояний, ибо излучение возбужденной молекулы не заперто и свободно выходит за пределы системы.

Довольно подробно экспериментально исследован процесс образования метастабильной молекулы гелия при тройном соударении:



Соответствующие измерения проводятся в распадающейся плазме гелия. По поглощению пропускаемого через плазму излучения на длине волны 3889 Å, которое соответствует переходу 2^3S-2^3P , восстанавливается плотность метастабильных атомов как функция времени. Если давление газа достаточно велико и

разрушение метастабильных атомов связано с превращением их в метастабильные молекулы, то эта зависимость позволяет восстановить константу образования метастабильных молекул. Другой непосредственный способ измерения константы тройного образования метастабильных молекул гелия проводится по поглощению излучения с длиной волны около 4650 Å, что соответствует переходу между молекулярными состояниями гелия ${}^3\pi_g \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$. На основе таких измерений устанавливается зависимость плотности метастабильных молекул от времени, что позволяет восстановить константу тройного образования метастабильной молекулы.

Подобные измерения проведены и для других газов. Результаты этих измерений константы тройного образования метаста-

Таблица 6.7

Константа образования метастабильной молекулы при тройном соударении метастабильного атома с атомами в собственном газе при комнатной температуре

Процесс	K , 10^{-33} см ⁶ /сек
He (2^3S) + 2He → He ₂ ($3\Sigma_u^+$) + He	0,19 [102], 0,25 [103], 0,29 [104] 0,32 [105], 0,22 [106], 0,20 [107] 0,31 [108], 0,28 [109] 0,43 [106], $T = 366^\circ K$ $2,8 \cdot 10^{-3}$ [102], $T = 77^\circ K$ $1,4 \cdot 10^{-4}$ [106], $T = 77^\circ K$
Ne ($3P_2$) + 2Ne → Ne ₂ * + Ne	0,5 [110] 0,05 [110], $T = 77^\circ K$
Ne ($3P_0$) + 2Ne → Ne ₂ * + Ne	0,07 [110], $T = 77^\circ K$
Ar* + 2Ar → Ar ₂ * + Ar	6,6 [111]*
Kr* + 2Kr → Kr ₂ * + Kr	44 [111]**
Xe* + 2Xe → Xe ₂ * + Xe	25 [111]**
Hg ($3P_0$) + 2Hg → Hg ₂ ($3\Sigma_u^+$) + Hg	210 [112], $T = 470^\circ K$; 290 [113], $T = 470^\circ K$

* Возбужденное состояние атома не идентифицировалось. Его время жизни равно 3,7 мксек.

** То же для 1,7 мксек.

** То же для 0,5 мксек.

бильной молекулы в собственном газе представлены в табл. 6.7. Особенность процесса образования метастабильной молекулы гелия связана со своеобразным видом потенциальной кривой He₂ ($3\Sigma_u^+$). По мере разведения ядер у этого состояния, как и у метастабильного состояния молекулы He₂ ($4\Sigma_g^+$), имеется потенциальный горб, высота которого составляет примерно 0,08 эв [115—121].

Согласно измерениям Лудлума и др. [106], константа тройной рекомбинации метастабильной молекулы гелия хорошо аппроксимируется зависимостью $\mathcal{K} = \mathcal{K}_0 \exp(-E_a/T)$, причем наиболее подходящие значения параметров данной формулы следующие: $E_a = 0,067$ эв и $\mathcal{K}_0 = 3,5 \cdot 10^{-33}$ см⁶/сек.

Необходимо отметить, что столь резкое убывание константы тройного образования молекулы не может быть объяснено только наличием потенциального барьера во взаимодействии атомов гелия в метастабильном и основном состояниях. Как видно из § 6.1, в этом случае малая вероятность захвата метастабильного атома полностью компенсируется большим временем жизни автоионизационного состояния метастабильной молекулы. Подобное изменение константы тройной рекомбинации атомов связано с квантовыми эффектами. Из-за наличия потенциального барьера расстояние между колебательными автоионизационными состояниями метастабильной молекулы даже при малых моментах соударения атомов в основном и метастабильном состояниях достаточно велико и, видимо, значительно превышает характерную тепловую энергию.* Это резко ограничивает число автоионизационных состояний молекулы, в которые возможен захват при рекомбинации.

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

§ 6.5. ТРОЙНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ АТОМОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЫ

Рассматриваемый процесс протекает по схеме (6.1), а участвующие в нем частицы X , Y , Z являются атомами или молекулами. Общие механизмы протекания такого процесса рассмотрены в § 6.1. Приближенные методы расчета константы тройного столкновения атомов, в результате которого образуется молекула, представлены в обзоре [124]. Расчеты для ряда конкретных процессов данного типа выполнены в работах [2, 125—129].

Экспериментальное нахождение константы процесса тройной рекомбинации атомов (см., например, [131, 132]) основано на измерении плотности атомов в молекулярном газе как функции времени. Атомы первоначально образуются под действием

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

ультрафиолетового излучения или в результате пробоя газа. Вместо измерения плотности атомов в зависимости от времени можно измерять плотность атомов как функцию координаты в проточном газе. В этом случае газ локально возбуждается непрерывным источником, например под действием газового разряда.

Существуют различные методы измерения плотности атомов. Оптический метод позволяет определить плотность атомов по поглощению света. Например, в работе [132] плотность атомов водорода восстанавливалась по поглощению фотонов, приводящих к возбуждению $2p$ -уровня атома. Весьма распространен метод электронного парамагнитного резонанса для нахождения плотности атомов. Под действием внешнего магнитного поля происходит расщепление уровней атома, соответствующих разным проекциям момента (спинового, орбитального или полного) на направление магнитного поля. Между этими уровнями могут осуществляться переходы под действием электромагнитных волн радиодиапазона. Плотность атомов в данном случае устанавливается по поглощению радиоволн, генерируемых внешним источником. Поглощение связано с указанными переходами между атомными уровнями энергии.

Весьма часто используется метод определения плотности атомов по излучению возбужденных молекул, образующихся в результате реакции атомов. Например, в работе [133] плотность атомов кислорода определялась по интенсивности излучения возбужденных молекул NO_2 , которые образуются в результате реакции атомов кислорода с молекулами NO . Подобным образом в работе [134] измерялась плотность атомов азота, а в работе [135] плотность атомов водорода определялась по интенсивности излучения HNO на длине волны 6925 \AA . Молекулы NO добавлялись к основному газу в малом количестве, таком, чтобы их присутствие не нарушило основных процессов в газе. Данный метод может быть основан и на регистрации излучения возбужденной молекулы, образующейся в результате исследуемой рекомбинации атомов.

Рассмотренные методы обычно используются для определения константы тройного процесса при не очень высоких температурах ($\leq 1000^\circ \text{K}$). С повышением температуры точность таких методов понижается. Например, при протекании данного процесса в пламени возникает большое количество побочных процессов, а также процессов уширения линий излучения и поглощения. Все это усложняет регистрацию процесса и ухудшает точность. При высоких температурах константу тройной рекомбинации атомов восстанавливают на основе обработки параметров газа в ударных трубах за фронтом ударной волны. В этом случае точность нахождения константы тройной рекомбинации атомов невелика и, вообще говоря, позволяет надежно установить лишь порядок величины.

В табл. 6.8 приведены экспериментальные значения константы тройной рекомбинации для атомов одинакового сорта. Обширная информация по константам такого процесса собрана в монографии В. Н. Кондратьева [136]. Точность представленных в табл. 6.8 результатов несколько хуже, чем точность определения константы тройного образования сложных ионов. Заметим, что константа тройной рекомбинации атомов измеряется уже в течение десятков лет, тогда как большая часть информации по константам образования сложных ионов получена в последние годы. Тем не менее методы определения константы тройной рекомбинации иона с атомами и молекулами более совершенны, чем в случае тройной рекомбинации атомов.

При рекомбинации атомов с незаполненными электронными оболочками (например, рекомбинация с участием атомов азота или кислорода) из-за большого числа состояний у атомов процесс может протекать по многим каналам с разной ролью излучения и столкновения при рекомбинации в каждом из каналов. В этом случае условия эксперимента могут сказываться на величине определяемой константы процесса, так что значения константы тройного процесса, полученные при разных условиях эксперимента, будут различаться.

При анализе представленных в табл. 6.8 результатов обращают на себя внимание большие значения констант процессов $2X + X_2 \rightarrow 2X_2$ (X — атом галогена) по сравнению с константами рекомбинации этих соответствующих атомов в результате соударения с другими частицами. Такое расхождение на один — два порядка объясняется образованием долгоживущего связанного состояния атома с молекулой (теория, объясняющая подобный эффект, носит название теории комплекса радикал—молекула [162, 174]). Процесс протекает по схеме $X + X_2 \rightarrow X_3^*$, $X_3^* + X \rightarrow 2X_2$, причем время жизни комплекса X_3 достаточно велико, что и объясняет большую величину константы рассматриваемого процесса.

Представляет интерес температурная зависимость константы тройной рекомбинации атомов. Когда образование молекулы протекает через образование долгоживущего комплекса, причем время жизни комплекса обусловлено передачей энергии на внутренние степени свободы, константа образования молекулы резко падает с ростом температуры. Это связано с уменьшением времени жизни комплекса по мере роста энергии, которую необходимо передать на внутренние степени свободы. Например, для процесса [170] $2I + I_2 \rightarrow 2I_2$ увеличение температуры от комнатной до 860°K приводит к уменьшению константы данного процесса от $4 \cdot 10^{-30}$ до $2,5 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{сек}$. В этом же интервале температур константа процесса $2I + \text{Ar} \rightarrow I_2 + \text{Ar}$ изменяется от $6,6 \times 10^{-32}$ до $1,3 \cdot 10^{-32} \text{ см}^6/\text{сек}$. Такая разница в значениях констант процессов и их температурной зависимости объясняется образованием долгоживущего комплекса I_3^* в первом случае.

Таблица 6.8

Константа тройной рекомбинации атомов одинакового сорта с образованием молекулы. Процесс протекает по схеме
 $2A + M \rightarrow A_2 + M$ (Константы приведены в единицах 10^{-32} см⁶/сек для комнатной температуры)

M	A								
	H	D	N	O	Cl	Br	I	Rb	Cs
A*	1,6* ²	2,8 [137]	2,2 [158]	—	—	—	—	170 [171] T=600° K	200 [171], T=600° K
A ₂	1,8 [135, 137—144]* ³	1,5 [144] 0,62 [145]	1,5 [147— —157]* ³	0,29* ²	5,6 [13,160]	14 [161]	380* ² 390 [176]	—	—
He	1* ²	—	2,2 [149, 155—157]* ³	0,09 [140]	0,39 [151]	0,33 [162— —165]* ³	0,74* ²	—	—
Ne	—	—	5* ²	—	0,47 [151]	0,41	0,94* ²	—	—
Ar	1,3 [146]	—	0,93 [147, 149, 155—157]* ³	0,1*	1,2 [13,151, 159,160]	0,75 [162, 163, 166—168]* ³	1,2* 0,7 [170—173]	—	—
Kr	—	—	—	—	—	0,88 [162]	2,0* ²	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Xe	—	—	—	—	—	1,1 [169]	2,2* ² 4,2 [173]	—	—
N ₂	—	—	1,5 [147— —157]* ³	0,28 [140] 0,48 [129]	4,1 [151]	0,9 [162] 1,2 [163] 0,9 [166]	—	—	—
H ₂	1,8* ²	—	—	—	—	—	2,3* ²	—	—

* Согласно расчету по теории Томсона [172], константа этого процесса $3A \rightarrow A_2 + A$ при температуре 500° K равна 3,1 для A=H, 2,2 для A=D, 30 для A=Rb и 31 для A=Cs.

*² Использованы результаты, приведенные в монографии В. Н. Кондратьева [136].

*³ Проведено усреднение по результатам указанных работ.

Если не образуется промежуточный комплекс в процессе тройной рекомбинации атомов, то константа рекомбинации не очень резко уменьшается с ростом температуры. На рис. 6.6 приведена температурная зависимость для константы тройной рекомбинации атомов водорода [135], а на рис. 6.7 — для константы тройной рекомбинации атомов азота [175—179]. Если в процессе рекомбинации принимают участие возбужденные атомы или молекулы, зависимость константы рекомбинации атомов от температуры становится более резкой.

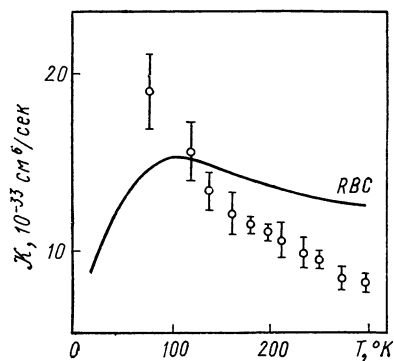
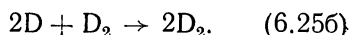
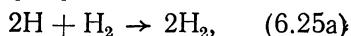


Рис. 6.6. Зависимость константы процесса $2\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2$ от температуры газа:

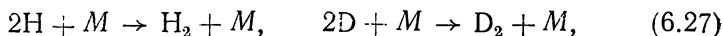
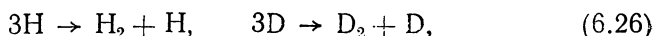
○ — эксперимент [135]; — — теория [2], основанная на образовании долгоживущего комплекса H_3 .

Некоторую информацию о механизме процесса тройной рекомбинации атомов может дать исследование изотопных эффектов при данном процессе. Такие исследования обычно связаны с измерением константы рекомбинации атомов при участии атомов водорода, когда ядрами атомов водорода являются протоны или дейтроны. Рассмотрим, например, процессы



Потенциалы взаимодействия этих частиц, которые обусловлены их электронным состоянием, одинаковы. Поэтому если образование молекул связано с упругим столкновением частиц, то входящие в формулу Томсона (6.3) параметры b и σ для обоих процессов при одинаковой температуре совпадают. Действительно, указанные величины находятся из условия, что потенциал взаимодействия двух частиц по порядку величины равен тепловой энергии, и поскольку потенциалы взаимодействия атомов и молекул в обоих случаях и температура газа совпадают, то эти величины равны. Таким образом, согласно формуле Томсона (6.3), при образовании молекулы водорода в результате упругого соударения частиц константа процесса (6.25) обратно пропорциональна массе изотопов.

Подобная ситуация имеет место и в случае процессов типа



если образование молекулы связано с упругим столкновением частиц. В реакциях (6.27) полагается, что масса частицы третье-

го сорта M значительно превышает массу атома водорода. Во всех рассмотренных случаях отношение

$$\mathcal{K}(\text{H})/\mathcal{K}(\text{D}) = \sqrt{2}, \quad (6.28)$$

где $\mathcal{K}(\text{H})$, $\mathcal{K}(\text{D})$ — константы процессов с участием в качестве ядер атомов водорода протонов и дейтонов соответственно.

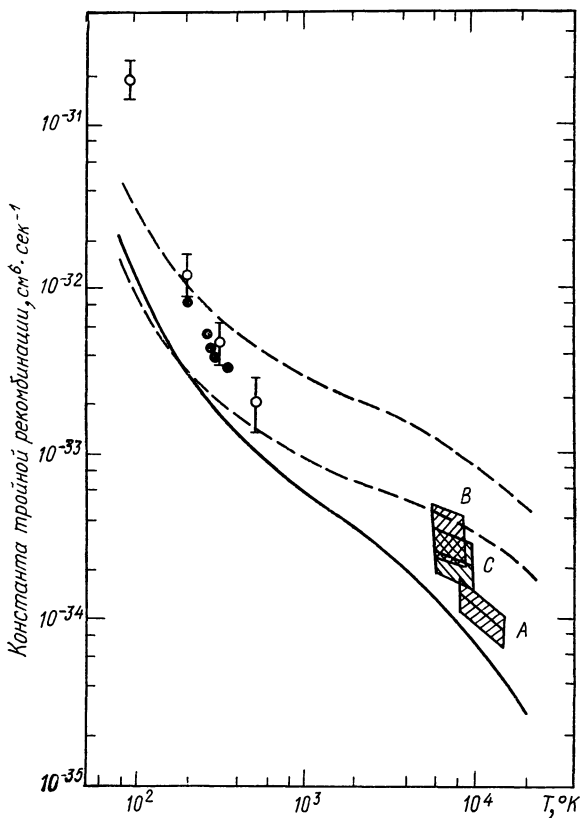


Рис. 6.7. Зависимость константы процесса $2\text{N} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{N}_2$ от температуры газа.

Эксперимент: ○ — [175]; ● — [176]; А — [177] В — [178]; С — [179]. Теория [126] — сплошные кривые. Пунктирная кривая учитывает присутствие метастабильных молекул азота $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^-)$, сплошная — без учета возбужденных молекул

Если механизм процессов (6.25) — (6.27) обусловлен образованием промежуточного комплекса или существенную роль в этих процессах играют колебательно-вращательные переходы, то соотношение (6.28) для констант адекватных процессов нарушается. Поэтому исследование изотопного эффекта позволит

установить механизм данного процесса. Соответствующие экспериментальные измерения для констант процессов (6.26) и (6.27) были проведены в работах [137, 144—146, 180—182]. Однако результаты экспериментов противоречивы, что связано с их недостаточной точностью. Следовательно, нельзя однозначно выяснить, справедливы ли формула (6.28) и соответственно механизм, положенный в ее основу.

Приведем, например, результаты исследования изотопного эффекта для процессов (6.25)—(6.27) при комнатной температуре. Согласно ранним измерениям Амдура [137], отношение констант реакций (6.26) равно $\mathcal{K}(H)/\mathcal{K}(D) \approx 1,35$, что практически совпадает с формулой (6.28). Для реакций (6.25), согласно данным Хама и др. [145], это отношение равно $1,34 \pm 0,13$, что также близко к результату (6.28). В соответствии с экспериментальными данными Беннета и Блэкмора [144] указанное отношение констант реакции равно $0,8 \pm 0,2$, что противоречит формуле (6.28). Исследуя процессы (6.27), где третьей частицей является атом аргона, Ларкин [146] получил, что отношение констант процессов (6.27) $\mathcal{K}(H)/\mathcal{K}(D)$ лежит в пределах $1,1 \div 4,5$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Thomson J. J. Philos. Mag., 1924, v. 47, p. 334.
2. Roberts R. E., Bernstein R. B., Curtiss C. F. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 5163.
3. Долина В. И., Смирнов Б. М. «Теплофизика высоких температур», 1971, т. 9, с. 901.
4. Смирнов Б. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 46, с. 578.
5. Bates D. R. Phys. Rev., 1950, v. 77, p. 718.
6. Loeb L. B. Basic Processes in Gaseous Electronics. Berkeley, 1955, p. 587.
7. Смирнов Б. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1966, т. 51, с. 1747.
8. Niles F. E., Robertson W. W. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 1076.
9. Mahan B. U. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 3080.
10. Beaty E. C., Patterson P. L. Phys. Rev., 1965, v. 137A, p. 346.
11. Beaty E. C., Patterson P. L. Phys. Rev., 1968, v. 170, p. 116.
12. Смирнов Б. М. Асимптотические методы в теории столкновения атомных частиц. М., Атомиздат, 1973.
13. Clyne M. A. A., Stedman D. H. Trans. Faraday Soc., 1968, v. 64, p. 2698.
14. Niles F. E., Robertson W. W. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3568.
15. Ong P. P., Hasted J. B. J. Phys., 1969, v. B2, p. 91.
16. McDaniel E. W. e. a. Ion-Molecule Reactions. New York — London — Sydney — Toronto, John Wiley, 1970.
17. Gaur J. P., Chanin L. M. Phys. Rev., 1969, v. 182, p. 167.
18. Vitols A. P., Oskam H. J. Phys. Rev., 1972, v. 5A, p. 2618.
19. Hackam R. R., Lennon J. J. Proc. Roy. Soc., 1963, v. 84, p. 133.
20. Phelps A. V., Brown S. C. Phys. Rev., 1952, v. 86, p. 102.
21. Kretschmer C. B., Peterson H. L. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, p. 3209.
22. Oskam H. J., Mittelstadt V. R. Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 1435.
23. Sauter G. F., Gerber R. A., Oskam H. J. Bull. Amer. Phys. Soc., 1966, v. 11, p. 494; Phys. Lett., 1966, v. 19, p. 656.
24. Smith D., Copsey M. J. J. Phys., 1968, v. B1, p. 650.
25. Oskam H. J. Phillips Res. Rept., 1958, v. 13, p. 401.
26. Morgan C. G., Llewellyn-Jones F., Davies D. K. Proc. Phys. Soc., 1965, v. 86, p. 403.

27. Dolgov-Saveljev G. G. e. a. Proc. of 9-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Bucharest, 1969, p. 9.
28. Beaty E. C., Patterson P. L. Proc. of 6-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Paris, 1963, 1964, v. 1, p. 311.
29. Smith D., Cromey P. R. J. Phys., 1968, v. B1, p. 638.
30. Cronin J. C., Sexton M. C. Brit. J. Appl. Phys., 1967, v. 1, 2, p. 889.
31. Gilkinson J. L., Held H., Chanin L. M. J. Appl. Phys., 1969, v. 40, p. 2350.
32. Бродский В. Б., Колоколов Н. Б. «Ж. техн. физ.», 1970, т. 40, с. 496.
33. Bhattacharya A. K. J. Appl. Phys., 1970, v. 41, p. 1707.
34. Bhattacharya A. K. Phys. Rev., 1970, v. 1A, p. 1196.
35. Smith D., Dean A. G., Plumb I. C. J. Phys., 1972, v. B5, p. 2134.
36. Biondi M. A. Phys. Rev., 1953, v. 90, p. 730.
37. Bergman R. S., Chanin L. M. Proc. of 10-th. Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases, Oxford, 1971, p. 6.
38. Patterson P. L. J. Chem. Phys., 1969, v. 48, p. 3625.
39. Veatch G. E., Oskam H. J. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 1422.
40. Veatch G. E., Oskam H. J. Phys. Rev., 1970, v. 1A, p. 1498.
41. Bohme D. K. e. a. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 863.
42. Chen C. L. Phys. Rev., 1963, v. 131, p. 2550.
43. Adams N. G., Bohme D. K., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5101.
44. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. J. Geophys. Res., 1969, v. 74, p. 2217.
45. Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 2802.
46. Miller T. M. e. a. Phys. Rev., 1968, v. 173, p. 115.
47. Arifov U. A. e. a. Proc. of 10-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Oxford, 1971, p. 11.
48. Арифов У. А. и др. «Химия высоких энергий», 1971, т. 5, с. 90.
49. McKnight L. G., McAfee K. B., Sipler D. P. Phys. Rev., 1967, v. 164, p. 62.
50. Moseley J. T. e. a. Phys. Rev., 1969, v. 178, p. 240.
51. Good A., Durden D. A., Kebarle P. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 212.
52. Märk T. D., Oskam H. J. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 1445.
53. Warneck P. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 502.
54. Woo S. B. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 1251.
55. Chong S. L., Franklin J. L. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 1487.
56. Durden D. A., Kebarle P., Good A. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 805.
57. Good A., Durden D. A., Kebarle P. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 222.
58. Adams N. G. e. a. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3133.
59. Lineberger W. C., Puckett L. J. Phys. Rev., 1969, v. 186, p. 116.
60. Paulson J. F., Dale F., Mosher R. L. Nature, 1964, v. 204, p. 377.
61. Dahler J. S. e. a. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 3332.
62. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E., Schmeltekopf A. L. Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, v. 13, p. 212.
63. Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C. J. Geophys. Res., 1968, v. 73, p. 6215.
64. Howard J. C. e. a. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3491.
65. Fehsenfeld F. C. e. a. J. Chem. Phys., 1971, v. 55.
66. Howard J. C. e. a. Bull. Amer. Phys. Soc., 1971, v.16, p. 213.
67. Fehsenfeld F. C., Mosesmam M., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2115.
68. Puckett L. J., Teague M. W. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 4860.
69. Dunkin D. B. e. a. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 3817.
70. Johnsen R., Brown H. L., Biondi M. A. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 186.
71. Fehsenfeld F. C. e. a. Compilation of Reaction Rate Constants. Colorado, Boulder, 1969.
72. Bohme D. K., Fehsenfeld F. C. J. Chem. Phys., 1969, v. 47, p. 2715.
73. Young C. E., Falconer W. E. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 918.
74. Gerber R. A., Gusinov M. A. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 2027.

75. Plumb I. C., Smith D., Adams N. G. J Phys., 1972, v. B4, p. 1762
76. Keck J. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1035.
77. Bunker D. L. J. Chem. Phys., 1960, v. 32, p. 1001.
78. Schildcrout S. M., Franklin J. L. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 4055.
79. Fehsenfeld F. C., Mosesman M., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2120.
80. Howard J. C., Rundle H. W., Kaufman F. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 4722.
81. Lineberger W. C., Puckett L. J. Bull. Amer. Phys. Soc., 1969, v. 14, p. 261.
82. Puckett L. J., Teague M. W. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2564.
83. Young C. E., Edelson D., Talconer W. E., J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4295.
84. Арифов У. А., Пожаров С. Л., Чернов И. Г. «Химия высоких энергий», 1971, т. 5, с. 3.
85. McAdams M. J., Boue L. I. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 2173.
86. Keller G. E., Beyer R. A. J. Geophys. Res., 1971, v. 76, p. 289.
87. Whitlock P. A., Muckerman J. J., Roberts R. E. Chem. Phys., Lett., 1972, v. 16, p. 460.
88. Burch D. S., Geballe R. Phys. Rev., 1957, v. 106, p. 183.
89. Beaty E. C., Branscomb L. M., Patterson P. L. Bull. Amer. Phys. Soc., 1964, v. 9, p. 535.
90. McKnight L. G. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 762
91. Schummers J. H. e. a. Phys. Rev., 1973, v. 7A, p. 683.
92. Whealton J. H., Woo S. B. Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 1137.
93. Moruzzi J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4617.
94. Snuggs R. M. e. a. Phys. Rev., 1971, v. 3A, p. 487.
95. McKnight L. G., Sawina J. M. Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, v. 15, p. 434.
96. McKnight L. G., Sawina J. M. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 1043.
97. Pack J. L., Phelps A. V. Bull. Amer. Phys. Soc., 1971, v. 16, p. 214.
98. Truby K. F. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 114.
99. Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L. Advances At. Mol. Phys., 1969, v. 5, p. 1.
100. Payzant J. D., Kebarle P. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 3482.
101. Center R. E. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 371.
102. Phelps A. V., Molnar J. P. Phys. Rev., 1953, v. 89, p. 1202.
103. Phelps A. V., Phys. Rev., 1955, v. 99, p. 1307.
104. Benton E. E. e. a. Phys. Rev., 1962, v. 127, p. 206.
105. Sauter G. F., Oskam H. J. Techn. Publication Announcements, 1962, v. 2, p. 942.
106. Ludlum K. H., Larson L. P., Caffrey J. M., J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 127.
107. Huggins R. W., Cahn J. H. J. Appl. Phys., 1967, v. 38, p. 180.
108. Ludlam K. H., Caffrey J. M., Larson L. P., J. Opt. Soc. Amer., 1958, v. 58, p. 269.
109. Фуголь И. Я., Григорашенко О. Н., Мышкис Д. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1971, т. 60, с. 423.
110. Phelps A. V. Phys. Rev., 1959, v. 114, p. 1011.
111. Boucique R., Mortier P. J. Phys., 1970, v. D3, p. 1905.
112. McCoubrey A. O. Phys. Rev., 1954, v. 93, p. 1249.
113. McCoubrey A. O., Matland C. G. Phys. Rev., 1956, v. 101, p. 603.
114. McKnight L. G., Sawina J. M. J. Chem. Phys., 1973, v. 57, p. 5156
115. Buckingham R. A., Dalgarno A. Proc. Roy. Soc., 1952, v. 213, p. 327, 506.
116. Poshusta R. D., Matsen A. Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 307.
117. Scott D. R. e. a. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2981.
118. Фуголь И. Я. «Успехи физ. наук», 1969, т. 97, с. 429.
119. Tanaka Y., Yoshino K. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 3087.
120. Kolker H. J., Michels H. H. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1762.
121. Chow K. W., Smith A. L. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 1556.
122. Parkes D. A. J. Chem. Soc., 1972, v. 68, p. 2103.
123. Marz R. e. a. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 3267.

124. Mc. Daniel E. W. e. a. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Belgrade, 1973, p. 104.
125. Keck J. C. Advances Chem. Phys., 1967, v. 13, p. 85.
126. Shui V. H., Appleton J. P., Keck J. C. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2547.
127. Wray K. L., Feldman E. V., Lewis P. F. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4131.
128. Shui V. H., Appleton J. P. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 3126.
129. Campbell J. M., Gray C. N. Chem. Phys. Lett., 1973, v. 18, p. 607.
130. Schiff H. J. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 1903.
131. Kaufman F. Canad. J. Chem. 1969, v. 47, p. 1917.
132. Hikida T., Eyre J. A., Dorfman L. M. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 3422.
133. Stuhl F., Niki H. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 3943.
134. Shane E. C., Brennen W. Chem. Phys. Lett., 1969, v. 4, p. 31.
135. Ham D. O., Trainor D. W., Kaufman F. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4395.
136. Кондратьев В. Н. Константы скорости газофазных реакций. М., «Наука», 1971.
137. Amdur J. J. Amer. Chem. Soc., 1935, v. 57, p. 856.
138. Farkas L., Sachsse H. Z. Phys. Chem., 1934, v. B27, p. 111.
139. Авраменко Л. И., Колесникова П. В. «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1961, с. 1971.
140. Marshall T. C. Phys. Fluids, 1962, v. 5, p. 743.
141. Kretschmer C. B., Peterson H. L. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 1772.
142. Larkin F. B., Thrush B. A. Disc. Faraday Soc., 1964, v. 37, p. 112.
143. Bennett J. E., Blackmore D. R. Proc. Roy. Soc., 1968, v. A305, p. 553.
144. Bennett J. E., Blackmore D. R. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 4400.
145. Ham D. O., Trainor D. W., Kaufman F. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 4395.
146. Larkin F. S. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 1005.
147. Harteck P., Reeves R. R., Mannella G. G. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 608.
148. Wentink T., Sullivan J. O., Wray K. L. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 231.
149. Herron J. H. e. a. J. Chem. Phys., 1959, v. 30, p. 879.
150. Mavroyannis C., Winkler C. A. Canad. J. Chem., 1961, v. 39, p. 1601.
151. Hippler H., Troe J. Chem. Phys. Lett., 1973, v. 19, p. 607.
152. Авраменко Л. И., Красненков В. М. «Изв. АН СССР. Сер. хим.», 1963, с. 1095.
153. Barth C. A. Ann Geophys., 1964, v. 20, p. 182.
154. Evenson K. M., Burch D. S. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2450.
155. Byron S. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 1378.
156. Campbell J. M., Thrush B. A. Proc. Roy. Soc., 1967, v. A296, p. 201.
157. Becker K. H., Groth W., Kley D. Z. Naturforsch., 1969, v. 24A, p. 1840.
158. Evenson K. M., Burch D. S. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2450.
159. Bader L. W., Ogryslo E. A. Nature, 1964, v. 201, p. 491.
160. Hutton E., Wright M. Trans. Faraday Soc., 1965, v. 61, p. 78.
161. Palmer H. B., Hornig D. F. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 98.
162. Ip J. K. K., Burns G. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 3414.
163. Rabinowitch E., Wood W. C. Trans Faraday Soc., 1936, v. 32, p. 907.
164. Engleman R., Davidson N. J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 4770.
165. Burns G. Canad. J. Chem., 1967, v. 45, p. 2369.
166. Strong R. L. e. a. J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 1287.
167. Basila M. R., Strong R. L. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 521.
168. Burns G. Canad. J. Chem., 1968, v. 46, p. 3229.
169. Chang S. K., Clarke A. G., Burns G. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 1835.

170. **Blake J. A., Burns G. J.** Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 1480.
171. **Gordon R. J., Lee Y. T., Herschbach D. R.** J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2393.
172. **Смирнов Б. М.** «Теплофизика высоких температур», 1971, т. 9, с. 275.
173. **Ip J. K. K., Burns G. J.** Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 31.
174. **Blake J. A., Browne R. J., Burns G. J.** Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 3320.
175. **Clyne M. A. A., Stedman D. H. J.** Phys. Chem., 1967, v. 71, p. 3071.
176. **Campbell J. M., Thrush B. A.** Proc. Roy. Soc., 1967, v. A296, p. 201.
177. **Appleton J. P., Steinberg M., Liquornik D. J. J.** Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 599.
178. **Byron S. J.** Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 1378.
179. **Cary B., Wray K. L., Byron S.** Phys. Fluids, 1966, v. 9, p. 1046.
180. **Rink J. P. J.** Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1398.
181. **Sutton E. A. J.** Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 2923.
182. **Jacobs T. A., Giedt R. R., Cohen N. J.** Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 54; 1968, v. 48, p. 947.

РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И АТОМНЫХ ИОНОВ

§ 7.1. ТРОЙНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ

Коэффициент рекомбинации ионов и электронов определяется уравнением баланса

$$dN_i/dt = -\alpha N_e N_i, \quad (7.1)$$

где N_i , N_e — плотность ионов и электронов соответственно. Левая и правая части этого уравнения представляют собой уменьшение числа ионов в единице объема в единицу времени, которое обусловлено их рекомбинацией с электронами.

Для захвата электрона ионом необходимо, чтобы при столкновении электрона с ионом кинетическая энергия электрона перешла на другие степени свободы или была отдана третьей частице. При фоторекомбинации, когда избыток энергии уносит фотон, сечение рекомбинации содержит множитель $(e^2/\hbar c)^3$. Поэтому фоторекомбинация существенна, если нет других двухчастичных процессов, и при малых плотностях заряженных частиц, когда тройная рекомбинация несущественна. Другими двухчастичными механизмами рекомбинации являются рекомбинация электрона и молекулярного иона, когда избыток энергии электрона передается на степени свободы, связанные с движением ядер, а также столкновение электрона с ионом, в результате которого возможен переход атома на автоионизационные уровни, лежащие в непрерывном спектре. Дальнейший переход системы в основное состояние связан с излучением возбужденного атома или столкновением его со свободной частицей, если эти явления происходят раньше, чем распадается автоионизационное состояние.

Если два последних механизма двухчастичной электронно-ионной рекомбинации не осуществляются, существенное значение имеет тройная рекомбинация в результате тройных столкновений электронов и ионов со свободными частицами системы. Тройная рекомбинация играет роль при не очень малых плотностях свободных частиц системы, когда коэффициент тройной рекомбинации превышает коэффициент фоторекомбинации.

Тройная рекомбинация электрона и атомного иона связана с захватом электрона ионом в результате соударения с частицей третьего сорта. Это приводит к образованию атома в воз-

бужденном состоянии. Далее в результате последующих соударений возбужденного атома с частицами третьего сорта или в результате излучения возбужденный атом переходит в основное состояние. Тройная рекомбинация электронов и атомных ионов, обусловленная соударением рекомбинирующих частиц со свободными электронами, носит название ударной рекомбинации. В том случае, когда существенную роль при рекомбинации играет излучение, она называется ударно-излучательной.

Общий подход к вычислению коэффициента рекомбинации, когда рекомбинация происходит в результате многократных переходов между возбужденными состояниями атома, был развит в работах Бейтса, Кингстона и Мак-Виртера [1—5]. Он основан на решении системы уравнений баланса для плотности возбужденных атомов. Система уравнений баланса имеет вид

$$\dot{N}_k = \sum_n \omega_{nk} N_n - N_k \sum_k \omega_{kn} + \sum_n \gamma_{nk} N_k - N_n \sum_k \gamma_{kn}. \quad (7.2)$$

Здесь N_n , N_k — плотность возбужденных атомов, находящихся в состоянии n и k соответственно; ω_{nk} — вероятность перехода в единицу времени из состояния n в состояние k в результате соударения с частицами третьего сорта; γ_{nk} — частота высвечивания атома, находящегося в состоянии n с переходом его в состояние k ; полагается, что плазма оптически тонкая, так что излучение свободно выходит за ее пределы.

Практический интерес представляет идеальная плазма, параметры которой удовлетворяют соотношению

$$e^6 N_e / T^3 \ll 1 \quad (7.3)$$

(T — температура электронов; N_e — их плотность). В такой плазме характерное время образования связанного состояния электрона и иона при соударении с частицей третьего сорта много больше характерного времени перехода между возбужденными состояниями атома в результате соударения с частицей третьего сорта. Ограничиваясь временами, значительно превышающими характерные времена перехода между возбужденными состояниями атома, мы можем рассматривать процесс рекомбинации как квазистационарный и пренебречь изменением плотности частиц в возбужденных состояниях ($\dot{N}_k = 0$). Тогда решение системы уравнений (7.2) в значительной степени упрощается тем, что излучение с высоких уровней атома несущественно и плотность атомов на высоковозбужденных уровнях отвечает закону Больцмана.

Граничное условие в системе уравнений (7.2) мы должны выбрать таким образом, чтобы решение системы позволило определить коэффициент рекомбинации. Для этого следует исключить обратный процесс — процесс ионизации атомов, что можно осуществить, положив равной нулю плотность атомов в основном состоянии. При таком условии число переходов в нижние

состояния атома больше, чем в верхние. Поэтому возникает поток атомов из возбужденных состояний в основное, который и определяет величину коэффициента рекомбинации.

Представим другой метод нахождения коэффициента тройной рекомбинации [6, 7], который также учитывает многократность переходов между возбужденными состояниями атома в процессе рекомбинации. Результаты этого метода совпадают с результатами метода Бейтса, Кингстона и Мак-Виртера [1—5], но, на наш взгляд, он более нагляден и при получении результата более очевидно, какие условия положены в его основу. Поэтому рассматриваемый метод [6, 7], основанный на определении среднего времени, за которое первоначально свободный электрон переходит в основное состояние атома, особенно удобен при выяснении механизма рекомбинации и для оценки величины коэффициента рекомбинации.

Пусть $W(n, n', t)$ — вероятность того, что электрон, первоначально находившийся в состоянии n , за время t перейдет в состояние n' , а $v(n, t)$ — вероятность достигнуть основного состояния электрону, находящемуся в начальный момент времени в состоянии n . Тогда по определению

$$v(n, t) = 1 - \sum_{n'} W(n, n', t), \quad (7.4)$$

и функция W удовлетворяет уравнению Смолуховского [8]:

$$W(n, n', t' + t) = \sum_k W(n, k, t') W(k, n', t).$$

Перейдя к пределу $t' \rightarrow 0$, получим из уравнения Смолуховского

$$\partial W(n, n', t) / \partial t = \sum_k w_{nk} W(k, n', t) - W(n, n', t) \sum_k w_{nk}, \quad (7.5)$$

где w_{nk} — вероятность перехода в единицу времени из состояния n в состояние k , и суммирование проводится по всем состояниям, кроме основного. Просуммировав последнее уравнение по состояниям n' и воспользовавшись соотношением (7.4), найдем

$$\partial [1 - v(n, \tau)] / \partial \tau = \sum_k w_{nk} [1 - v(k, \tau)] - [1 - v(n, \tau)] \sum_k w_{nk}. \quad (7.6)$$

Введем $\tau_n = \int_0^{\infty} [1 - v(n, t)] dt = \int_0^{\infty} t \frac{\partial v(n, t)}{\partial t} dt$ — среднее

время, за которое достигает основного состояния электрон, первоначально находившийся в состоянии n . Интегрируя уравнение (7.6) по времени и учитывая, что $v(n, 0) = 0$, $v(n, \infty) = 1$, получим уравнение для τ :

$$\sum_k (\tau_n - \tau_k) w_{nk} = 1. \quad (7.7)$$

Свяжем коэффициент рекомбинации α со средним временем τ , за которое первоначально свободный электрон переходит в связанное состояние, соответствующее основному состоянию атома. Из определения вероятности $v(n, t)$ достижения электроном основного состояния следует, что эта функция удовлетворяет уравнению

$$v(n, t + t_1) = v(n, t) + [1 - v(n, t)] \sum_{n'} W(n, n', t) v(n', t_1).$$

Это уравнение непосредственно следует из уравнения Смолуховского. Продифференцировав его по t_1 и проинтегрировав его по t , получим при $t \rightarrow 0$

$$1 = \int_0^{\infty} [1 - v(n, t)] dt \sum_{n'} W(n, n', t) \left. \frac{\partial v(n', t)}{\partial t_1} \right|_{t_1=0}. \quad (7.8)$$

Будем считать, что характерное время перехода между состояниями непрерывного спектра t_{ct} значительно меньше времени рекомбинации. Тогда вероятность нахождения электрона в состоянии непрерывного спектра n' в момент времени порядка времени рекомбинации не зависит от начального состояния и равна функции распределения электронов $f(n')$ в этом состоянии $W(n, n', t) = f(n')$, $t \gg t_{ct}$. Используя определение коэффициента рекомбинации (7.1) и функции $v(n, t)$, имеем

$$\alpha N_e = \sum_{n'} f(n') \left. \frac{\partial v(n', t)}{\partial t} \right|_{t=0},$$

где суммирование ведется по состояниям непрерывного спектра. На основе последнего соотношения и уравнения (7.8) получим

$$1 = \tau_n \alpha N_e. \quad (7.9)$$

Мы пренебрегли переходами в связанные состояния. Действительно, $W(n, n', t) < f(n')$, так что для высоковозбужденных состояний атома это оправдано, ибо вероятность нахождения электрона в таких состояниях намного меньше вероятности нахождения его в непрерывном спектре. Для несильно возбужденных состояний атома функция $W(n, n', t)$ становится заметно отличной от нуля при t , сравнимых с временем рекомбинации, т. е. когда величина $1 - v(n, t)$ мала. Таким образом, связанные состояния не вносят вклада в формулу (7.8), и коэффициент рекомбинации выражается через среднее время достижения электроном основного состояния, если первоначально он находился в состоянии непрерывного спектра. Использованное предположение о большой частоте перехода между состояниями непрерывного спектра соответствует тому, что среднее время рекомбинации электрона не зависит от его первоначальной энергии в непрерывном спектре.

Оба рассмотренных метода нахождения коэффициента рекомбинации, один из которых основан на решении системы уравнений (7.2), другой — системы уравнений (7.7), полностью эквивалентны. Мы это покажем в предельных случаях, когда система уравнений имеет относительно простой вид. В частности, рассмотрим случай, когда существенны переходы между соседними уровнями, так что система уравнений (7.2) принимает вид

$$\dot{N}_k = N_{k+1} \omega_{k, k+1} + N_{k-1} \omega_{k-1, k} - N_k (\omega_{k, k+1} + \omega_{k, k-1}) = 0.$$

Поскольку в процессе рекомбинации электрон проходит через все уровни, то поток электронов вниз равен $N_k \omega_{k, k-1} - N_{k-1} \omega_{k-1, k}$. Этот поток, за исключением самого верхнего и самого нижнего уровней, не зависит от номера уровня и равен по определению $j = \alpha N_e^2$. Введем равновесную плотность частиц на заданном уровне f_k , так что такая плотность реализуется при термодинамическом равновесии рассматриваемого уровня с непрерывным спектром. Пусть $n_k = N_k / f_k$, т. е. величина n_k равна единице в непрерывном спектре и нулю на нижнем уровне. Пользуясь принципом детального равновесия $f_k \omega_{k, k-1} = f_{k-1} \omega_{k-1, k}$, получим из данного соотношения $j = \alpha N_e^2 = = f_k \omega_{k, k-1} (n_k - n_{k-1})$. Выразив отсюда величины $n_k - n_{k-1}$ и просуммировав их по всем k , получим, учитывая, что n_k равна нулю на нижнем и единице на верхнем уровне [9, 10]:

$$\alpha = \frac{1}{N_e^2} \left(\sum_k \frac{1}{f_k \omega_{k, k-1}} \right)^{-1}.$$

Выведем эту же формулу из системы уравнений (7.7). Обозначим индексом c состояния непрерывного спектра, индексом i — верхний возбужденный уровень. Имеем систему уравнений (7.7) в предположении, что переходы происходят между соседними уровнями:

$$(\tau_c - \tau_i) \omega_{ci} = 1,$$

$$(\tau_i - \tau_c) \omega_{ic} + (\tau_i - \tau_{i-1}) \omega_{i, i-1} = 1,$$

$$(\tau_{i-1} - \tau_i) \omega_{i-1, i} + (\tau_{i-1} - \tau_{i-2}) \omega_{i-1, i-2} = 1 \text{ и т. д.}$$

Из первого уравнения получаем $\tau_c - \tau_i = 1/\omega_{ci}$. Согласно принципу детального равновесия, $f_i \omega_{ic} = N_e \omega_{ic} (f_c \equiv N_e)$, так что второе уравнение дает

$$(\tau_i - \tau_{i-1}) \omega_{i, i-1} = 1 + N_e / f_i.$$

Поскольку, согласно условию идеальности плазмы, статистический вес непрерывного спектра велик, то $N_e \gg f_k$ для всех состояний, определяющих рекомбинацию. Отсюда $\tau_i - \tau_{i-1} = = N_e / f_i \omega_{i, i-1}$. Продолжая эту процедуру с учетом принципа де-

тального равновесия и малой заселенности возбужденных состояний, получим $\tau_{i-1} - \tau_{i-2} = \frac{N_e}{f_{i-1} \omega_{i-1, i-2}}$ и т. д. Складывая разности времен для соседних уровней, находим для среднего времени, за которое первоначально свободный электрон достигнет основного состояния:

$$\tau_c = N_e \sum_k \frac{1}{f_k \omega_{k, k-1}},$$

откуда на основании формулы (7.9) получаем для коэффициента рекомбинации

$$\alpha = \frac{1}{N_e^2} \left(\sum_k \frac{1}{f_k \omega_{k, k-1}} \right)^{-1}.$$

Оба метода дали одинаковый результат, т. е. они эквивалентны. Область применимости результата более заметна во втором методе.

§ 7.2. УДАРНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ

Рассмотрим рекомбинацию электронов и ионов в плазме с достаточно высокой плотностью электронов, так что существенную роль при рекомбинации играет обмен энергией между рекомбинирующим и свободным электронами. Ограничимся сначала ударной рекомбинацией, когда излучение не играет роли. Оценим величину коэффициента ударной рекомбинации в случае, когда температура электронов значительно меньше потенциала ионизации атомов.

Среднее изменение энергии электрона за одно столкновение со свободным электроном сравнимо с температурой. Это означает, что при столкновении двух электронов в поле иона образуется возбужденный атом с энергией связи порядка температуры. На основе принципа детального равновесия имеем $g_k \omega_{kn} = g_n \omega_{nk}$ (g_k — статистический вес данного состояния; ω_{nk} — частота перехода). С другой стороны, как следует из классического рассмотрения, частота перехода возбужденного атома с энергией связи, сравнимой с T , в более низкое состояние в результате столкновения со свободным электроном по порядку величины равна вероятности образования связанного состояния при столкновении двух свободных электронов в поле иона. Поэтому вероятность того, что образовавшееся связанное состояние иона и электрона не распадется при последующем столкновении со свободным электроном, есть $g_{\text{непр}}(T)/g_{\text{связ}}(-T) \sim \sim e^6 N_e / T \ll 1$. Иными словами, образовавшийся в результате столкновения иона и двух электронов возбужденный атом много раз разрушится, прежде чем электрон и ион образуют атом

в основном состоянии. Это приводит к большому времени рекомбинации электрона, причем основное время рекомбинирующий электрон проводит на высоких возбужденных уровнях.

Как следует из проведенного анализа, коэффициент ударной рекомбинации в рассматриваемом случае может быть найден по формуле

$$\alpha_{yд} \sim v_e \sigma e^6 N_e / T^3, \quad (7.10)$$

где $v_e \sim \sqrt{T/m}$ — характерная скорость столкновения электрона с возбужденным атомом; σ — сечение перехода электрона из состояния с энергией связи порядка температуры плазмы в другие связанные состояния; $e^6 N_e / T^3$ характеризует вероятность того, что образующийся в результате тройного столкновения возбужденный атом не распадется при последующем столкновении со свободным электроном. Если в качестве сечения столкновения двух классических электронов в поле кулоновского центра выбрать кулоновское сечение $\sigma \sim e^4 / T^2$, то получим для коэффициента рекомбинации

$$\alpha_{yд} = C e^{10} N_e / m^{1/2} T^{9/2}. \quad (7.11)$$

Такая зависимость коэффициента рекомбинации от параметров плазмы имеет место при больших плотностях электронов, когда излучение не играет роли, и в пределе малых температур, когда взаимодействие между частицами носит кулоновский характер. Формула (7.11) для коэффициента тройной рекомбинации электронов и ионов на электронах была выведена в ряде работ [11—16], где эти условия были заложены. В указанных работах были использованы разные модельные предположения. В работе Хиннова и Гершберга [12] использовалась формула Томсона для сечений переходов между возбужденными состояниями атома при столкновении со свободным электроном, в работе Макина и Кека [13] коэффициент рекомбинации был найден на основе некоторого вариационного принципа. В работе А. В. Гуревича и Л. П. Питаевского [14] данная задача была решена точно для случая, когда рекомбинация происходит на многозарядном ионе. При этом величина $1/Z$ (где Z — заряд иона) служила малым параметром задачи и при ее решении использовалось, что изменение энергии связанного электрона за одно столкновение мало по сравнению с характерным значением энергии. Наконец, в работе Анжело [15] формула (7.11) была получена на основе теории Томсона, использованной для тройной рекомбинации электронов и ионов на свободных электронах. Значения коэффициента пропорциональности C , полученного в указанных работах, приведены в табл. 7.1. При этом величина кулоновского логарифма Λ , взятая из работы А. В. Гуревича и Л. П. Питаевского [13], при большом заряде иона равна $\ln Z$, а при $Z \sim 1$ — порядка единицы.

Коэффициенты пропорциональности в формулах (7.11) и (7.15)

Работа	[12]	[13]	[14]	[15]	[16]	[17]
C	3,1	5,9	3,2Δ	4,2	6,1	4,6
B	0,38	0,73	0,39Δ	0,59	0,77	0,58

Наиболее точное определение константы пропорциональности в формуле (7.11) было проведено в работе Мансбаха и Кека [16]. Сечение перехода между сильновозбужденными состояниями атома под действием столкновения с электроном было вычислено с помощью метода Монте-Карло интегрированием по отдельным траекториям. В табл. 7.1 приведены значения коэффициента C , восстановленные с помощью формулы (7.11) из расчетов Бейтса, Кингстона и Мак-Виртера [4]. В работе [17], результаты которой использованы в табл. 7.1, выполнено измерение коэффициента ударной рекомбинации в гелиевой плазме в области тепловых энергий электрона и получена близкая к (7.11) температурная зависимость коэффициента рекомбинации $\alpha \sim T^{-4,4}$.

Формула (7.11) может быть получена непосредственно из системы уравнений (7.7). Действительно, введем эффективное время τ_b , за которое в результате столкновения со свободными электронами происходит переход в основное состояние атома из возбужденного состояния с энергией связи порядка T . Пусть τ_c — время рекомбинации свободного электрона. Учитывая, что при рекомбинации электрон сначала захватывается на один из уровней с энергией связи порядка T , а затем происходит переход атома из возбужденного в основное состояние, представим систему уравнений (7.7) в виде

$$(\tau_c - \tau_b)\omega_{cb} = 1,$$

$$(\tau_c - \tau_b)\omega_{bc} + \tau_b\omega_{bo} = 1.$$

Здесь ω_{cb} , ω_{bc} — частота перехода свободного электрона в связанное состояние с энергией связи порядка T и частота обратного перехода в результате соударения со свободным электроном; ω_{bo} — частота перехода под действием соударения со свободным электроном для возбужденного атома из состояний с энергией связи порядка T в более низкие состояния, из которых происходит быстрый переход в основное состояние. Используем принцип детального равновесия $\omega_{cb}g_c = \omega_{bc}g_b$, где g_c , g_b — статистический вес непрерывного спектра и группы состояний с энергией связи порядка T , причем $g_b/g_c \sim e^6 N_e/T^3$. Решая по-

лученную систему уравнений, находим $\tau_c \sim \frac{1}{\omega_{\text{во}}} \cdot \frac{\omega_{\text{вс}}}{\omega_{\text{св}}} \sim \frac{g_c}{g_{\text{в}} \omega_{\text{во}}}$.

Поскольку $\omega_{\text{во}} \sim N_e v \sigma$ [см. обозначения к формуле (7.10)], то, согласно определению (7.9) коэффициента рекомбинации, получаем отсюда формулу (7.10).

Наиболее простой и наглядный способ получения формулы (7.11) был предложен О. Б. Фирсовым и основан на соображениях размерности. Величина α/N_e имеет размерность $\text{см}^6/\text{сек}$ и при данном механизме рекомбинации зависит только от классических параметров e^2 , m и T . Из этих параметров можно построить только одно выражение с данной размерностью, которое и приводит к формуле (7.11). Из общих соображений можно понять, что формула для коэффициента рекомбинации не содержит кулоновского логарифма. Действительно, рекомбинация определяется «сильными» столкновениями заряженных частиц, при которых они обмениваются энергией, сравнимой с тепловой. Вероятность одновременного «сильного» столкновения четырех заряженных частиц в $e^6 N_e / T^3$ раз меньше, чем для трех частиц, и т. д. Поскольку мы имеем дело с идеальной плазмой (7.3), то многочастичные взаимодействия заряженных частиц не влияют на рекомбинацию, так что зависимость коэффициента ударной рекомбинации от плотности линейная и не содержит кулоновского логарифма.

Конкретные расчеты коэффициента рекомбинации по схеме, предложенной Бейтсом, Кингстоном и Мак-Виртером, были выполнены в ряде работ [17—29]. В табл. 7.2 приводятся значения коэффициента ударно-излучательной рекомбинации электронов и ионов в водороде, подсчитанные в работе Бейтса, Кингстона и Мак-Виртера [4]. В табл. 7.3 даются результаты подобного расчета для плазмы щелочного металла [4]. Бейтс и др. [4] получили модель плазмы щелочных ионов и электронов из водородной плазмы, положив частоты переходов в основное состояние атома водорода равными нулю и тем самым сделав это состояние недостижимым для электронов. В результате основное состояние в атоме, представляющем модель атома щелочного металла, соответствует возбужденному состоянию атома водорода.

Как следует из формулы (7.11), коэффициент рекомбинации резко зависит от температуры электронов и быстро увеличивается с ее уменьшением. Поэтому при низких температурах, когда образующиеся в плазме ионы являются молекулярными, тройная рекомбинация может конкурировать с двухчастичной, ибо коэффициент двухчастичной рекомбинации электронов и молекулярных ионов растет слабее с уменьшением температуры. Указанное обстоятельство во всяком случае имеет практическое значение при электронно-ионной рекомбинации в гелиевой плазме [20, 24, 25]. Например, согласно измерениям Берланже и др. [30, 31], в условиях их эксперимента при температуре

Коэффициент ударно- излучательной рекомбинации α ($см^3/сек$) для оптически и плотности

$N_e, см^{-3}$	Темпера			
	250	500	1000	2000
$N_e \rightarrow 0$	$4,8 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
10^8	$8,8 \cdot 10^{-11}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$
10^9	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-11}$	$7,5 \cdot 10^{-12}$	$2,5 \cdot 10^{-12}$
10^{10}	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-12}$
10^{11}	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$6,9 \cdot 10^{-11}$	$9,1 \cdot 10^{-12}$
10^{12}	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$	$3,9 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$
10^{13}	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$
10^{14}	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$9,8 \cdot 10^{-10}$
10^{15}	—	$8,8 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$8,7 \cdot 10^{-9}$
10^{16}	—	—	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$
10^{17}	—	—	—	$8,4 \cdot 10^{-7}$
10^{18}	—	—	—	—
$N_e \rightarrow \infty$	$2,6 \cdot 10^{-19} N_e$	$8,8 \cdot 10^{-21} N_e$	$2,9 \cdot 10^{-22} N_e$	$8,4 \cdot 10^{-24} N_e$

электронов и ионов $300^\circ K$ коэффициент диссоциативной рекомбинации электронов и молекулярных ионов составлял $5 \times 10^{-10} см^3/сек$, а коэффициент ударной рекомбинации $(2 \pm 0,7) \times 10^{-20} см^6/сек$. Как видно, при плотности электронов $N_e \gg 3 \times 10^{10} см^{-3}$ ударная рекомбинация электронов и молекулярных ионов преобладает над диссоциативной.

Существенным недостатком расчетов, результаты которых приведены в табл. 7.2, 7.3, является использование классических сечений перехода между возбужденными состояниями, предложенных Гризинским [32]. Результат Гризинского получен в предположении, что при рассеянии двух классических электронов в поле ядра их взаимодействие с ядром в процессе столкновения не меняется. Это справедливо, если передача энергии велика по сравнению с энергией налетающего электрона, тогда как для процесса рекомбинации более интересен противоположный случай. Кроме того, если изменение энергии свободного электрона при столкновении с возбужденным атомом невелико по сравнению с ее первоначальным значением, сечение Гризинского не удовлетворяет принципу детального равновесия. Тем не менее неточность результатов Бейтса, Кингстона, Мак-Виртера, связанная с использованием сечения Гризинского, не превышает погрешности существующего в настоящее время эксперимента по измерению коэффициента рекомбинации.

Отсутствие точных данных по сечениям перехода между возбужденными состояниями атома является главной проблемой при расчете коэффициента рекомбинации. Именно по этой причине результаты расчетов коэффициента рекомбинации, про-

тонкой водородной плазмы в зависимости от температуры плазмы свободных электронов

тура, °К				
4000	8000	16000	32000	64000
$7,9 \cdot 10^{-13}$	$4,8 \cdot 10^{-13}$	$2,9 \cdot 10^{-13}$	$1,7 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$9,2 \cdot 10^{-13}$	$5,1 \cdot 10^{-13}$	$3,0 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$1,0 \cdot 10^{-12}$	$5,3 \cdot 10^{-13}$	$3,0 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$1,4 \cdot 10^{-12}$	$6,1 \cdot 10^{-13}$	$3,2 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$2,2 \cdot 10^{-12}$	$8,1 \cdot 10^{-13}$	$3,4 \cdot 10^{-13}$	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$4,4 \cdot 10^{-12}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$4,3 \cdot 10^{-13}$	$2,0 \cdot 10^{-13}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$
$1,2 \cdot 10^{-11}$	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$6,2 \cdot 10^{-13}$	$2,4 \cdot 10^{-13}$	$1,1 \cdot 10^{-13}$
$5,1 \cdot 10^{-11}$	$5,1 \cdot 10^{-12}$	$5,1 \cdot 10^{-12}$	$3,1 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-13}$
$2,7 \cdot 10^{-10}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-12}$	$4,9 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$
$2,3 \cdot 10^{-9}$	$8,4 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-12}$	$7,3 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-13}$
$2,1 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-10}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
$2,0 \cdot 10^{-7}$	$2,5 \cdot 10^{-9}$	$9,6 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-12}$
$1,9 \cdot 10^{-25} N_e$	$2,4 \cdot 10^{-27} N_e$	$9,1 \cdot 10^{-29} N_e$	$1,1 \cdot 10^{-29} N_e$	$2,7 \cdot 10^{-30} N_e$

веденных разными авторами, могут различаться в несколько раз. Тем не менее точность теории при нахождении коэффициента ударной рекомбинации выше, чем точность эксперимента. Были выполнены [17, 33—49, 53] измерения коэффициента ударной рекомбинации электронов с ионами водорода, гелия, инертных газов, щелочных металлов и двухзарядными ионами гелия. На рис. 7.1 проведено сравнение экспериментальных результатов [43] для коэффициента рекомбинации электронов с ионами на свободных электронах в калии и цезии с данными табл. 7.3. Из приведенных рисунков можно составить представление о точности современных экспериментов.

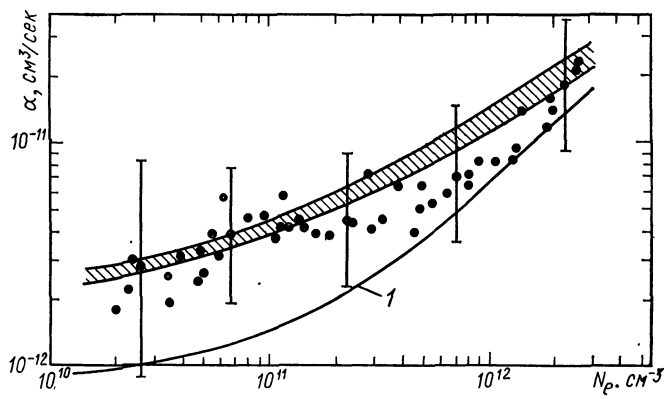
Сравнивая результаты табл. 7.2, 7.3 в пределе большой плотности электронов, можно определить область применимости формулы (7.11). Она справедлива при низких температурах электронов, когда рекомбинирующий электрон основное время проводит на высоковозбужденных уровнях, где взаимодействует с ядром по кулоновскому закону. В этом случае коэффициент рекомбинации не зависит от сорта иона.

Если для сечений перехода использовать неправильные выражения, то для коэффициента рекомбинации получатся значения, отличные от результатов формулы (7.11), но коэффициент рекомбинации по-прежнему не будет зависеть от сорта рекомбинирующего иона. Как следует из табл. 7.2, 7.3, сорт рекомбинирующего иона отражается на величине коэффициента ударной рекомбинации, начиная с $T/J \approx 0,1$ (J — потенциал ионизации атома). Тот же вывод можно сделать и на основании

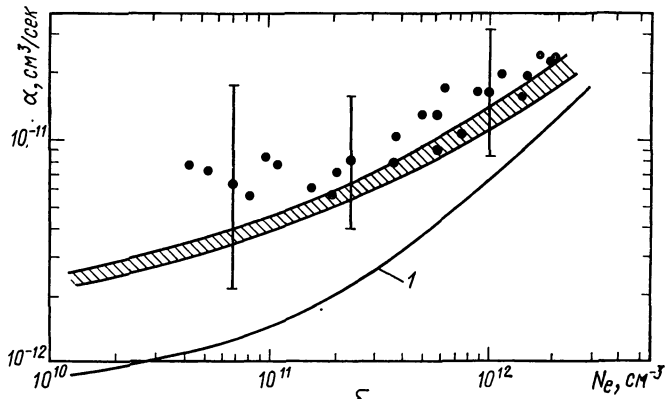
Коэффициент тройной рекомбинации α (см³/сек) в плазме, представляющей собой модель
плазмы щелочных ионов и электронов

Плотность $N_e, \text{см}^{-3}$	Температура, °К					
	250	500	1000	2000	4000	8000
$N_e \rightarrow 0$	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$9,0 \cdot 10^{-13}$	$5,4 \cdot 10^{-13}$	$3,1 \cdot 10^{-13}$
10^8	$7,8 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$6,4 \cdot 10^{-13}$	$3,3 \cdot 10^{-13}$
10^9	$3,8 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$7,5 \cdot 10^{-13}$	$3,6 \cdot 10^{-13}$
10^{10}	$2,8 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-12}$	$9,8 \cdot 10^{-13}$	$4,1 \cdot 10^{-13}$
10^{11}	$2,7 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-11}$	$7,1 \cdot 10^{-12}$	$1,6 \cdot 10^{-12}$	$5,1 \cdot 10^{-13}$
10^{12}	$2,6 \cdot 10^{-7}$	$9,0 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$	$7,4 \cdot 10^{-13}$
10^{13}	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$8,8 \cdot 10^{-8}$	$3,0 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$9,3 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$
10^{14}	—	$8,8 \cdot 10^{-7}$	$2,9 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-12}$
10^{15}	—	—	$2,9 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-10}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
10^{16}	—	—	—	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	$1,4 \cdot 10^{-10}$
$N_e \rightarrow \infty$	$2,6 \cdot 10^{-19} N_e$	$8,8 \cdot 10^{-21} N_e$	$2,9 \cdot 10^{-22} N_e$	$8,4 \cdot 10^{-24} N_e$	$2,3 \cdot 10^{-25} N_e$	$1,4 \cdot 10^{-26} N_e$

рис. 7.2, где приведены результаты расчета коэффициента ударной рекомбинации в разных газах [21]. Там же даются результаты некоторых экспериментов.



а



б

Рис. 7.1. Рекомбинация электронов и ионов атомов в калии (а) и цезии (б).

Заштрихованная область представляет собой расчет [4] коэффициента ударно-излучательной рекомбинации для модели плазмы щелочного металла при температуре заряженных частиц $1250 \pm 100^\circ \text{K}$. Точки — экспериментальные результаты [43], и, как видно, погрешность эксперимента значительно превышает неопределенность теории 1 — расчет Хиннова и Гершберга [12].

С уменьшением температуры электронов и увеличением их плотности время, которое проводит электрон на высоковозбужденных уровнях, уменьшается. При этом может сложиться ситуация, когда основное время при рекомбинации занимает переход из первого возбужденного в основное состояние. В таком

случае, рассмотренном в работах [50—52], коэффициент рекомбинации равен

$$\alpha_{уд} = \langle v\sigma_{10} \rangle, \quad (7.12)$$

где σ_{10} — сечение перехода атома из первого возбужденного состояния в основное в результате соударения с электроном;

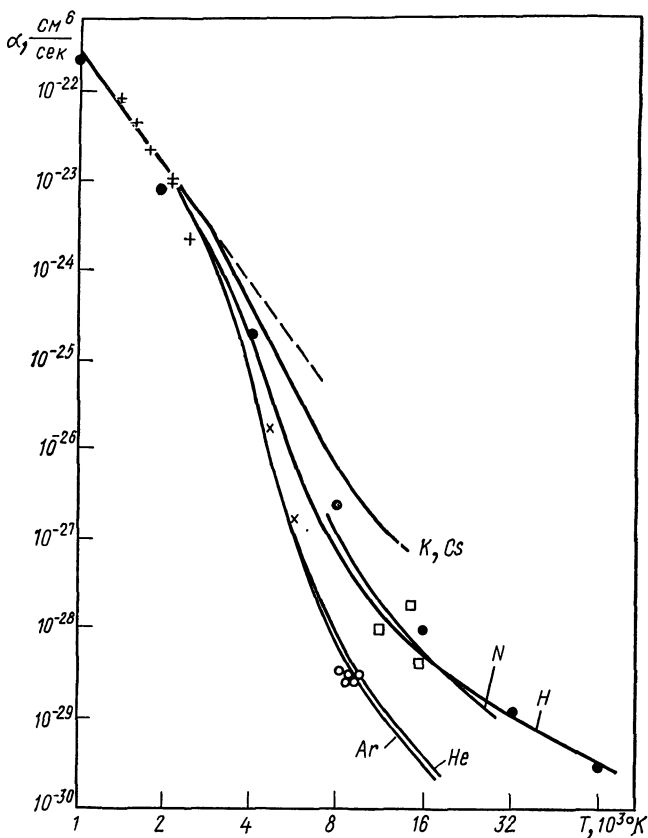


Рис. 7.2. Отношение коэффициента ударной рекомбинации электронов и атомных ионов к плотности электронов: — — — расчет [21] коэффициента рекомбинации для указанных атомов; \bullet — расчет Бейтса и др. [4]; — — — формула (7.11). Эксперимент: $+$ — [12]; \square — [46, 47] для N ; \times — [29] для Ar ; \circ — [53] для He (согласно теории [21], коэффициенты рекомбинации для Ar и He близки).

v — скорость электрона; угловые скобки означают усреднение по скоростям электронов.

Описанная ситуация имеет место, если константа тушения возбужденного состояния атома электронным ударом (7.12) ниже, чем коэффициент ударной рекомбинации. Для гелия, на-

пример, константа тушения метастабильного состояния 2^3S электронным ударом равна (см. гл. 3) $1,5 \cdot 10^{-10}$ см³/сек. Будем считать, что ударная рекомбинация электронов и ионов в гелии проходит через образование метастабильного состояния, и воспользуемся данными табл. 7.2 для коэффициента ударной рекомбинации. Тогда получим, что при комнатных температурах электронов данный механизм рекомбинации, при котором коэффициент рекомбинации определяется формулой (7.12), справедлив для плотностей электронов $N_e \geq 10^{11}$ см⁻³. Как видно, этот механизм рекомбинации вполне реален.

Как было указано, слабым местом расчетов коэффициента ударной рекомбинации является отсутствие надежных данных по сечениям неупругих переходов между возбужденными состояниями атомов при соударении с электроном. В подобной ситуации имело бы смысл упростить систему уравнений (7.2) таким образом, чтобы погрешность, к которой приведет упрощение, не превышала точности, с которой известны сечения. Такая операция была выполнена в работах [19, 21]. Это позволило представить результат в простом виде и получать его в конкретных случаях, избегая сложных машинных расчетов.

На рис. 7.2 приведены значения коэффициента тройной рекомбинации электронов и ионов, подсчитанные в работах Л. М. Бибермана, В. С. Воробьева и И. Т. Якубова [21] по упрощенной схеме. Там же приведены результаты эксперимента. Как видно, структура атома сказывается на величине коэффициента рекомбинации уже при довольно низких температурах электронов, более чем на порядок отличающихся от потенциала ионизации атома.

§ 7.3. СТУПЕНЧАТАЯ ИОНИЗАЦИЯ АТОМОВ

Рассмотрим ионизацию атома в плазме с высокой плотностью электронов, когда в процессе ионизации атом последовательно проходит через ряд возбужденных состояний. Такая ионизация называется ступенчатой. Ступенчатая ионизация — детально противоположный процесс по отношению к ударной рекомбинации, поэтому при ступенчатой ионизации электрон проходит через те же состояния, что и при ударной рекомбинации, но в обратном порядке. Отсюда, в частности, следует, что ступенчатая ионизация определяется разрушением возбужденных атомов с энергией связи электронов порядка температуры.

Установим связь между константой ступенчатой ионизации и коэффициентом рекомбинации. Уравнение баланса для плотности электронов имеет вид

$$dN_e/dt = -\alpha N_e^2 N_i + \beta N_e N_a, \quad (7.13)$$

Параметр B для коэффициентов тройной рекомбинации

Плазма	Водородная				Щелоч
	4	8	16	32	
Температура электронов, 1000°K					1
B	0,035	0,011	0,009	0,025	0,051

где N_e , N_i , N_a — плотность электронов, ионов и атомов соответственно; β — константа ступенчатой ионизации. В случае, когда электроны и атомы находятся в термодинамическом равновесии, их плотности связаны соотношением Саха [54]:

$$N_e N_i / N_a = (g_e g_i / g_a) \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp(-J/T).$$

Здесь $g_e = 2$; g_i , g_a — статистические веса электрона, иона и атома соответственно; J — потенциал ионизации атомов. Подставив это соотношение в уравнение баланса (7.13), получим

$$\beta = \frac{\alpha}{N_e} \cdot \frac{2g_i}{g_a} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} \exp(-J/T). \quad (7.14)$$

Поскольку при низких температурах электронов коэффициент рекомбинации не зависит от сорта ионов, то отсюда следует, что константы ступенчатой ионизации для двух разных одноатомных газов связаны соотношениями [55]

$$\beta_1 \frac{g_{1a}}{g_{1i}} \exp(J_1/T) = \beta_2 \frac{g_{2a}}{g_{2i}} \exp(J_2/T).$$

При низких температурах электронов, когда справедлива формула (7.11) для коэффициента ударной рекомбинации, константа ступенчатой ионизации дается соотношением [55]

$$\beta = B \frac{g_i}{g_a} \cdot \frac{me^{10}}{\hbar^3 T^3} \exp(-J/T), \quad B = \frac{2C}{(2\pi)^{3/2}}. \quad (7.15)$$

Значения постоянной B , полученные из обработки результатов расчетов для коэффициента рекомбинации [11—14], приведены в табл. 7.1. В табл. 7.4 даются значения константы B , входящей в формулу (7.15), которые получены из обработки данных Бейтса, Кингстона и Мак-Виртера [4] по расчету константы ступенчатой ионизации, а в табл. 7.5 — найденные из обра-

и ступенчатой ионизации в плазме

ного металла			Водородоподобная			
2	4	8	4	8	16	32
0,036	0,022	0,031	0,16	0,045	0,031	0,066

ботки результатов этой работы, связанных с вычислением коэффициента рекомбинации (см. табл. 7.2, 7.3).

В пределе низких температур и высокой плотности константа B не должна зависеть от температуры электронов и сорта ионов. То, что обработка расчетов не приводит к одинаковым значениям константы B , следует отнести к недостатку расчетов Бейтса, Кингстона и Мак-Виртера [4]. Действительно, в их работе для сечений неупругих переходов между состояниями атомов под действием электронного удара были использованы полуэмпирические формулы Гризинского, точность которых весьма ограничена. Погрешность в сечении накапливается при вычислении константы ионизации, так что погрешность в константе ионизации может быть больше погрешности в сечении неупругого перехода, грубо говоря, во столько раз, сколько переходов совершает валентный электрон до ионизации. Поэтому разницей в значениях константы B , взятых из результатов обработки расчетов коэффициента рекомбинации, значительно меньше,

Таблица 7.5

Параметры для коэффициентов тройной рекомбинации и ступенчатой ионизации в плазме

Температура электронов, 1000° К	0,25	0,5	1,0	2,0	4	4
C	4,1	2,6	2,4	1,9	0,97*	0,8*2
B	0,52	0,33	0,3	0,24	0,12	0,1

* Водородная плазма.

*2 Плазма щелочного металла.

чем в случае использования непосредственных значений коэффициента ступенчатой ионизации.

Ступенчатая ионизация существенна при низких температурах электронов. Сравним константы ступенчатой и прямой ионизации при малых температурах и больших плотностях электронов. Сечение ионизации атома электронным ударом вблизи порога определяется практически линейной зависимостью от разности энергий электрона E и потенциала ионизации: $\sigma_{\text{ион}} = \sigma_0[(E/J) - 1]$, где сечение σ_0 имеет порядок атомной величины. Отсюда находим для константы прямой ионизации, усредненной по максвелловскому распределению электронов,

$$\beta_{\text{прям}} \approx \sqrt{\frac{8T}{\pi m}} \sigma_0 \exp(-J/T).$$

Сравнивая это выражение с константой ступенчатой ионизации $\beta_{\text{ступ}}$, определяемой по формуле (7.15), получаем

$$\beta_{\text{прям}}/\beta_{\text{ступ}} \sim (\hbar^2 T/m e^4)^{1/2} \ll 1,$$

т. е. при низких температурах электронов ионизация атомов в плотной плазме носит ступенчатый характер.

§ 7.4. УДАРНО-ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ

До сих пор основное внимание мы уделяли ударной рекомбинации электронов и атомных ионов, когда плотность электронов велика и основную роль при рекомбинации заряженных частиц играют соударения со свободными электронами. С уменьшением плотности электронов повышается роль излучения. Классический метод нахождения коэффициента ударно-излучательной рекомбинации был разработан в работе С. Т. Беляева и А. М. Будкера [56], одной из первых работ по рекомбинации. Используя идеи этой работы, мы проведем оценки, позволяющие получить зависимость коэффициента ударно-излучательной рекомбинации от параметров плазмы.

Роль излучения при рекомбинации электронов и атомных ионов проявляется в двух отношениях. Во-первых, важную роль в процессе рекомбинации может играть фоторекомбинация, когда образование связанного состояния электрона и иона происходит при парном соударении, а избыток энергии уносит фотон; во-вторых, переходы из возбужденных состояний, на которые электрон захватился в результате столкновения со свободным электроном, могут происходить также в результате излучения. Коэффициент фоторекомбинации не зависит от плотности свободных электронов N_e , так что фоторекомбинация существенна в пределе $N_e \rightarrow 0$. Коэффициент ударной рекомбинации пропорционален плотности электронов. Поэтому коэффициент ударно-излучательной рекомбинации, при которой захват электрона ионом связан со столкновением с другим свободным

электроном, а в переходах между возбужденными состояниями атома важное значение имеет излучение, зависит от плотности слабее, чем $\sim N_e$. Этот механизм играет роль в промежуточной области плотностей N_e . Рассмотрим последний механизм рекомбинации.

Пусть E_0 — энергия связи электрона, для которого частоты перехода в результате столкновения со свободным электроном и в результате излучения сравнимы, т. е. $\omega_{ст}(E_0) \sim \omega_{изл}(E_0)$. Если излучение свободно выходит за пределы плазмы, то для уровней с энергией связи $\sim E_0$ функция распределения атомов по возбужденным состояниям заметно отличается от соответствующей закону Больцмана и резко уменьшается с увеличением энергии связи электрона. Если $E_0 < T$, то рекомбинация связана с захватом электрона на уровень с энергией связи, пропорциональной E_0 (а не T), и с переходом электрона на более низкие уровни в результате столкновения и излучения, частоты перехода за счет которых для данного состояния одного порядка. Для оценки величины коэффициента рекомбинации, соответствующего данному механизму, и нахождения его зависимости от параметров плазмы введем эффективное время τ_b , за которое электроны с энергией связи $\sim E_0$ переходят в основное состояние. Тогда система уравнений (7.7) для времени рекомбинации примет вид

$$(\tau_c - \tau_b)\omega_{св} = 1; \quad (\tau_b - \tau_c)\omega_{вс} + \tau_b\omega_{в0} = 1.$$

Здесь τ_c — время достижения основного состояния свободным электроном; $\omega_{св}$, $\omega_{вс}$ — частота перехода электрона из состояния непрерывного спектра в возбужденное состояние с энергией связи $\sim E_0$ и частота обратного перехода; $\omega_{в0}$ — частота перехода из возбужденного состояния в более низкие. Решив систему уравнений и воспользовавшись принципом детального равновесия $\omega_{вс}/\omega_{св} \sim g_c/g_b$ ($g_b = \int g_e d\varepsilon$ — статистический вес возбужденных состояний, энергия связи которых $\sim E_0$ и лежит в интервале энергий того же порядка), получим

$$\tau_c \sim \frac{T^{3/2} E_0^{1/2}}{e^6 N_t} \cdot \frac{1}{\omega_{в0}}. \quad (7.16)$$

Если передача энергии за одно столкновение мала по сравнению с E_0 , то эффективную частоту столкновения следует определять по формуле $[\omega_{в0} \sim (1/E_0^2) \sum_k v N_e (E_0 - E_k)^2 \sigma_{0k}(E_0 \rightarrow E_k)]$, где v — скорость налетающего электрона; σ_{0k} — сечение перехода из начального состояния 0 с энергией E_0 в конечное k с энергией E_k , в борновском приближении [57] σ_{0k} представим в виде

$$\sigma_{0k} = (4\pi e^4 / \hbar^2 v^2) x_{0k}^2 L,$$

где x_{0k} — матричный элемент от проекции координаты валентного электрона на направление скорости; L — кулоновский логарифм, представляющий собой логарифм от отношения характерной энергии налетающего электрона к характерному изменению его энергии. Пользуясь правилом сумм $\sum_k (E_0 - E_k)^2 x_{0k} = (\hbar^2/m^2) \Sigma (p_x)_{0k}^2 = \sim \hbar^2 E_0/m$, находим, что в случае малой передачи энергии при соударении электрона с возбужденным атомом частота перехода

$$\omega_{30} \sim e^4 N_e L / m^{1/2} T^{1/2} E_0.$$

Частота излучения с уровня с энергией связи E_0 , усредненная по моменту атома и его проекции, следующим образом зависит от параметров атома [58, 59]*:

$$\omega_{изл} \sim \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^3 \left(\frac{\hbar^2 E_0}{m e^4} \right)^{3/4} \frac{E_0}{\hbar}.$$

Сравнивая выражения для частот переходов в результате излучения и соударения со свободными электронами, находим

$$E_0 \sim \frac{m e^4}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar c}{e^2} \right)^{12/13} \left(\frac{N_e L}{T^{1/2}} \cdot \frac{\hbar^5}{e^4 m^{5/2}} \right)^{4/13},$$

что дает для коэффициента ударно-излучательной рекомбинации, согласно формулам (7.16), (7.9),

$$\alpha \sim \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^{30/13} \frac{(N_e L)^{3/13}}{T^{21/13}} \cdot \frac{\hbar^{18/13} e^{40/13}}{m^{14/13}}. \quad (7.17a)$$

Если характерное изменение энергии налетающего электрона, сталкивающегося с возбужденным атомом, не мало по сравнению с самой энергией электрона и потенциалом ионизации атома, то частота перехода равна

$$\omega_{30} \sim N_e \chi \sigma \sim N_e \sqrt{T/m} \cdot e^4 / E_0^2.$$

В этом случае граничная энергия E_0 следующим образом связана с параметрами плазмы:

$$E_0 \sim \frac{m e^4}{\hbar^2} \left(\frac{\hbar c}{e^2} \right)^{12/17} \left(\frac{N_e T^{1/2} \hbar^7}{m^{7/2} e^8} \right)^{4/17}.$$

Это дает для коэффициента ударно-излучательной рекомбинации, согласно формулам (7.16), (7.19),

$$\alpha \sim (e^2/\hbar c)^{42/17} \left(\frac{N_e^{3/17}}{T^{24/17}} \right) \left(\frac{e^{44/17} \hbar^{21/17}}{m^{19/17}} \right). \quad (7.17b)$$

* В работе С. Т. Беляева и А. М. Будкера [56] использована несколько иная зависимость частоты излучения от главного квантового числа. Поэтому полученные в этой работе результаты в некоторой степени отличаются от представленных здесь [7].

Как видно, в обоих случаях зависимость коэффициента ударно-излучательной рекомбинации от плотности электронов слабая, зависимость от температуры электронов близка к $T^{-3/2}$.

Оценим область применимости полученных результатов. Практический интерес для нас представляет область температур электронов, малых по сравнению с потенциалом ионизации атома. Потребуем, чтобы граничная энергия E_0 была меньше тепловой энергии электронов, так что рекомбинация была бы ударно-излучательной. Тогда для обеих зависимостей частоты перехода от энергии связи возбужденного электрона и температуры газа (кулоновский логарифм в первом случае полагается порядка единицы) получим

$$N_e a_0^3 \ll (e^2/\hbar c)^3 (\hbar^2 T/m e^4)^{1/4}, \quad (7.18)$$

где $a_0 = \hbar^2/(m e)^2$ — радиус Бора. Тот же результат получим, если сравним выражения для коэффициента ударно-излучательной рекомбинации (7.17) с выражением (7.11) для коэффициента ударной рекомбинации при низких температурах и потребуем, чтобы быстрее происходила ударно-излучательная рекомбинация.

Сравним величины коэффициента ударно-излучательной рекомбинации и коэффициента фоторекомбинации. При низких температурах зависимость коэффициента фоторекомбинации от температуры имеет вид [1]

$$\alpha_{\text{фот}} \sim \frac{\hbar^3}{m^2 e^2} \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^3 \left(\frac{\hbar^2 T}{m e^4} \right)^{-0.7}.$$

Сравнивая это выражение с выражениями для коэффициента ударно-излучательной рекомбинации, определяемыми формулами (7.17), находим, что ударно-излучательная рекомбинация преобладает над фоторекомбинацией при условии

$$N_e a_0^3 \gg \left(\frac{e^2}{\hbar c} \right)^3 \left(\frac{\hbar^2 T}{m e^4} \right)^4. \quad (7.19)$$

Как следует из соотношений (7.18), (7.19), имеется очень узкая область параметров плазмы, в которой ударно-излучательная рекомбинация носит самостоятельный характер, так что коэффициент ударно-излучательной рекомбинации значительно превосходит коэффициенты ударной рекомбинации и фоторекомбинации. Поэтому лишь в узкой области параметров плазмы при малых температурах электронов ударно-излучательная рекомбинация имеет самостоятельное значение. При высоких температурах электронов по сравнению с потенциалом ионизации коэффициент фоторекомбинации резко убывает с увеличением температуры. Поэтому при высоких температурах плазмы данный тип рекомбинации существует.

Фотозахват электрона ионом с большой вероятностью приводит к образованию атомов в возбужденном состоянии, при-

чем вероятность образования возбужденного атома с данной энергией ионизации монотонно убывает с уменьшением энергии ионизации возбужденного атома. В случае ударной рекомбинации основное время рекомбинации электрон тратит на прохождение состояний с энергией ионизации порядка температуры. Следовательно, если температура электронов мала, процессы ударной (или ударно-излучательной) рекомбинации и фоторекомбинации не коррелируют, так что полный коэффициент рекомбинации является суммой коэффициентов ударной (или ударно-излучательной) рекомбинации $\alpha_{уд}$ и фоторекомбинации $\alpha_{фот}$:

$$\alpha = \alpha_{уд} + \alpha_{фот}. \quad (7.20)$$

При относительно высоких температурах и плотностях электронов, где оба механизма существенны, они переплетаются друг с другом, так что написанное выше соотношение неприменимо.

§ 7.5. ТРОЙНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ИОНОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ СОУДАРИЙ С АТОМАМИ ГАЗА

При высоких плотностях газа рекомбинация электронов и атомных ионов может происходить в результате тройных соударений с атомами газа. Задача нахождения коэффициента рекомбинации в этом случае, когда переходы между возбужденными состояниями атома определяются соударениями с атомами газа, была решена Л. П. Питаевским [61]. Представим здесь полученные им результаты.

В рассматриваемом случае изменение энергии связи возбужденного электрона в атоме при соударении с атомом мало, что позволяет упростить задачу. Действительно, переходы с изменением момента и проекции момента атома происходят эффективно, так что время рекомбинации в уравнении (7.7) зависит только от энергии рекомбинирующего электрона, а вероятность перехода ω_{nk} в этом уравнении заметно отлична от нуля только для переходов в близкие по энергии состояния. Это позволяет представить интегральное уравнение (7.7) в виде дифференциального уравнения путем разложения $\tau(\epsilon')$ по степеням $\epsilon' - \epsilon$:

$$B\tau' - A\tau = -1, \quad (7.21)$$

$$\text{где } B(\epsilon) = \int \frac{(\epsilon - \epsilon')^2}{2} \omega(\epsilon \rightarrow \epsilon') \rho(\epsilon') d\epsilon'; \quad A(\epsilon) = \int (\epsilon - \epsilon') \omega(\epsilon \rightarrow \epsilon') \rho(\epsilon') d\epsilon'$$

представляет собой частоту перехода в результате соударений из одного состояния с энергией возбужденного электрона ϵ в другое состояние с энергией ϵ' ; $\rho(\epsilon') = dn/d\epsilon'$ — плотность состояний. Эти же коэффициенты входят в уравнение Фоккера —

Планка для вероятности $W(\epsilon, t)$ нахождения электрона на уровне с данной энергией, которое имеет вид [8]

$$\rho \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \epsilon} \left[A \rho W + \frac{\partial}{\partial \epsilon} (B \rho W) \right].$$

Поскольку при термодинамическом равновесии выполняется закон Больцмана $W = \text{const} \exp(-\epsilon/T)$, то коэффициенты A и B связаны соотношением [62]

$$A = -B' + \frac{B}{T} - \frac{\rho'}{\rho} B.$$

Полученное уравнение для времени рекомбинации имеет вид

$$B\tau'' + \left(\frac{B}{T} - B' - B \frac{\rho'}{\rho} \right) \tau' = -1.$$

Решаем его с учетом следующего граничного условия: для электрона, находящегося в основном состоянии, время рекомбинации равно нулю. Другое граничное условие получим из требования, чтобы свободный электрон с высокой энергией только отдавал энергию, так что $\tau''/\tau' \rightarrow 0$ при $\epsilon \rightarrow \infty$. На основе этих граничных условий получим

$$\tau(\epsilon) = \int_{-J}^{\epsilon} dx \int_x^{\infty} \frac{dy \exp[(x-y)/T] \rho(y)}{B(x) \rho(x)}.$$

Используем условие, что для идеальной плазмы (7.3) плотность состояний непрерывного спектра значительно превышает плотность связанных состояний электрона, т. е. основной вклад в выражение для коэффициента рекомбинации вносит область параметров $x < 0, y > 0$. Отсюда также следует, что время рекомбинации для идеальной плазмы не зависит от энергии рекомбинирующего электрона, если электрон свободный. Считая, что температура электронов значительно ниже потенциала ионизации атома, и заменяя нижний предел интегрирования J бесконечностью, получаем для времени рекомбинации

$$\tau(0) = \int_{-\infty}^0 \frac{dx \exp(x/T)}{\rho(x) B(x)} \int_0^{\infty} \rho(y) \exp(-y/T) dy. \quad (7.22)$$

Входящая в выражение для времени рекомбинации плотность состояний электрона, движущегося в поле ионов, определяется формулой

$$\rho(\epsilon) = \frac{dn}{d\epsilon} = \int \delta \left(\epsilon - \frac{p^2}{2m} - \sum_i \frac{e^2}{r_i} \right) \frac{dp dr}{(2\pi\hbar)^3},$$

где r_i — расстояние электрона до i -го иона; \mathbf{p} — импульс электрона. Для свободного электрона с энергией $\varepsilon \gg e^2 N_i^{1/3}$ (N_i — плотность ионов) взаимодействием с ионами можно пренебречь, так что

$$\rho(\varepsilon) = \frac{4\pi(2m\varepsilon)^{1/2} mV}{(2\pi\hbar)^3}; \quad \varepsilon \gg e^2 N_i^{1/3}, \quad (7.23a)$$

где V — объем системы. Для связанного электрона с энергией связи $|\varepsilon| \gg e^2 N_i$ интеграл для плотности состояний разбивается на сумму отдельных интегралов, в каждом из которых учитывается движение электрона в поле только одного иона. Число таких интегралов равно $N_i V$, т. е. полному числу ионов в заданном объеме V , а выражение для плотности состояний имеет вид

$$\rho(\varepsilon) = \frac{\sqrt{2} \pi^3 e^6 m^{3/2} N_i V}{(2\pi\hbar)^3 |\varepsilon|^{5/2}}; \quad |\varepsilon| \gg e^2 N_i; \quad \varepsilon < 0. \quad (7.23b)$$

Подставляя выражения (7.23) для плотности состояний в формулу (7.22) для времени рекомбинации, приходим с учетом соотношения (7.9) к следующему выражению для коэффициента рекомбинации [61, 63]:

$$\alpha_a = \frac{\pi^{3/2} e^6}{2T^{3/2}} \left[\int_0^{\infty} \frac{\exp(-E/T) E^{5/2} dE}{B(-E)} \right]^{-1}. \quad (7.24)$$

Полученное выражение для коэффициента рекомбинации носит общий характер и справедливо в случае, если изменение энергии рекомбинирующего электрона за одно соударение мало и основное время он проводит на высоких возбужденных состояниях. Конкретный тип столкновений, определяющий рекомбинацию, дается функцией вида $B(-E)$. В частности, если в рассматриваемом случае тройной рекомбинации электронов и ионов на атомах газа считать, что переходы обусловлены упругим соударением слабосвязанного электрона с атомами газа, то мы получим следующее выражение для коэффициента тройной рекомбинации [61, 63]:

$$\alpha_a = \frac{16\sqrt{2\pi}}{3} \cdot \frac{e^6 N_a}{T_e^3} \sqrt{\frac{m}{T_e}} \cdot \frac{T_g}{\mu} \sigma. \quad (7.25)$$

Здесь N_a — плотность газа; T_e — температура электронов; T_g — температура газа; μ — приведенная масса иона и атома; σ — сечение упругого столкновения электрона с атомом газа. Эта формула справедлива при низких температурах электронов, когда основное время рекомбинирующий электрон проводит на высоких уровнях атома.

Результаты (7.24), (7.25), полученные Л. П. Питаевским для тройной рекомбинации при малой передаче энергии, были проанализированы в работе Бейтса и Кхары [64]. В их работе, в частности, показано, что дискретный характер возбужденных уровней атома начинает проявляться при численно малых температурах газа, а это приводит к уменьшению величины коэффициента рекомбинации по сравнению со значением, даваемым формулой (7.25).

Особого внимания требует вопрос о характере переходов между состояниями возбужденного атома, сталкивающегося с атомом. При выводе формулы (7.25) предполагалось, что такие переходы обусловлены изменением энергии классического электрона, который движется в поле атома и упруго сталкивается с атомами газа. На самом деле подобные переходы носят квантовый характер и возможны между состояниями, уровни энергий которых расположены достаточно близко. Согласно адиабатическому критерию [65, 66], для состояний с энергией связи возбужденного электрона порядка тепловой энергии электронов T переход возможен между уровнями энергии, расстояние между которыми есть $\Delta E \ll \sqrt{T/\mu}(T/e^2) \hbar$. Данная величина значительно меньше характерного расстояния между уровнями сильно возбужденного атома, которое по порядку величины равно $T^{3/2} \hbar / (m^{1/2} e^2)$. Поэтому в процессе соударения возбужденного атома с атомом при заданном расстоянии между ядрами переход может происходить только между двумя состояниями. Большое число переходов между состояниями квазимолекулы, составленной из сталкивающихся атомов, в процессе их соударения сглаживает характер отдельного перехода и оправдывает классическую модель. Тем не менее квантовый характер перехода должен сказаться уже при малом отношении температуры электронов к потенциалу ионизации атома.

Тройная рекомбинация электронов и ионов на атомах имеет место при реальных условиях в гелиевой плазме [30, 31, 69—74]. Согласно измерениям Делохе и др. [74], коэффициент тройной рекомбинации электронов и ионов гелия на атомах последнего, измеренный в послесвечении разряда при температуре газа и электронов 300°K , составляет $\alpha_a/N_a = (2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-27} \text{ см}^6/\text{сек}$. Согласно измерениям Берланде и др. [30, 31], $\alpha_a/N_a = (2 \pm 0,5) \times 10^{-27} \text{ см}^6/\text{сек}$. Расчет по формуле (7.25) с использованием длины рассеяния электрона на атоме гелия $L = 1,14a_0$ приводит к значению коэффициента тройной рекомбинации электронов и ионов на атомах гелия, равному при температуре 300°K $\alpha_a/N_a = 1,94 \cdot 10^{-27} \text{ см}^6/\text{сек}$.

Согласно результатам эксперимента Берланде и др. [30, 31], в условиях этого эксперимента коэффициент диссоциативной рекомбинации электронов и молекулярных ионов составлял $5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$, а коэффициент ударной рекомбинации электронов и ионов $\alpha_{уд}/N_e = (2 \pm 0,7) \cdot 10^{-20} \text{ см}^6/\text{сек}$. Как видно из приве-

денных данных, в зависимости от параметров плазмы может преобладать любой из трех типов рекомбинации электронов и ионов. При этом тройная рекомбинация на атомах возможна, если степень ионизации меньше 10^{-7} , а давление газа не ниже десятка тор. Примерно такие же соотношения получаются из теоретических расчетов.

Гелий — единственный газ, где наблюдалась тройная рекомбинация электронов и ионов на атомах. В других газах из-за большой массы атомов коэффициент тройной рекомбинации электронов на атомах ниже, чем для гелия. При высокой плотности газа в нем образуются молекулярные ионы с гораздо более высоким коэффициентом рекомбинации, чем у гелия. Поэтому плотности газа, при которых тройная рекомбинация электронов и ионов на молекулах преобладает над парной рекомбинацией электронов и молекулярных ионов, весьма велики и соответствуют давлениям в десятки — сотни атмосфер.

§ 7.6. РЕКОМБИНАЦИЯ ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИОНА И ДРУГИЕ МЕХАНИЗМЫ СТУПЕНЧАТОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

Рассмотрим рекомбинацию электрона и иона, когда этот процесс протекает через образование отрицательного иона. Именно: электрон прилипает к атому, образуя отрицательный ион; отрицательный ион перезаряжается на положительном, что приводит к появлению атома в возбужденном состоянии, а возбужденный атом далее в результате соударения со свободными электронами переходит в основное состояние.

Система уравнений для времени перехода электрона в основное состояние (7.7) в данном случае принимает вид:

$$\left. \begin{aligned} (\tau_c - \tau_1) \omega_{c1} &= 1; \\ (\tau_1 - \tau_c) \omega_{1c} + (\tau_1 - \tau_2) \omega_{12} &= 1; \\ (\tau_2 - \tau_1) \omega_{21} + \tau_2 \omega_{\text{гущ}} &= 1. \end{aligned} \right\} \quad (7.26)$$

Здесь τ_c , τ_1 , τ_2 — времена перехода электрона в основное состояние атома из состояния непрерывного спектра, из состояния отрицательного иона и из состояния возбужденного атома; ω_{c1} , ω_{1c} , ω_{12} , ω_{21} — вероятности перехода в единицу времени между указанными состояниями; $\omega_{\text{гущ}}$ — частота перехода из состояния возбужденного атома в более низкие состояния, время перехода из которых в основное состояние мало.

При написании системы уравнений мы воспользовались тем, что перезарядка отрицательного иона на положительном приводит к образованию ограниченного числа состояний с большими сечениями, причем сечения образования этих состояний сильно отличаются друг от друга; мы ограничились одним таким состоянием.

Из принципа детального равновесия следует: $\omega_{1c}/\omega_{c1} = g_c/g_1$, $\omega_{12}/\omega_{21} = g_2/g_1$, где g_c , g_1 , g_2 — статистические веса непрерывного спектра, отрицательного иона и возбужденного атома. Учитывая это при решении системы уравнений (7.26), получаем

$$\tau_c = (g_c/g_2)(1/\omega_{21} + 1/\omega_{\text{туш}}) + 1/\omega_{c1}. \quad (7.27)$$

Согласно формуле Саха, $g_c/g_2 = (2g_+/g_{\text{возб}}N_e)(mT/2\pi\hbar^2)^{3/2} \times \exp(-E_{\text{возб}}/T)$, так что $E_{\text{возб}}$ — энергия ионизации возбужденного атома; 2 , g_+ , $g_{\text{возб}}$ — статистические веса электрона, иона и возбужденного атома.

Частота прилипания электрона к атому ω_{c1} в результате тройных столкновений была вычислена М. И. Чибисовым [29]. Если третьей частицей является электрон, величина ω_{c1}^{-1} того же порядка, что и первое слагаемое в формуле (7.27); если же третьей частицей, участвующей в прилипании электрона, является атом, эта величина мала по сравнению с первым слагаемым, и ею можно пренебречь. Соотношение между частотами перехода из возбужденного состояния имеет вид $\omega_{21}/\omega_{\text{туш}} \sim \sim (N_a/N_e)(m/M)^{1/2} \sigma_{\text{пер}}/\sigma_{\text{туш}}$. Обычно сечение перезарядки $\sigma_{\text{пер}}$ и сечение тушения возбуждения электронами $\sigma_{\text{туш}}$ одного порядка, так что только для слабоионизованной плазмы $\omega_{\text{туш}} \ll \omega_{21}$. В этом случае ($\sigma_{\text{туш}} \sim e^4/T^2$) отношение коэффициента рекомбинации, реализующейся через образование отрицательного иона, к коэффициенту тройной рекомбинации в результате столкновения со свободными электронами имеет порядок $(me^4/\hbar^2T)^{3/2} \exp(E_{\text{возб}}/T)$. Поэтому рекомбинация через образование отрицательного иона может быть существенна, если $E_{\text{возб}} > T$ ($E_{\text{возб}}$ не сильно отличается от энергии сродства атома к электрону). Заметим, что условие $E_{\text{возб}} > T$ было использовано нами при написании системы уравнений (7.26), ибо только в этом случае можно пренебречь ионизацией возбужденного атома в результате его столкновения со свободными электронами. Если частота тушения $\omega_{\text{туш}}$ больше частоты перезарядки ω_{21} , рассматриваемый механизм рекомбинации происходит еще медленнее по сравнению с тройной рекомбинацией в результате столкновения со свободными электронами. Таким образом, механизм рекомбинации положительных атомных ионов и электронов через образование отрицательного иона может оказаться определяющим для слабоионизованной плазмы и при большой энергии сродства атомов газа к электрону по сравнению с тепловой энергией электронов.

Рассмотренный механизм рекомбинации электронов и ионов через образование отрицательного иона разобран нами, чтобы продемонстрировать сложность и многообразие ступенчатой рекомбинации. При данных условиях отрицательные ионы в плазме могут практически отсутствовать, ибо их образование является термодинамически невыгодным. Но как промежуточная стадия в процессе рекомбинации они играют существенную роль,

так что возможность появления отрицательных ионов с коротким временем жизни в данном случае может привести к значительному возрастанию коэффициента рекомбинации.

Можно привести целый ряд процессов, которые при определенных условиях влияют на процесс ступенчатой рекомбинации, например эффект Пеннинга при соударении двух метастабильных атомов. Промежуточным состоянием при ступенчатой рекомбинации электрона и иона является атом в метастабильном состоянии. Если плотность метастабильных атомов достаточно велика, то существенным становится процесс соударения между ними, который вновь приводит к образованию заряженных частиц. Другой пример — ассоциативная ионизация: столкновение атома в некоторых возбужденных состояниях и атома в основном состоянии с большой вероятностью приводит к образованию молекулярного иона и электрона. Молекулярный ион далее может разрушаться в результате соударения с атомами газа.

Оба указанных процесса замедляют рекомбинацию электрона и иона. Укажем процесс, который ускоряет ее, — тушение возбуждения при соударении с атомом или молекулой. Хотя скорость такого процесса невелика, но при малой степени ионизации плазмы он может свободно конкурировать с процессом тушения возбуждения электронным ударом, особенно если газ молекулярный или содержит молекулярную примесь, ибо тушение электронно-возбужденных состояний, приводящее к возбуждению колебательных уровней или диссоциации молекулы, происходит весьма эффективно.

Перечень процессов, влияющих на ступенчатую рекомбинацию электронов и ионов, можно было бы продолжить. Все они усложняют механизм рекомбинации. Особенно усложняется ситуация, если эти процессы коррелируют с каким-либо из ранее рассмотренных механизмов рекомбинации или между собой*. Поэтому при исследовании ступенчатой рекомбинации следует особенно внимательно анализировать условия, при которых она происходит, и каналы, по которым она может протекать.

* Именно переплетением разных процессов рекомбинации можно объяснить сложную зависимость коэффициента рекомбинации электронов и молекулярных ионов гелия от плотности электронов, которая наблюдалась в эксперименте Коллинза и др. [60]. Этот эксперимент проводился при относительно высокой плотности газа ($N_{He} \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$). При плотности электронов $N_e \sim 10^{10} \div 10^{12} \text{ см}^{-3}$ измеренная зависимость коэффициента рекомбинации от плотности электронов при постоянной плотности газа аппроксимируется выражением $\alpha = 2,8 \cdot 10^{-11} N_e^{0,185} \text{ см}^3/\text{сек}$, где плотность электронов N_e выражена в см^{-3} . Результаты измерения коэффициента рекомбинации электронов и ионов гелия, проведенные при низкой плотности газа и высокой плотности электронов [67, 68], находятся в согласии с результатами теории ударно-излучательной рекомбинации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

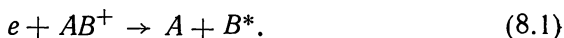
1. Бейтс Д., Далгарно А. В кн.: Атомные и молекулярные процессы. Под ред. Д. Бейтса. М., «Мир», 1964, с. 224.
2. Bates D. R., Kingston A. E. Nature, 1961, v. 189, p. 652.
3. McWhirter R. W. P. Nature, 1961, v. 190, p. 902.
4. Bates D. R., Kingston A. E., McWhirter R. W. P. Proc. Roy. Soc., 1962, v. A267, p. 297.
5. Bates D. R., Kingston A. E., McWhirter R. W. P. Proc. Roy. Soc., 1962, v. A270, p. 155.
6. Смирнов Б. М. «Ж. техн. физ.», 1967, т. 37, с. 92.
7. Абрамов В. А., Смирнов Б. М. «Оптика и спектроскопия», 1966, т. 21, с. 19.
8. Леонтович М. А. Статистическая физика. М., Гостехиздат, 1944.
9. Bates D. R., Kingston A. E. Proc. Phys. Soc., 1964, v. 83, p. 43.
10. Воробьев В. С. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1966, т. 51, с. 327.
11. D'Angelo N. Phys. Rev., 1961, v. 121, p. 501.
12. Hinnov E., Hirschberg J. G. Phys. Rev., 1962, v. 125, p. 792.
13. Makin B., Keck J. C. Phys. Rev. Lett., 1963, v. 11, p. 281.
14. Гуревич А. В., Питаевский Л. П. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 46, с. 1281.
15. D'Angelo N. Phys. Rev., 1965, v. 140A, p. 1488.
16. Mansbach P., Keck J. Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 275.
17. Collins C. B. e. a. Phys. Rev., 1972, v. 6A, p. 1545.
18. Абрамов В. А. «Теплофизика высоких температур», 1965, т. 3, с. 23.
19. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. «Теплофизика высоких температур», 1967, т. 5, с. 201; 1968, т. 6, с. 369; 1969, т. 7, с. 193.
20. Deloche R. Compt. Rend., 1968, v. 266, p. 664.
21. Биберман Л. М., Воробьев В. С., Якубов И. Т. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1969, т. 56, с. 1992; Proc. IEEE, 1971, v. 59, p. 555.
22. Chen C. J. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 1560.
23. Drawin H. W. Z. Phys., 1969, Bd. 225, S. 470, 483.
24. Collins C. B. Phys. Rev., 1969, v. 177, p. 254.
25. Wanless D. J. Phys., 1971 v. 4B, p. 522.
26. Drawin H. W. Ann. Phys., 1964, v. 14, p. 162; 1965, v. 16, p. 195.
27. Norcross D. W., Stone P. M. J Q S R T, 1968, v. 8, p. 655.
28. Kulander J. L. J.Q.S.R.T., 1965, v. 5, p. 263.
29. Чибисов М. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1965, т. 49, с. 852.
30. Berlande J. e. a. Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, v. 15, p. 417.
31. Berlande J. e. a. Phys. Rev., 1970, v. 1A, p. 887.
32. Grizinski M. Phys. Rev., 1959, v. 115, p. 374.
33. Cooper W. S., Kunkel W. B. Phys. Rev., 1965, v. 138, p. 1022.
34. Motley R. W., Kuckes A. F. Proc. of 5-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Munich, 1961. Amsterdam, North Holland Publ. Comp., 1961.
35. Kuckes A. F. e. a. Phys. Rev. Lett., 1961, v. 6, p. 337.
36. Алесковский Ю. М., Грановский В. Л. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1962, т. 43, с. 1253.
37. Yeung H. Y. Proc. Phys. Soc., 1958, v. 71, p. 341.
38. Wada I. Y., Knechtli R. C. Phys. Rev. Lett., 1961, v. 6, p. 215.
39. Wada I. Y., Knechtli R. C. Proc. I.R.E., 1961, v. 49, p. 1926.
40. Wada I. Y., Knechtli R. C. Phys. Rev. Lett., 1963, v. 10, p. 513.
41. Алесковский Ю. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1963, т. 44, с. 840.
42. Hammer J. M., Aubrey B. V. Phys. Rev., 1966, v. 141, p. 146.
43. Von Goeler S., Motley R. W., Ellis R. Phys. Rev., 1968, v. 172, p. 162.
44. Motley R. W., Jassby D. L. Phys. Rev., 1970, v. 1A, p. 265.
45. Cool T. A., Zukosci E. E. Phys. Fluids, 1966, v. 9, p. 780.
46. Моргулис Н. Д. «Оптика и спектроскопия», 1971, т. 30, с. 597.
47. Tunakashi A., Takeda S. J. Phys. Soc. Japan., 1968, v. 25, p. 298; 1969, v. 27, p. 182.

48. Mosburg E. R. Phys. Rev., 1966, v. 152, p. 166.
49. Рамадзе Н. А., Чкуасели З. Д., Шалин Г. В. «Ж. прикл. спектроскопии», 1971, т. 14, с. 30.
50. Petschek H. E., Byron S. Ann. Phys., 1957, v. 1, p. 270.
51. Биберман Л. М., Ульянов К. Н. «Оптика и спектроскопия», 1964, т. 16, с. 195.
52. Ульянов К. Н. «Теплофизика высоких температур», 1964, т. 2, с. 137, 510.
53. Малкин О. А. Диссертация. М., 1973.
54. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
55. Смирнов Б. М. «Докл. АН СССР», 1969, т. 187, с. 787.
56. Беляев С. Т., Будкер А. М. В сб.: Физика плазмы и проблемы управляемых термоядерных реакций, т. 3. М., Изд-во АН СССР, 1958, с. 51.
57. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
58. Бете Г., Солпитер Э. Квантовая механика атомов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
59. Byron S., Stabler R. C., Bortz P. I. Phys. Rev. Lett., 1962, v. 8, p. 376.
60. Collins C. B., Hicks H. S., Wells W. E. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 797.
61. Питаевский Л. П. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1962, т. 42, с. 1326.
62. Гуревич Л. Э. Основы физической кинетики. М.—Л., Гостехиздат, 1940.
63. Альперт Я. Л., Гуревич А. В., Питаевский Л. П. Искусственные спутники в разреженной плазме. М., «Наука», 1964, с. 290.
64. Bates D. R., Khare S. P. Proc. Phys. Soc., 1965, v. 85, p. 231.
65. Хастед Д. Физика атомных столкновений. М., «Мир», 1965.
66. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
67. Gerber R. A., Sauter G. F., Oskam H. J. Physica, 1966, v. 32, p. 217.
68. Collins C. B., Hurt W. B. Phys. Rev., 1968, v. 167, p. 166.
69. Bates D. R., Kingston A. E. Proc. Roy. Soc., 1964, v. 279, p. 10.
70. Ferguson E. E., Fensfeld F. C., Schmeltekopf A. C. Phys. Rev., 1965, v. 137A, p. 381.
71. Bates D. R., Jundi L. J. Phys., 1968, v. B1, p. 1145.
72. Robben F., Stevefelt J. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases, Vienna, 1967, p. 1.
73. Deloche R. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Vienna, 1967, p. 8.
74. Deloche R. e. a. Compt. Rend., 1968, v. 267, p. 937.

ДИССОЦИАТИВНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ИОНОВ

§ 8.1. РЕКОМБИНАЦИЯ ЭЛЕКТРОНА И ИОНА ЧЕРЕЗ ОБРАЗОВАНИЕ АВТОИОНИЗАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ

Диссоциативная рекомбинация электрона и молекулярного иона проходит по схеме



Избыток энергии в этом случае переходит на внутренние степени свободы, связанные с движением ядер. При благоприятных условиях диссоциативная рекомбинация является самым быстрым процессом рекомбинации: константа диссоциативной рекомбинации электрона со сложными ионами оказывается порядка 10^{-6} см³/сек. Поэтому диссоциативная рекомбинация является одним из основных процессов, определяющих баланс заряженных частиц и возбужденных атомов в низкотемпературной плазме, содержащей молекулярные ионы [1—5]. Указанный процесс играет существенную роль в плазме верхней атмосферы [6], в некоторых типах газовых лазеров [7], в плазме ударных волн [8] и плазме газового разряда при достаточно высокой плотности газа. Например, исчезновение заряженных частиц в верхней атмосфере на высоте порядка 100 км, где плотность заряженных частиц максимальна, обусловлено диссоциативной рекомбинацией электронов и молекулярных ионов азота и кислорода. Величина коэффициента диссоциативной рекомбинации электронов и молекулярных ионов в этой области верхней атмосферы составляет $4 \cdot 10^{-7}$ см³/сек [9].

В основу данной главы положен материал обзоров [5, 10].

Диссоциативная рекомбинация происходит через образование автоионизационного состояния сталкивающихся иона и электрона [1, 2]. Распад автоионизационного состояния приводит к образованию атомов в основном и возбужденном состояниях. Поэтому для теоретического анализа диссоциативной рекомбинации необходимо провести сначала исследование рекомбинации через образование автоионизационного состояния [3], что представляет и самостоятельный интерес.

Вычислим коэффициент рекомбинации атомного иона и электрона, если механизм рекомбинации связан с образованием автоионизационного состояния. Из-за большого статистического веса непрерывного спектра электронов будем считать, что пере-

ходы между состояниями непрерывного спектра совершаются чаще переходов электрона в связанное состояние. Это предположение выполняется для идеальной плазмы, параметры которой связаны условием (7.3), и означает, что среднее время рекомбинации свободного электрона не зависит от его первоначальной энергии, так как захват электрона происходит после многих переходов между состояниями непрерывного спектра. Тогда, предположив, что время перехода в основное состояние из устойчивого связанного состояния много меньше времени перехода из автоионизационного состояния, получим на основании системы уравнений (7.9):

$$\left. \begin{aligned} \langle \omega_{ca} \rangle (\tau_c - \tau_a) &= 1; \\ \langle \omega_{ac} \rangle (\tau_a - \tau_c) + \omega_{a0} \tau_a &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.2)$$

Здесь τ_c , τ_a — средние времена перехода электрона в основное состояние из непрерывного спектра и автоионизационного состояния соответственно; ω_{ac} — вероятность перехода в единицу времени из автоионизационного состояния в состояние непрерывного спектра; ω_{ca} — вероятность обратного перехода; ω_{a0} — полная вероятность перехода в единицу времени из автоионизационного состояния в устойчивые связанные состояния. При написании системы уравнений (8.2) предполагалось, что если есть несколько автоионизационных состояний, переходами между ними можно пренебречь. В формулах (8.2) угловые скобки означают усреднение по состоянию непрерывного спектра. Поскольку между состояниями непрерывного спектра происходят частые переходы, эти состояния входят в систему уравнений (7.9) как единое состояние со статистическим весом $\langle g_c \rangle$, усредненным по функции распределения для состояний непрерывного спектра. Из принципа детального равновесия следует $\langle \omega_{ca} \rangle g_a = \langle g_c \rangle \langle \omega_{ac} \rangle$. Используя это при решении системы уравнений (8.2) ($\omega_{ca} \tau_a \gg 1$), получаем

$$\begin{aligned} \tau_a &= \frac{1}{\omega_{a0}} \cdot \frac{\langle \omega_{ac} \rangle}{\omega_{ca}} = \frac{1}{\omega_{a0}} \cdot \frac{\langle g_c \rangle}{g_a} = \\ &= \frac{1}{\omega_{a0}} \cdot \frac{2g_i \exp(\epsilon_a/T)}{N_e g_a} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \end{aligned} \quad (8.3)$$

где N_e , T — плотность электронов и температура свободных электронов соответственно; g_i , 2 , g_a — статистические веса иона, электрона и атома в автоионизационном состоянии соответственно; ϵ_a — разность между энергией возбуждения автоионизационного состояния и потенциалом ионизации атома, который образуется в результате рекомбинации. На основании соотношения (8.3) получим для коэффициента рекомбинации через образование автоионизационного состояния [3]

$$\alpha = \omega_{a0} \frac{g_a}{2g_i} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \exp(-\epsilon_a/T). \quad (8.4)$$

Формула (8.4) справедлива при наличии термодинамического равновесия между автоионизационным уровнем и непрерывным спектром. Именно, пусть Γ — ширина автоионизационного уровня, так что Γ/\hbar — частота самопроизвольного распада автоионизационного состояния с образованием свободного электрона. Термодинамическое равновесие между автоионизационным состоянием и состояниями непрерывного спектра поддерживается, если

$$\Gamma \gg \hbar \omega_{a0}. \quad (8.5)$$

Получим формулу (8.4), используя резонансный механизм процесса рекомбинации через образование связанного состояния. Пусть Γ_{a0} — неупругая часть ширины автоионизационного уровня, отвечающая переходу атома из автоионизационного состояния в связанное, т. е. $\Gamma_{a0} = \hbar \omega_{a0}^*$, где ω_{a0} — частота безызлучательного перехода, приводящего к разрушению автоионизационного состояния. Сечение рекомбинации в этом случае определяется формулой Брейта—Вигнера [11]:

$$\sigma_{\text{рек}} = \frac{\pi v^2}{2m\varepsilon} \cdot \frac{\Gamma_{a0}\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_a)^2 + \Gamma^2/4},$$

где ε — энергия рекомбинирующего электрона; ε_a — отсчитанная от границы непрерывного спектра энергия автоионизационного уровня, причем по определению автоионизационного состояния $\varepsilon_a \gg \Gamma$.

На основе формулы Брейта—Вигнера находим для коэффициента рекомбинации $\alpha = v \sigma_{\text{рек}}$, осредненного по максвелловскому распределению электронов:

$$\alpha = \frac{1}{v \sqrt{2\pi}} \left(\frac{\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} \frac{d\varepsilon \exp(-\varepsilon/T) \Gamma_{a0}}{(\varepsilon - \varepsilon_a)^2 + \Gamma^2/4}. \quad (8.6)$$

В пределе $\Gamma \rightarrow 0$ интеграл в соотношении (8.6) сходится вблизи энергий электрона $\varepsilon = \varepsilon_a$. Это означает, что сечение рекомбинации определяется захватом резонансных электронов, энергия которых совпадает с энергией возбуждения автоионизационного состояния. При этом коэффициент рекомбинации оказывается равным

$$\alpha = \omega_{a0} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \exp(\varepsilon_a/T). \quad (8.4a)$$

Формула (8.4a) с точностью до статистических весов совпадает с ранее полученной формулой для коэффициента рекомбинации

* В случае классического закона движения ядер $\Gamma_{a0}(R) = \Gamma(R) \exp\left[-\frac{1}{\hbar} \int_R^{R_0} \Gamma dt\right]$, т. е. представляет собой вероятность того, что

ядра квазимолекулы успеют разойтись до расстояния пересечения термов раньше, чем распадется автоионизационное состояние.

(8.4), которая была выведена в предположении термодинамического равновесия между автоионизационным состоянием и состоянием непрерывного спектра. Такое расхождение связано с тем, что в формуле Брейта—Вигнера, положенной в основу вывода, статистические веса электрона, иона и атома приняты равными единице.

В другом предельном случае ($T \rightarrow 0$) интеграл в выражении (8.6) для коэффициента рекомбинации сходится при малых энергиях электрона, так что коэффициент рекомбинации равен

$$\alpha = \omega_{a0} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \Gamma T / 2\pi\epsilon_a^2. \quad (8.7)$$

В этом предельном случае рекомбинация определяется захватом медленных электронов. Сравнивая формулы (8.4) и (8.7), находим, что коэффициент рекомбинации определяется формулой (8.4) при выполнении условия ($\epsilon_a/T > 1$):

$$\Gamma/\epsilon_a \ll 2\pi \frac{\epsilon_a}{T} \exp(-\epsilon_a/T).$$

В противоположном предельном случае коэффициент рекомбинации дается формулой (8.7).

Таким образом, при низких температурах (ϵ_a/T) $\exp(-\epsilon_a/T) \ll \Gamma/\epsilon_a$ коэффициент рекомбинации электронов и ионов через образование автоионизационного состояния обратно пропорционален корню из температуры электронов, при высоких температурах электронов ($\epsilon_a/T \ll 1$) коэффициент рекомбинации $\alpha \sim T^{-3/2}$.

§ 8.2. МЕХАНИЗМ ДИССОЦИАТИВНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ И ЗНАЧЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА РЕКОМБИНАЦИИ

Механизм диссоциативной рекомбинации и его связь с рекомбинацией через образование автоионизационного состояния могут быть понятны из рис. 8.1, где приведены типичные потенциальные кривые молекулярного иона и автоионизационного состояния молекулы. При определенном расстоянии между ядрами некоторые термы молекулы, состоящей из атома в основном и атома в возбужденном состоянии, пересекают границу непрерывного спектра — терм молекулярного иона. При меньших расстояниях между ядрами указанные состояния молекулы становятся автоионизационными, т. е. молекула в этих связанных электронных состояниях может самопроизвольно распасться на электрон и молекулярный ион. Эти автоионизационные состояния молекулы могут образовываться в результате столкновения электрона и молекулярного иона. Если после образования такого автоионизационного состояния молекулы ядра успевают разойтись прежде, чем совершится обратный переход, то в результате из электрона и молекулярного иона образуются два атома, т. е. осуществляется диссоциативная рекомбинация.

Покажем на примере молекулы, состоящей из двух одинаковых атомов, возможность образования большого числа автоионизационных состояний. При сближении атома и иона того же сорта могут образовываться по крайней мере два состояния молекулярного иона — четное и нечетное (или несколько пар таких состояний, если состояние атома или иона вырождено).

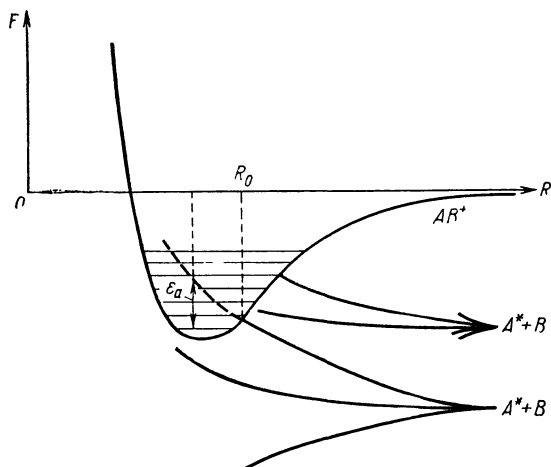


Рис. 8.1. Термы возбужденной молекулы AB и ее иона AB^+ . R_0 — точка пересечения одного из термов молекулы с термом молекулярного иона; ϵ_a — энергия освобождаемого электрона в случае распада этого автоионизационного состояния при расстоянии R между ядрами, если молекулярный ион образуется в основном колебательном состоянии.

Волновая функция четного состояния молекулы не изменяется при отражении электронов относительно плоскости симметрии — плоскости, которая перпендикулярна соединяющей ядра оси и делит ее пополам; волновая функция нечетного состояния меняет знак при такой операции. В одном из этих состояний, обычно в четном, образуется устойчивый молекулярный ион, другое, обычно нечетное, состояние приводит к отталкиванию иона и атома за счет обмена валентными электронами.

Если взять за основу нечетное состояние молекулярного иона и на возбужденную орбиту иона поместить электрон, то при заданном расстоянии между ядрами такое состояние молекулы будет автоионизационным, когда разность энергий четного и нечетного состояний молекулярного иона при этом расстоянии между ядрами превышает энергию связи возбужденного электрона. Данное автоионизационное состояние молекулы может самопроизвольно распасться на свободный электрон и молеку-

лярный ион в четном состоянии, и наоборот, это автоионизационное состояние может образовываться при столкновении электрона и молекулярного иона. Таким образом, рассматриваемое автоионизационное состояние эквивалентно автоионизационному состоянию атома и образуется в результате одновременного возбуждения валентного электрона и внутренних электронов молекулярного иона.

Однако рассматриваемое автоионизационное состояние молекулы перестает быть автоионизационным, если ядра удалить на достаточное расстояние. Действительно, энергия возбуждения нечетного состояния молекулярного иона резко убывает по мере увеличения расстояния между ядрами. Энергия связи возбужденного электрона, которая в первую очередь определяется движением электрона в кулоновском поле атомного остатка, слабо зависит от расстояния между ядрами. Поэтому при некотором расстоянии между ядрами уровень энергии каждого из рассматриваемых состояний пересекается с термом молекулярного иона, т. е. при дальнейшем удалении ядер это состояние становится стабильным.

Проведенный анализ свойств автоионизационных состояний молекулы позволяет установить связь между диссоциативной рекомбинацией и рассмотренной в предыдущем параграфе рекомбинацией через образование автоионизационного состояния. Поскольку автоионизационное состояние молекулы обладает общими свойствами автоионизационного состояния, то при исследовании диссоциативной рекомбинации можно пользоваться формулами (8.4), (8.7), справедливыми в общем случае рекомбинации через образование автоионизационного состояния. Однако в случае диссоциативной рекомбинации стабилизация автоионизационного состояния — переход в устойчивое состояние — происходит в результате разлета ядер.

Исходя из формул (8.4), (8.7), оценим порядок величины коэффициента диссоциативной рекомбинации. В частности, полагая в формуле (8.4) $\omega_{a0} \sim \sqrt{\frac{T}{M}}/a_0$, где M — масса ядра, и $\epsilon_a/T \sim 1$, получим при $M/m \sim 10^4$ и комнатных температурах $\alpha \sim 10^{-7}$ см³/сек. В табл. 8.1 приведены экспериментальные значения коэффициента рекомбинации при комнатных температурах. Из сравнения с данными таблицы следует, что проведенная оценка дает правильный порядок величины для константы рекомбинации.

Как видно из табл. 8.1, в случае рекомбинации He_2^+ наблюдается существенно более низкое значение коэффициента диссоциативной рекомбинации, чем это следует из проведенной оценки. Кроме того, как следует из сравнения различных экспериментальных данных, измеренные значения коэффициента диссоциативной рекомбинации в случае рекомбинации He_2^+ и

Экспериментальные значения коэффициента диссоциативной рекомбинации электронов и молекулярных ионов при комнатной температуре электронов и ионов

Молекулярный ион	Коэффициент диссоциативной рекомбинации, $10^{-7} \text{ см}^3/\text{сек}$	Молекулярный ион	Коэффициент диссоциативной рекомбинации, $10^{-7} \text{ см}^3/\text{сек}$
H_2^+	0,3 [12]	Cs_2^+	5,4 [52], $T=1100^\circ \text{K}$ 1,7 [49], $T=600^\circ \text{K}$
He_2^+	0,07 [13]; 0,17 [14] 0,025 [15]; 0,1 [16] 0,089 [17]; 0,013 [18] 0,04 [19]; 0,08 [20]* 0,005 [21]*	Cs_3^+	0,2 [53], $T=600^\circ \text{K}$
Ne_2^+	1,8 [16]* ₂ ; 1,7 [22, 26]* ₂ 1,1 [23]; 2,0 [24]* ₂ 1,7 [25]; 1,8 [27] 1,75 [28]; 2,0 [29] 2,3 [30]; 1,9 [31]* ₂ 1,6 [32]	O_2^+	2,1 [40, 54—56] 2,0 [49, 57, 58]; 1,0 [59] 2,2 [60] 1,9 [61, 62]; 3,0 [63]
Ar_2^+	6,5 [19]; 3,0 [22] 5,0 [29]; 2,0 [33] 7,0 [34, 39]; 8,5 [35] 11 [36]; 8,8 [37, 38] 4,7 [40]	O_4^+	23 [60], $T=205^\circ \text{K}$; 12—24 [88], $T=180^\circ \text{K}$
Kr_2^+	12 [19]; 3,0 [41]; 6,0 [42] 11 [43]; 6—12 [44]	N_2^+	2—9 [49] 1,8 [57]; 2,9 [77] 1,9 [62]; 4,0 [64]; 5,9 [65] 1—2 [66] 2,7 [67]
Xe_2^+	14 [19, 45]; 23 [43, 44] 20 [42]	N_4^+	20 [66, 68, 77] 10 [65]
He_3^+	34 [46], $T=80^\circ \text{K}$	NO^+	3,4 [62]; 4,6 [69] 5 [70]; 4,1 [71] 2—3 [72] 0,4—2 [73]
He Ne^+	0,2 [47]	CO^+	6,8 [74]
Hg_2^+	5,5—15 [48], $T=400^\circ \text{K}$ 35 [49], $T=470^\circ \text{K}$	N_2O_2^+	17 [71]
Cs_2^+	3,5—14,5 [50], $T=1400^\circ \text{K}$ 0,1 [51], $T=1300^\circ \text{K}$	CO_2^+	3,5 [62]; 3,8 [75]

* Коэффициент рекомбинации зависит от плотности электронов и плотности газа; в таблице приведены результаты экстраполяции к нулевым значениям этих параметров.

*₂ Приведены результаты, исправленные Фромхольдом и др. [25] при более последовательном учете диффузионных потерь электронов при обработке экспериментальных данных.

Молекулярный ион	Коэффициент диссоциативной рекомбинации, 10^{-7} см ³ /сек	Молекулярный ион	Коэффициент диссоциативной рекомбинации, 10^{-7} см ³ /сек
H ₃ O ⁺	2 [113], T=1750° K 1,5 [107], T=3000° K 10 [121], T=540° K 11 [122], T _e =1000° K T=300° K	H ₉ O ₄ ⁺	49 [121]
		H ₁₁ O ₅	60 [121], T=205° K
		H ₁₃ O ₆ ⁺	< 100 [121], T=205° K
H ₅ O ₂ ⁺	20 [121], T=540° K 22 [121], T=415° K	NH ₄ ⁺	18 [87]
		Na ⁺ ·O ₂	50 [89]
H ₇ O ₃ ⁺	40 [121], T=540° K 42 [121], T=415° K 38 [121], T=300° K	Na ⁺ ·CO ₂	50 [89]

электрона сильно зависят от условий эксперимента и могут различаться в десятки раз. Указанная ситуация обусловлена специфическим характером пересечения термов молекулярного иона гелия и автоионизационного состояния его молекулы. Действительно, энергия связи молекулярного иона He₂⁺ равна 2,24 эв. Дно потенциальной кривой He₂⁺ расположено ниже уровня системы He(3³S) + He при бесконечном расстоянии между ядрами на 0,37 эв и выше уровня He(2¹P) + He на 1,14 эв. По-видимому, терм состояния квазимолекулы He + He(2¹P) не пересекается с термом молекулярного иона He₂⁺. Поэтому для диссоциативной рекомбинации иона He₂⁺ и медленного электрона необходимо, чтобы молекулярный ион находился на возбужденном колебательном уровне [72] ($v \geq 2$).

Таким образом, диссоциативная рекомбинация электрона и молекулярного иона гелия эффективно происходит только в том случае, если молекулярный ион находится в колебательно-возбужденном состоянии. При такой ситуации измеряемое в послесвечении плазмы время рекомбинации плазмы зависит от способа создания заряженных частиц и от кинетики процессов перехода между колебательными уровнями молекулярного иона.

Если молекулярный ион за характерное время рекомбинации успевает достигнуть низких колебательных уровней, то измеряемый коэффициент диссоциативной рекомбинации оказывается малым. В этом случае основным механизмом объемной рекомби-

нации становится тройная столкновительно-радиационная рекомбинация [2, 5], а в качестве третьей частицы служит атом или свободный электрон. При этом коэффициент рекомбинации возрастает с ростом плотности электронов и атомов [20, 21, 75, 76]. Так, в работах [20, 21] указанная зависимость измерялась и имела вид

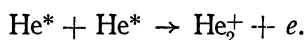
$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_{\text{He}} N_{\text{He}} + \alpha_{\text{уд}} N_e,$$

где α_0 , α_{He} , $\alpha_{\text{уд}}$ — коэффициент диссоциативной рекомбинации, тройной рекомбинации в результате соударения с атомами гелия и коэффициент ударной рекомбинации соответственно. Значения этих величин, восстановленные по результатам [20, 21], равны:

$$\begin{aligned} \alpha_0 &= 7,8 \cdot 10^{-10} [20] \quad \text{и} \quad 5 \cdot 10^{-10} [21] \text{ см}^3/\text{сек}; \\ \alpha_{\text{He}} &= (2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-27} [20] \quad \text{и} \quad (2 \pm 0,5) \cdot 10^{-27} [21] \text{ см}^6/\text{сек}; \\ \alpha_{\text{уд}} &= (1,1 \pm 0,4) \cdot 10^{-20} [20] \quad \text{и} \quad (2 \pm 0,7) \cdot 10^{-20} [21] \text{ см}^6/\text{сек}. \end{aligned}$$

Расчеты, основанные на модели тройной ударно-радиационной рекомбинации (см. гл. 7), дают $\alpha_{\text{He}} = 10^{-27}$ [80] и $2,0 \cdot 10^{-27}$ см⁶/сек [81]; $\alpha_{\text{уд}} = 4 \cdot 10^{-20}$ см⁶/сек [82].

Из всего сказанного следует, что механизм рекомбинации He_2^+ сложен и скорость этого процесса весьма чувствительна к условиям эксперимента. Картина рекомбинации в гелии усложняется еще и тем, что в послесвечении имеется большое количество метастабильных атомов $\text{He}(2^1\text{S})$ и $\text{He}(2^3\text{S})$. Столкновения таких атомов между собой приводят к образованию свободных электронов в послесвечении:



Это вызывает уменьшение эффективного коэффициента рекомбинации. Действительно, характерное время рекомбинации $1/\alpha N_e \sim (10^{-4} \div 10^{-2})$ сек того же порядка, что и время пеннинговского процесса $1/N_{\text{He}}^* k_{\text{пен}}$, поскольку величина $k_{\text{пен}} \sim 10^{-9}$ см³/сек (см. гл. 11), а плотность метастабильных атомов гелия N_{He}^* во всяком случае превышает плотность электронов [72, 79]. Отметим, наконец, что результаты недавних экспериментальных работ [83, 84] указывают на присутствие в гелиевой плазме при $N_{\text{He}} > 10^{17}$ см⁻³ и $T \leq 300^\circ \text{K}$ ионов He_3^+ . Хотя относительная доля этих ионов невелика, для них характерно высокое значение коэффициента диссоциативной рекомбинации (см. табл. 8.1), так что образование этих ионов может существенно отразиться на измеряемой скорости рекомбинации электронов и ионов в гелии.

Как видно из табл. 8.1, для сложных ионов коэффициенты диссоциативной рекомбинации оказываются одного порядка ($\sim 10^{-6}$ см³/сек). Оценим величину коэффициента диссоциативной рекомбинации для сложных (например, $\text{O}_2^+ - \text{O}_2$, $\text{N}_2^+ - \text{N}_2$,

$\text{NO}^+ - \text{NO}$, $\text{He}_2^+ - \text{He}$ и т. д.) и комплексных (например, $\text{O}_2^+ - (\text{H}_2\text{O})_n$) ионов, учитывая структуру этих ионов. Именно энергия диссоциации этих ионов, составляющая десятые доли электронвольта, значительно меньше характерных атомных энергий, так что их размеры значительно превышают характерные атомные величины.

При оценке коэффициента диссоциативной рекомбинации электрона со сложным или комплексным ионом будем считать, что если электрон попадает в область, занимаемую ионом, то из-за сильного взаимодействия электрона с ионом автоматически совершается диссоциативная рекомбинация. Это выполняется тем лучше, чем сложнее ион, т. е. чем большим числом промежуточных состояний может обладать система, составленная из электрона и иона. Законы движения электрона будем считать классическими. Как будет видно из дальнейших оценок, классическое приближение для электрона тем более оправдано, чем больше размер иона.

Сечение для процесса попадания электрона в область радиусом R_0 получим из соотношения между прицельным параметром соударения ρ и расстоянием наименьшего сближения R_0 для кулоновского взаимодействия иона и электрона при классическом законе движения [85]:

$$\rho^2/R_0^2 = 1 + e^2/R_0E,$$

где E — энергия налетающего электрона. При малых энергиях столкновения получаем отсюда для сечения $\sigma = \pi\rho^2 = \pi R_0^2 e^2/E$. Это дает для коэффициента диссоциативной рекомбинации при рассматриваемых модельных предположениях

$$\alpha = \langle \nu\sigma \rangle = 2\sqrt{2\pi} R_0 e^2 / \sqrt{mT}, \quad (8.8)$$

где угловые скобки означают осреднение с максвелловской функцией распределения электронов по энергиям при температуре электронов T .

Использование при получении данной формулы классического рассмотрения справедливо, если основной вклад в сечение вносят столкновения с большими моментами l . В данном случае характерные значения момента столкновения электрона с ионом оказываются порядка

$$l \sim mrv/\hbar \sim (mv/\hbar) \sqrt{e^2 R_0/mv^2} \sim \sqrt{R_0/a_0},$$

где a_0 — радиус Бора. Размер молекулярного иона R_0 значительно превышает атомный размер, так что для оценки сечения диссоциативной рекомбинации классическое описание процесса пригодно.

Оценим величину коэффициента рекомбинации при тепловых энергиях соударения. Согласно формуле (8.8), при $T = 300^\circ \text{K}$ $\alpha \sim 10^{-6} R_0/a_0 \text{ см}^3/\text{сек}$. Поскольку R_0/a_0 равно нескольким еди-

ницам, константа рекомбинации электрона и молекулярного иона при тепловых энергиях оказывается порядка 10^{-6} см³/сек.

Рассмотренная модель для диссоциативной рекомбинации электрона и сложного иона предполагает сильное взаимодействие между ионом и электроном в некоторой области R_0 порядка размера иона. Это означает, что в указанной области расстояний из-за сильного взаимодействия электрона и молекулярного иона электрон легко возбуждает внутренние степени свободы молекулярного иона, а сам оказывается в связанном состоянии. При таком подходе находим, что величина R_0 оказывается порядка размера молекулярного иона.

Полученная оценка для коэффициента диссоциативной рекомбинации при тепловых энергиях $\alpha \sim 10^{-6}$ см³/сек согласуется с представленными в табл. 8.1 экспериментальными результатами для сложных ионов, а также с результатами измерения при более высоких температурах [86—88].

§ 8.3. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИССОЦИАТИВНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

Рассмотрим основные особенности методов экспериментального определения коэффициента диссоциативной рекомбинации. Один из наиболее разработанных методов измерения коэффициента диссоциативной рекомбинации широко используется Бионди с сотр. и состоит в исследовании характера уменьшения плотности электронов в послесвечении положительного столба разряда [14, 90]. Плотность электронов измеряется микроволновым методом, основанным на зависимости собственной частоты микроволнового резонатора от плотности электронов, заполняющих резонатор.

При условиях, когда измеряется коэффициент диссоциативной рекомбинации, уравнение непрерывности для плотности электронов N_e имеет вид

$$\partial N_e / \partial t = D_a \Delta N_e - \alpha N_e^2, \quad (8.9)$$

где D_a — коэффициент амбиполярной диффузии для электронов; α — коэффициент рекомбинации. Предполагается, что в послесвечении преобладает один сорт ионов, а также считается, что процессы образования свободных электронов путем пеннинговской ионизации и процессы образования отрицательных ионов несущественны. Справедливость первого предположения выясняется путем масс-спектрометрического исследования ионного состава плазмы. Наличие пеннинговской ионизации может быть установлено в результате оптического измерения плотности метастабильных атомов [60, 91].

При высокой плотности газа диффузией заряженных частиц на стенки можно пренебречь, так что решение уравнения (8.9) имеет вид

$$1/N_e(t) = 1/N_0 + \alpha t,$$

где N_0 — плотность электронов в момент выключения источников питания разряда. Линейный характер экспериментальной зависимости $N_e^{-1}(t)$ при больших давлениях доказывает справедливость использования последнего соотношения. Однако при высоких давлениях газа ($p \gg 10$ мм рт. ст.) интенсивно образуются комплексные молекулярные ионы. Поэтому, как правило, измерения проводятся при промежуточной плотности газа, когда оба члена в правой части (8.9) оказываются одного порядка. Следовательно, характер зависимости $N_e(t)$ определяется геометрией системы, содержащей плазму. В этом случае экспериментальная зависимость $N_e(t)$ сравнивается с результатом численного решения уравнения (8.9) на вычислительной машине, причем коэффициент диффузии D_a измеряется независимо, а значение коэффициента рекомбинации α варьируется до совпадения экспериментальной и расчетной функций $N_e(t)$.

Описанный способ измерения позволяет исследовать зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации от параметров плазмы как в условиях термодинамического равновесия между электронами и газом, когда температура электронов T_e и температура газа T_g совпадают, так и в отсутствие этого равновесия ($T_e > T_g$). В последнем случае электронный газ нагревается с помощью внешнего высокочастотного электромагнитного поля. При этом функция распределения электронов по энергиям оказывается отличной от максвелловской, так что вместо электронной температуры физический смысл имеет средняя энергия электронов $\bar{\epsilon}$. Характер функции распределения определяется отношением частоты колебаний электрического поля к частоте столкновения электрона с атомами [25, 92, 93].

Если это отношение велико, то средняя энергия электронов $\bar{\epsilon}$ не зависит от сечения соударения электронов с атомами и равна

$$\bar{\epsilon} = Me^2 F^2 / 4m^2 \omega^2,$$

где m , M — массы электрона и атома соответственно; F — напряженность поля; ω — его частота. Если частота столкновений электрона с атомами не превышает частоты внешнего поля, то точность определения средней энергии электронов в условиях данного эксперимента уменьшается из-за неточного значения сечения соударения электрона с частицами газа. На практике обычно реализуется промежуточный случай, когда погрешность в определении величины $\bar{\epsilon}$ невелика, но влияет на общую точность измерений.

Другой источник погрешности рассматриваемого метода измерения коэффициента диссоциативной рекомбинации связан с тем, что микроволновый способ измерения плотности электронов позволяет определять осредненные по объему значения плотности электронов. В условиях, когда диффузия электронов существенна, это приводит к неопределенной форме пространственного распределения плотности электронов, а следовательно,

к погрешности в определении α . Несмотря на указанные трудности, точность метода при учете всех возможных погрешностей, по-видимому, составляет 10—30%. Этот метод достаточно подробно разработан; и с его помощью выполнено большое число исследований.

Другой метод измерения коэффициента диссоциативной рекомбинации основан на том, что в результате диссоциативной рекомбинации образуются возбужденные атомы и молекулы, излучающие свет при переходе в менее возбужденные состояния.

Измерение интенсивности излучения в зависимости от времени позволяет установить время уменьшения плотности излучающих возбужденных атомов [19, 91, 94—97]. Если эти возбужденные атомы образуются в результате диссоциативной рекомбинации, то изменение интенсивности излучения со временем позволяет восстановить величину коэффициента рекомбинации. Трудности такого метода связаны, во-первых, с неочевидностью предположения о том, что выбранное возбужденное состояние атома образуется в результате диссоциативной рекомбинации. Во-вторых, в процессе распада плазмы могут появиться новые каналы заселения возбужденных состояний, причем скорость заселения этих уровней может по-разному зависеть от плотности плазмы для разных каналов реакции. В этом случае интенсивность излучения будет связана с коэффициентом рекомбинации сложным законом. По-видимому, указанные трудности послужили причиной того, что результаты Чена и др. [17] по измерению коэффициента диссоциативной рекомбинации He_2^+ противоречат результатам более поздних работ [18—21]. В цитируемой работе [17] наблюдались линии 3^3D-2^3P (5876 Å) и 3^3P-2^3S (3888 Å), излучение которых в послесвечении было, по предположению, обусловлено диссоциативной рекомбинацией He_2^+ .

Интересная разновидность указанного метода измерений реализована Коллинзом и др. в работах [91, 97], где исследуется временной ход интенсивности излучения с различных возбужденных состояний молекулы He_2 . Это позволило установить один из каналов рекомбинации He_2^+ .

Одной из разновидностей данного метода, связанного с измерением интенсивности излучения во времени, является так называемый метод импульсного радиолиза (см., например, [87, 88]). В этом методе коэффициент диссоциативной рекомбинации восстанавливается по зависимости от времени эмиссии плазмы в течение коротких промежутков времени ($\leq 10^{-7}$ сек), за которые плазма распадается. Эксперимент проводится при атмосферных давлениях, так что плазма, создаваемая в течение коротких импульсов с наносекундными длительностями, распадается только за счет рекомбинации. Этому методу присущи указанные общие недостатки, характерные для методов измере-

ния коэффициента рекомбинации по временной зависимости интенсивности излучения распадающейся плазмы. В то же время в методе импульсного радиолита начальная плотность плазмы определяется косвенными методами, основной сорт ионов постулируется, что вносит дополнительные погрешности в получаемый результат. Поэтому точность метода импульсного радиолита невелика.

Весьма распространенный экспериментальный метод измерения коэффициента диссоциативной рекомбинации основан на технике ударных волн [98—101]. С помощью такого метода можно проводить измерения при высокой температуре газа. Газ нагревается под действием ударной волны. Заряженные частицы в методе ударных волн создаются с помощью внешнего источника разрядного типа. Созданная таким способом плазма в некоторой точке пространства движется вместе с газом вдоль ударной трубы и рекомбинирует. Вдоль трубы расположены двойные зонды, позволяющие восстанавливать плотность электронов в соответствующей точке пространства по току электронов на зонд.

Температура газа и заряженных частиц, созданных с помощью импульсного разряда, быстро выравнивается, так что данный метод позволяет измерить коэффициент диссоциативной рекомбинации при постоянной температуре электронов и газа. Температура газа за фронтом ударной волны может варьироваться путем изменения амплитуды ударной волны. Если температура газа за фронтом ударной волны порядка комнатной температуры, то исследуемая плазма ударной волны подобна распадающейся послеразрядной плазме, которая исследуется описанными ранее микроволновыми методами. При больших температурах газа за фронтом ударной волны в рассматриваемом газе возникают большие градиенты температуры и плотности частиц как в направлении распространения ударной волны, так и по радиусу ударной трубы. Это усложняет анализ исследуемой системы.

Основная трудность использования указанного метода измерений связана с тем, что температура газа, его давление и ионный состав постоянно меняются за фронтом ударной волны, так что для получения результатов при заданных условиях проводится сложный пересчет, основанный часто на неоправданных допущениях. Поэтому точность метода ударных волн гораздо ниже точности, которую дает исследование послесвечения плазмы.

Другой недостаток рассматриваемого метода измерения коэффициента диссоциативной рекомбинации связан с тем, что основной сорт ионов в плазме постулируется. Поскольку методом ударных волн производят измерения коэффициента диссоциативной рекомбинации для параметров плазмы, где температура газа изменяется более чем на порядок, это является существ-

венным недостатком метода. Именно в некоторых случаях резкое уменьшение коэффициента диссоциативной рекомбинации с температурой газа может быть объяснено тем, что с ростом температуры газа увеличивается число атомных ионов в газе. Атомные ионы рекомбинируют неэффективно, число молекулярных ионов с ростом температуры падает, тем самым уменьшается и скорость рекомбинации плазмы. Поскольку сорт ионов в плазме при условиях данного эксперимента неизвестен, такое уменьшение скорости рекомбинации ошибочно может быть отнесено к более резкой, чем на самом деле, зависимости коэффициента диссоциативной рекомбинации от температуры газа.

Несмотря на указанные трудности, метод ударных волн в разных вариантах получил широкое распространение [29, 98—107], ибо он является пока единственным методом, позволяющим проводить измерения коэффициента диссоциативной рекомбинации при высокой газовой температуре в произвольном газе. При измерении в пламенах влияющая на рассматриваемый процесс смесь газов определяется условиями эксперимента.

В табл. 8.1 приведены значения коэффициента диссоциативной рекомбинации электрона и молекулярного иона, измеренного рассмотренными методами. Там, где не указаны температуры, измерения проводились при тепловых энергиях.

Рассмотрим еще один метод измерения коэффициента диссоциативной рекомбинации, с помощью которого к настоящему времени получены довольно скромные результаты [108—111, 123], но который является многообещающим. Он связан с измерением коэффициента диссоциативной рекомбинации в пучках. Это единственный метод, который позволяет определить коэффициент рекомбинации как функцию энергии налетающего электрона (в других методах измеряется осредненный по энергиям электронов коэффициент рекомбинации, зависящий от средней энергии электронов).

Суть метода состоит в следующем [108—111, 123]. Пучок молекулярных ионов разгоняется до килоэлектронвольтных энергий. Под некоторым углом к нему направляется моноэнергетический пучок медленных электронов. За областью, где произошло пересечение пучков, пучок ионов с помощью магнитного поля заворачивается. Атомы, которые образовались в результате диссоциативной рекомбинации, движутся далее по прямой и регистрируются. При этом направление движения нейтральных частиц мало отличается от первоначального направления пучка ионов. Действительно, при рекомбинации выделяется энергия в несколько электронвольт, которая мала по сравнению с кинетической энергией ионов, так что направление движения ядер в результате диссоциативной рекомбинации практически не изменяется.

Нижний предел по энергиям электронов, при которых удастся измерить коэффициент диссоциативной рекомбинации рассмат-

риваемым методом, связан с возможностями создания моноэнергетического пучка электронов. В проведенных исследованиях этот нижний предел оказывается порядка $0,1 \text{ эв}$. Большая энергия пучка ионов, которая необходима для проведения измерений, не отражается на нижнем пределе энергии электронов. Это связано с тем, что в условиях эксперимента относительная энергия электронов и ионов определяется энергией электронного пучка. Например, в случае молекулярных ионов азота N_2^+ при энергии ионного пучка 5 кэв , сталкивающегося с неподвижными электронами, относительная энергия частиц равна $0,1 \text{ эв}$.

Трудности данного метода связаны в первую очередь с нахождением абсолютного значения коэффициента рекомбинации, ибо для этого необходимо знать распределение заряженных частиц по сечению пучка и учесть геометрию установки. Из-за подобных трудностей точность абсолютных значений коэффициента рекомбинации, которые дает данный метод, весьма ограничена. Относительные значения коэффициента рекомбинации и его зависимость от энергии соударения метод пересекающихся пучков позволяет определить с более высокой точностью.

Другая трудность метода пересекающихся пучков связана с тем, что молекулярные ионы могут оказаться в колебательно-возбужденном состоянии, а коэффициент диссоциативной рекомбинации зависит от колебательного состояния молекулярного иона.

На рис. 8.6 приведены относительные значения коэффициента рекомбинации молекулярного иона азота N_2^+ и электрона, найденные в работе Торда [110, 111]. Абсолютные измерения для этого иона приблизительно в той же области энергий выполнены в работах [108, 109].

§ 8.4. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИССОЦИАТИВНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

В этом параграфе мы обсудим температурную зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации. Поскольку диссоциативная рекомбинация может протекать по разным каналам, приводящим к образованию возбужденных атомов в разных электронных состояниях, и величина коэффициента диссоциативной рекомбинации зависит от колебательного состояния молекулярного иона, то возможности теории при выяснении температурной зависимости коэффициента диссоциативной рекомбинации для конкретных молекулярных ионов ограничены. В табл. 8.2 приведены результаты экспериментального исследования температурной зависимости коэффициента диссоциативной рекомбинации*. Этот материал и составляет основную информа-

* Приведенный в табл. 8.2 показатель k определен соотношением $k = -\ln \alpha / d \ln T_e$, так что в рассматриваемой области температур зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации α от температуры электронов T_e может быть представлена в виде: $\alpha = \text{const } T_e^{-k}$.

Результаты экспериментального исследования зависимости коэффициента диссоциативной рекомбинации от температуры электронов

Молекулярный ион	Температура электронов, °К	Температура газа, °К	$\alpha, 10^{-7} \text{ см}^3/\text{сек}$	k	$\log N_e, \text{ см}^{-3}$	$\log N_T, \text{ см}^{-3}$	Метод измерения	Литература	Примечания
He_2^+	300—1500	300	$(8,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	1,5	11	18,5	Оптический	[17]	Микроволновый нагрев электронов
Ne_2^+	300	300	—	1,5	11	17	Микроволновый резонатор	[113]	То же
	300—600	300	2—1,5	0,4	9	18	То же	[26]	»
	900—2400	300	1,5—1	0,25	9	18	»	[26]	»
	300—11000	300	1,7—0,4	0,43	7—8	17	»	[25]	»
	300—500	300—500	1,8—1,4	0,42	10	18	»	[27]	Газ помещен в печь
	300—4600	300	1,8—0,4	0,49	9	17	»	[28]	Микроволновый нагрев электронов; ионы идентифицированы
	450—900	450—900	1,4—1,2	0,5	11	18	Двойной зонд в ударной трубе	[29]	
	900—3500	900—3500	1,2—0,15	1,5	11	18	То же	[29]	
Ar_2^+	300—10000	300	8—0,9	0,67	9	18	Микроволновый резонатор	[35]	Микроволновый нагрев электронов
	1000—3000	1000—3000	2,5—0,4	1,3	11	18	Двойной зонд в ударной трубе	[99]	
	450—670	450—670	4,5—4	0,5	11	18	То же	[29]	
	670—3000	670—3000	4—0,4	1,5	11	18	»	[29]	
Kr_2^+	900—2700	900—2700	42—9,6	1,5	11	18	»	[98]	
N_2^+	205—480	205—480	2,7	0,02	8—9	13	Микроволновый резонатор	[67]	Газ, помещенный в печь, давление неона 15—40 мм рт.ст.

Молекулярный ион	Температура электронов, °К	Температура газа, °К	α , 10^{-7} см ³ /сек	k	$\log N_e$, см ⁻³	$\log N_T$, см ⁻³	Метод измерения	Литература	Примечания
NO ⁺	3500—7200	3500—7200	1,2—0,4	1,5	9—10	18,5	Ударная труба	[105]	Давление неона 13 мм рт. ст. Давление неона 2—6 мм рт. ст. Газ, помещенный в печь, давление неона 3 мм рт. ст. Газ, помещенный в печь, фотоионизованный, давление неона 132 мм рт. ст.
	300—3000	300	1,8—0,6	0,39	9	13	Микроволновый резонатор	[57]	
	700—2700	700—2700	1,3—0,8	0,37	10—11	17	Ударная труба	[119]	
	200—450	200—450	7—3	1	9—10	14,5	Микроволновый резонатор	[71]	
	196—358	196—358	10—4	1,2	10	15	То же	[69]	
O ₂ ⁺	205—690	205—690	3—1	1	8—9	14	»	[60]	Давление неона 20 мм рт. ст.
	1800—5000	1800—5000	1—0,2	1,5	9—10	19,5	Ударная труба	[106]	Давление криптона 1 мм рт. ст.
	300—900	300—900	2—1,4	0,4	10	16	Микроволновый резонатор	[54]	Газ, помещенный в печь
CO ⁺	300—5000	300	2—0,3	0,56— —0,7	9	14	То же	[57]	Давление неона 10 мм рт. ст.
	600—2500	600—2500	1,1—0,46	0,63	10—11	17	Ударная труба	[120]	Давление неона 2—6 мм рт. ст.
	300—775	300	6,8—3,9	0,57	9—10	16—17	Микроволновый резонатор	[74], [116]	Сравниваются данные разных измерений
	He ₃ ⁺	80—250	80	40—10	1—1,6	10—11	18	То же	[46]

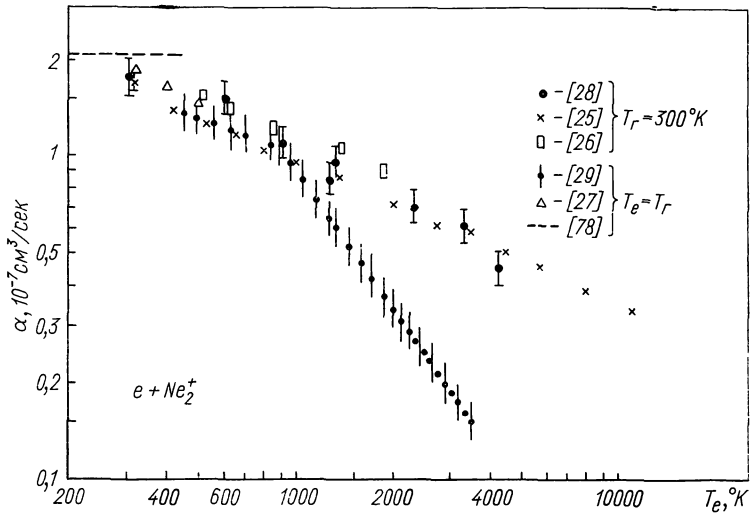


Рис. 8.2. Экспериментальная зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации молекулярного иона неона и электрона от температуры электронов.

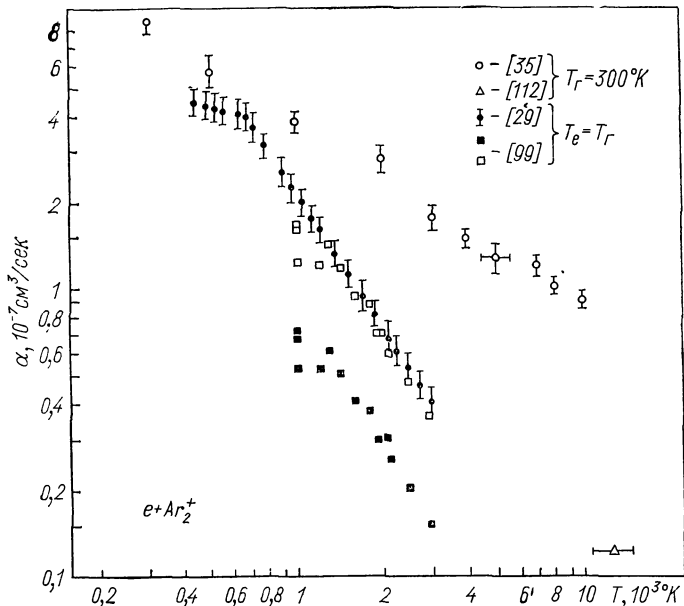


Рис. 8.3. Зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации молекулярного иона аргона и электрона от температуры электронов.

цию по данному вопросу. На рис. 8.2—8.8 представлены зависимости коэффициента диссоциативной рекомбинации от температуры электронов для ионов Ne_2^+ , Ar_2^+ , He_3^+ , NO^+ , N_2^+ , O_2^+ и N_4^+ .

Из анализа представленных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы. Во-первых, при комнатной температуре значения коэффициента диссоциативной рекомбинации выбранного газа, полученные различными методами, близки. Во-вторых, измерения в ударных трубах, где температуры электронов и газа совпадают, дают более резкое убывание коэффициента диссоциативной рекомбинации в зависимости от температуры, нежели микроволновые измерения. Показатель k в выражении для коэффициента рекомбинации ($\alpha \sim T_e^{-k}$) несколько меньше или равен $3/2$. В микроволновых измерениях, где температура газа комнатная или меняется в небольших пределах, величина показателя k близка к $1/2$. Сравнение результатов микроволновых измерений и измерений в ударных трубах показывает, что при постоянной температуре электронов величина

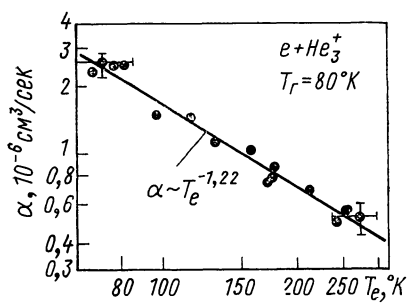


Рис. 8.4. Коэффициент диссоциативной рекомбинации электрона и молекулярного иона He_3^+ [46].

температура газа комнатная или меняется в небольших пределах, величина показателя k близка к $1/2$. Сравнение результатов микроволновых измерений и измерений в ударных трубах показывает, что при постоянной температуре электронов величина

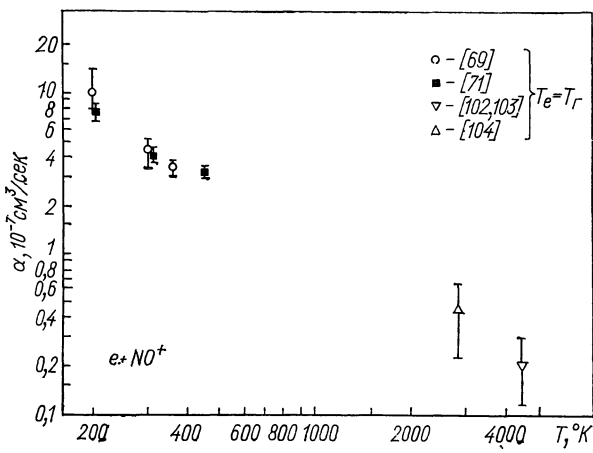


Рис. 8.5. Зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации электрона и молекулярного иона NO^+ от температуры.

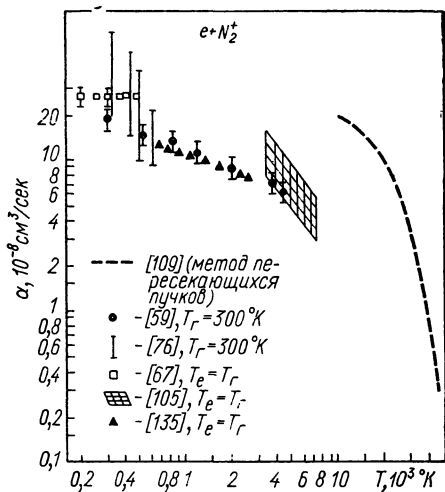


Рис. 8.6 Зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации ионов N_2^+ и электронов от температуры.

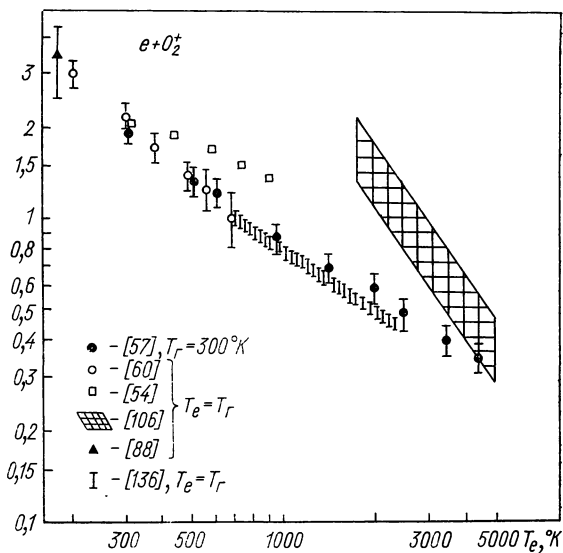


Рис. 8.7. Зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации (α , 10^{-7} cm^3/sec) для ионов O_2^+ и электронов от электронной температуры.

коэффициента диссоциативной рекомбинации убывает с увеличением температуры газа.

Приведенную здесь информацию, полученную из анализа экспериментальных данных, мы в дальнейшем используем для выяснения механизма диссоциативной рекомбинации в реальных системах. Заметим, что расхождения между результатами микроволновых измерений и измерений в ударных трубах нельзя связывать с погрешностями эксперимента, ибо, как видно из табл. 8.2, выполнено достаточно большое количество экспериментов по определению температурной зависимости коэффициента диссоциативной рекомбинации. Указанные противоречия обусловлены физикой этого процесса*.

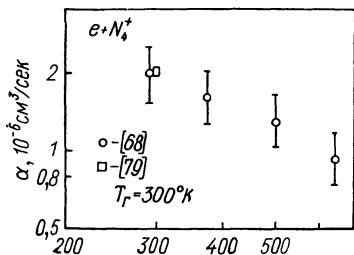


Рис. 8.8. Зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации иона N_4^+ и электрона от температуры.

Теоретически зависимость коэффициента рекомбинации от температуры изучалась рядом авторов [1—5, 10, 119—123]. Механизм диссоциативной рекомбинации, положенный в основу этих

работ, был описан выше и связан с захватом электрона молекулярным ионом в автоионизационное состояние молекулы и последующим распадом молекулы на два возбужденных атома. Механизм диссоциативной рекомбинации совпадает с механизмом процесса диссоциативного прилипания электрона к молекуле $e + AB \rightarrow A^- + B$. Однако образующийся при диссоциативном

* Согласно исследованиям, проведенным М. Б. Железняком [117], резкое уменьшение коэффициента диссоциативной рекомбинации ионов Ne_2^+ , Ar_2^+ и электронов с повышением температуры газа в экспериментах, использующих ударные трубы, может быть связано с изменением сорта ионов. Считая, что между разными сортами ионов неона и аргона поддерживается термодинамическое равновесие, М. Б. Железняк [117] установил, что при давлениях, отвечающих условиям экспериментов с использованием ударных волн, переход от ионов Ne_2^+ , Ar_2^+ к ионам Ne^+ и Ar^+ происходит при температурах в районе 1000°K . Этот объясняется излом на кривой зависимости коэффициента рекомбинации от температуры, который наблюдается в экспериментах [29, 118], проведенных с помощью ударных труб. Однако в условиях рассматриваемых экспериментов для рекомбинации в неоне и аргоне не успевает установиться термодинамическое равновесие между колебательными состояниями молекулярных ионов и поступательными степенями свободы, а тем более отсутствует термодинамическое равновесие между плотностью атомных и молекулярных ионов. Кроме того, в случае рекомбинации молекулярных ионов азота и кислорода, когда эксперименты на ударных трубах [105, 106] приводят к тем же результатам, что и в инертных газах, в условиях эксперимента даже при наличии термодинамического равновесия между атомными и молекулярными ионами относительное число атомных ионов мало. По этим причинам высказанное утверждение [117] носит дискуссионный характер.

прилипанию отрицательный ион атома может находиться только в одном электронном состоянии, тогда как возбужденный атом — продукт диссоциативной рекомбинации — может быть в разных электронных состояниях. Кроме того, в практически интересном случае молекула при диссоциативном прилипании находится в основном колебательном состоянии, тогда как молекулярный ион при диссоциативной рекомбинации в условиях проводимых экспериментов часто находится в колебательно-возбужденных состояниях.

Указанные трудности делают сложным теоретический анализ диссоциативной рекомбинации и затрудняют получение надежной информации о механизме диссоциативной рекомбинации теоретическим методом. Поэтому подходы, применяемые в теоретических работах, основаны на модельных предположениях. Так, в работах Бадсли [135—137] развивается теория диссоциативной рекомбинации в случае, когда энергия налетающего электрона мала (энергия электрона значительно меньше величины колебательного кванта молекулярного иона), а наклон терма автоионизационного состояния квазимолекулы велик (разность термов на расстоянии порядка характерного размера ядерной волновой функции молекулярного иона изменяется на величину, намного превышающую температуру электронов). Бадсли удалось получить правильный порядок величины коэффициента диссоциативной рекомбинации. Сама же величина коэффициента диссоциативной рекомбинации, как и его температурная зависимость, определяется вводимыми в теорию параметрами, величина которых остается неопределенной. В работе О'Маллея [138] для объяснения экспериментально наблюдаемой зависимости коэффициента диссоциативной рекомбинации от температуры электронов и газа [29] используется сомнительное допущение, что коэффициент рекомбинации для колебательно-возбужденных ионов значительно меньше, чем для ионов в основном колебательном состоянии. В работе А. В. Елецкого [139] в предположении, что диссоциативная рекомбинация приводит к образованию только одного состояния возбужденного атома, исследовалась температурная зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации для случая, когда ширина автоионизационного уровня квазимолекулы Γ намного меньше энергии возбуждения автоионизационного уровня (только в этом случае понятие ширины уровня имеет физический смысл). Было установлено, что распределение молекулярных ионов по колебательным состояниям влияет на характер температурной зависимости коэффициента диссоциативной рекомбинации.

Считая движение ядер классическим, оценим зависимость времени жизни автоионизационного состояния от энергии возбуждения. Квазиклассическое приближение приводит к возможности разделения ядерных и электронных координат, так что если распад происходит в какой-то точке, кинетическая энергия

ядер при этом не изменяется. Частота распада автоионизационного состояния при данном расстоянии между ядрами равна

$$\Gamma/\hbar = (2\pi/\hbar) | \langle \Psi | V | \psi_i \psi_{эл} \rangle |^2 g_{кон},$$

где Ψ — волновая функция электронов в автоионизационном состоянии; $\psi_i, \psi_{эл}$ — волновая функция электронов в молекулярном ионе и волновая функция свободного электрона в конечном состоянии соответственно; V — оператор взаимодействия между электронами; $g_{кон} \sim q^2 dq/d\varepsilon$ — статистический вес конечного состояния, так что ε — энергия электронов и q — волновой вектор свободного электрона. Поскольку для электрона, находящегося в поле кулоновского центра [11], $\psi_{эл} \sim q^{-1/2}$, то частота распада автоионизационного состояния [5]

$$\Gamma/\hbar = \text{const}, \quad (8.10)$$

т. е. не зависит от энергии образующегося свободного электрона, причем константа в данной формуле обычно значительно меньше единицы.

Формула (8.10), согласно которой ширина автоионизационного уровня не зависит от энергии возбуждения автоионизационного состояния, а следовательно, от расстояния между ядрами квазимолекулы, справедлива лишь вблизи точки пересечения рассматриваемого терма квазимолекулы и терма молекулярного иона. Именно в области применимости формулы (8.10) должно выполняться соотношение $qR_0 \gg 1$, где R_0 — расстояние между ядрами, при котором рассматриваемый терм квазимолекулы пересекается с термом молекулярного иона; q — волновой вектор электрона, освобождающегося при распаде автоионизационного состояния квазимолекулы. С уменьшением расстояния между ядрами, когда данное условие нарушается, ширина автоионизационного уровня, видимо, должна возрастать, ибо при этом увеличивается взаимодействие между частицами.

Пользуясь соотношением (8.10), на основе формулы (8.6) можно выяснить зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации от колебательного возбуждения молекулярного иона. Именно, в случае однократного пересечения терма квазимолекулы и терма молекулярного иона коэффициент диссоциативной рекомбинации увеличивается с ростом колебательного возбуждения при постоянной температуре электронов (см. рис. 8.1). Этот результат остается справедливым, если считать, что ширина автоионизационного уровня квазимолекулы увеличивается с уменьшением расстояния между ядрами.

Расхождение экспериментальных результатов для коэффициента диссоциативной рекомбинации, которые были получены при одинаковой температуре электронов, но в различных условиях эксперимента, следует объяснить разными колебательными температурами молекулярных ионов в экспериментах. Поскольку колебательная релаксация молекулярных ионов протекает мед-

ленно, с временами, на много порядков превышающими время упругого соударения между частицами газа, то возможна ситуация, когда время колебательной релаксации превышает время рекомбинации заряженных частиц. В таких условиях колебательная температура зависит от способа создания плазмы. Это, видимо, имеет место в микроволновых измерениях коэффициента диссоциативной рекомбинации в неоне и аргоне при комнатной температуре. Константа колебательной релаксации азота в азоте при температуре 600°K имеет порядок [124] $10^{-17}\text{ см}^3/\text{сек}$, того же порядка [125] при комнатной температуре константа колебательной релаксации в CO . Константа колебательной релаксации в кислороде при комнатной температуре оказывается порядка [126—128] 10^{-18} — $10^{-17}\text{ см}^3/\text{сек}$. Используя приведенные цифры, будем считать, что и константа колебательной релаксации молекулярных ионов неона и аргона при комнатной температуре по порядку величины равна $10^{-17}\text{ см}^3/\text{сек}$. Тогда получим, что при комнатной температуре газа колебательная релаксация успевает протекать за время рекомбинации, если степень ионизации плазмы менее 10^{-10} (коэффициент диссоциативной рекомбинации порядка $10^{-7}\text{ см}^3/\text{сек}$). В условиях эксперимента степень ионизации распадающейся плазмы выше. Поэтому при комнатной температуре газа мы имеем дело с колебательно-возбужденными молекулярными ионами, колебательная температура которых выше температуры газа. С увеличением температуры газа константа колебательной релаксации молекулярных ионов резко возрастает, так что колебательная температура молекулярных ионов в процессе рекомбинации делается сравнимой с температурой газа.

Таким образом, коэффициент диссоциативной рекомбинации при постоянной температуре электронов зависит от колебательной температуры молекулярных ионов и тем выше, чем выше колебательное возбуждение молекулярных ионов. При комнатной и более низких температурах газа в условиях проводимых экспериментов колебательная температура за времена рекомбинации не успевает релаксировать к температуре газа, так что величина измеряемого коэффициента диссоциативной рекомбинации наряду с температурой электронов зависит от способа создания плазмы. При высоких температурах газа и малой степени ионизации плазмы колебательная температура молекулярных ионов делается сравнимой с температурой газа. В этом случае измеряемый коэффициент диссоциативной рекомбинации зависит только от температуры электронов и газа.

§ 8.5. СОСТОЯНИЯ АТОМОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДИССОЦИАТИВНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

Представляет практический интерес, в каких состояниях образуются возбужденные атомы при диссоциативной рекомбинации молекулярного иона и электрона. Как правило, потенциал

ионизации молекулы, соответствующей рекомбинирующему иону, значительно превышает энергию диссоциации молекулярного иона. Поэтому один из атомов, образующихся при рекомбинации электрона и молекулярного иона, находится в возбужденном состоянии. Лишь в случае диссоциативной рекомбинации ионов NO^+ , N_2^+ , CO^+ , O_2^+ , энергия диссоциации которых относительно велика и составляет соответственно 10,9; 8,7; 8,3 и 6,7 эв, более предпочтительно образование атомов в основном состоянии.

Существует ограниченное число экспериментальных исследований, связанных с выяснением состояний продуктов диссоциативной рекомбинации. В экспериментах такого рода используются спектроскопические методы. Так, в работе [94] при одновременной регистрации излучения атомов и плотности электронов в распадающейся плазме неона было обнаружено два канала рекомбинации. Один из них связан с рекомбинацией атомарного иона неона и приводит к заселению d -уровней возбужденного атома неона. Другой канал связан с диссоциативной рекомбинацией молекулярного иона неона. В результате диссоциативной рекомбинации молекулярного иона неона образуются возбужденные атомы неона в $2p$ - и $3p$ -состояниях (систематика уровней по Пашену). Подобные исследования спектра атома неона, образующегося при диссоциативной рекомбинации, выполнено в работах [24, 96, 129]. Так, в работе Фромхольда и Бионди [129] были идентифицированы 22 спектральные линии, отвечающие переходу из состояний группы $2p$ в состояния группы $1s$. Положение уровней энергии молекулярного иона неона Ne_2^+ , восстановленных на основе этих измерений, представлено в табл. 8.3.

Спектроскопическое исследование распадающейся аргоновой плазмы [129, 130] свидетельствует о том, что диссоциативная рекомбинация молекулярных ионов аргона и электронов приводит к заселению только $2p$ - и $3p$ -уровней атома аргона. Так, в результате диссоциативной рекомбинации молекулярных ионов неона и электронов в основном образуются атомы с электронной оболочкой ($2p^53p$), в меньшей степени образуются атомы с электронной оболочкой ($2p^54p$). Подобным образом диссоциативная рекомбинация молекулярных ионов аргона и электронов приводит в основном к образованию атомов с электронной оболочкой ($3p^54p$). В гораздо меньшей степени при этом образуются возбужденные атомы аргона, обладающие электронной оболочкой ($3p^55p$).

Было проведено экспериментальное исследование [56] диссоциативной рекомбинации электрона и молекулярного иона кислорода O_2^+ при комнатной температуре, в котором выявлялось конечное состояние образующегося атома кислорода (табл. 8.4). Измеренное значение коэффициента рекомбинации в единицах 10^{-7} см³/сек оказалось равным 2,1, причем константа образова-

Таблица 8.3

Уровни энергии молекулярного иона неона, восстановленные из анализа формы линии излучения продуктов диссоциативной рекомбинации [129]

Переход	Длина волны, Å	Энергия уровня 2 <i>p</i> , эВ	Энергия уровней молекулярного иона, эВ						
			21,2	—	—	20,7	(20,4)	20,2	20,1
2 <i>p</i> ₁ —1 <i>s</i> ₂	5852	18,92	21,2	—	—	20,7	(20,4)	20,2	20,1
2 <i>p</i> ₁ —1 <i>s</i> ₄	5400	—	(21,2)	(21,1)	—	(20,8)	(20,4)	—	20,1
2 <i>p</i> ₂ —1 <i>s</i> ₂	6598	18,69	21,1	—	21,0	20,7	—	20,3	20,0
2 <i>p</i> ₂ —1 <i>s</i> ₃	6163	—	21,2	—	—	—	—	20,3	—
2 <i>p</i> ₂ —1 <i>s</i> ₄	6029	—	21,2	—	—	20,7	20,4	20,2	20,0

Продолжение табл. 8.3

Переход	Длина волны, Å	Энергия уровня 2 <i>p</i> , эВ	Энергия уровней молекулярного иона, эВ						
			19,8	(19,7)	19,4	—	19,1	—	—
2 <i>p</i> ₁ —1 <i>s</i> ₂	5852	18,92	19,8	(19,7)	19,4	—	19,1	—	—
2 <i>p</i> ₁ —1 <i>s</i> ₄	5400	—	(20,0)	(19,0)	(19,3)	—	(19,2)	—	—
2 <i>p</i> ₂ —1 <i>s</i> ₂	6598	18,69	—	19,7	19,5	19,3	19,2	—	19,0
2 <i>p</i> ₂ —1 <i>s</i> ₃	6163	—	—	19,7	19,5	—	—	—	—
2 <i>p</i> ₂ —1 <i>s</i> ₄	6029	—	—	—	19,5	—	19,2	19,1	19,0

Примечания. 1. Положение уровня молекулярного иона восстанавливалось по длине волны перехода с учетом доплеровского уширения линии, по которому определялась скорость продуктов разлета.

2. Значения, указанные в скобках, получены с низкой точностью [129].

Таблица 8.4

Относительная вероятность образования атомов кислорода при диссоциативной рекомбинации O_2^+ и электрона

Состояние атома кислорода	³ <i>P</i>	¹ <i>D</i>	¹ <i>S</i>
Вероятность образования атома в данном состоянии	0,5 [56]	0,45 [56] 0,1 [131]	0,05 [56]

ния атома кислорода в состоянии ³*P* в этих единицах составляет 2,1, в состоянии ¹*D* — 1,9, в состоянии ¹*S* — 0,21. Эти измерения свидетельствуют о том, что в результате диссоциативной рекомбинации молекулярного иона кислорода и электрона один атом кислорода образуется в основном состоянии, а другой — в возбужденном, преимущественно в ¹*D*-состоянии.

Образование при диссоциативной рекомбинации атомов в возбужденных состояниях может быть использовано для создания инверсной заселенности уровней в лазере [132, 133]. Существенно, что рекомбинация приводит к образованию быстрых воз-

бужденных атомов. Поэтому в качестве нижнего лазерного уровня может быть выбрано основное состояние атома, что позволяет построить на диссоциативной рекомбинации ультрафиолетовый лазер. Возможность создать инверсную заселенность уровней в газе за счет диссоциативной рекомбинации была доказана экспериментально [134].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bates D. R. Phys. Rev., 1950, v. 77, p. 718; 1950, v. 78, p. 492; 1951, v. 82, p. 103.
2. Бейтс Д., Далгарно А. В сб.: Атомные и молекулярные процессы. Под ред. Д. Бейтса. Пер. с англ. М., «Мир», 1964.
3. Massey H. S. W., Bates D. R. Rept. Progr. Phys., 1942, v. 9, p. 62.
4. Millican R. S. Phys. Rev., 1964, v. 136, p. A962.
5. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968.
6. Biondi M. A. Canad. J. Phys., 1969, v. 47, p. 1711.
7. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. Газовые лазеры. М., Атомиздат, 1971.
8. Биберман Л. М., Мнацаканян А. Х., Якубов И. Т. «Успехи физ. наук», 1970, т. 102, с. 431.
9. Megill L. R. e. a. J. Geophys. Res., 1971, v. 76, p. 4586.
10. Елецкий А. В., Смирнов Б. М. В сб.: Низкотемпературная плазма. Под ред. Л. С. Полака. М., «Наука», 1973.
11. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
12. Persson K. B., Brown S. C. Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 729.
13. Stevfelt J. Proc. of 9-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Bucharest, 1969.
14. Biondi M. A., Brown S. C. Phys. Rev., 1949, v. 75, p. 1700.
15. Johnson R. A., McClure B. T., Holt R. B. Phys. Rev., 1950, v. 80, p. 376.
16. Oskam H. J. Philips Res. Rept, 1958, v. 13, p. 401.
17. Chen C. L., Leily C. C., Goldstein L. Phys. Rev., 1961, v. 121, p. 1391.
18. Gray E. P., Kerr D. E. Bull. Amer. Phys. Soc., 1960, v. 5, p. 372.
19. Oskam H. J., Mittelstadt V. R. Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 1445.
20. Deloche R., Confalon A., Cheret M. Compt. rend. Acad. sci., 1968, v. 267, p. 934.
21. Berlande J. e. a. Phys. Rev., 1970, v. 1A, p. 887.
22. Biondi M. A., Brown S. C. Phys. Rev., 1949, v. 76, p. 1697.
23. Holt R. B. e. a. Phys. Rev., 1950, v. 77, p. 239.
24. Connor T. R., Biondi M. A. Phys. Rev., 1965, v. A140, p. 778.
25. Frommhold L., Biondi M. A., Mehr F. J. Phys. Rev., 1968, v. 165, p. 44.
26. Hess W. Z. Naturforsch., 1965, Bd. 20a, S. 451.
27. Kasner W. H. Phys. Rev., 1968, v. 167, p. 148.
28. Philbrick J., Mehr F. J., Biondi M. A. Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 270.
29. Cunningham A. J., Hobson R. M. Phys. Rev., 1969, v. 185, p. 98.
30. Gray E. P., Kerr D. E. Ann. Phys., 1962, v. 17, p. 276.
31. Biondi M. A. Phys. Rev., 1963, v. 129, p. 1181.
32. Mehr F. J., Biondi M. A. Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, v. 13, p. 199.
33. Sexton M. C., Mulcahy M. J., Lennon J. J. Proc. of 4-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases Upsala, 1959.
34. Takeda S. J. Phys. Soc. Japan, 1958, v. 13, p. 112.
35. Mehr F. J., Biondi M. A. Phys. Rev., 1968, v. 176, p. 322.
36. Redfield A., Holt R. B. Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 874.
37. Biondi M. A. Phys. Rev., 1951, v. 83, p. 1078.
38. Mentzoni M. H. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 57.
39. Lukač P. Proc. of 9-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Bucharest, 1969, p. 3.

40. Smith D. e. a. J. Phys., 1970, v. B3, p. 34.
41. Попов Н. А., Афанасьева Е. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1959, т. 29, с. 846.
42. Richardson J. M. Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 318; 1952, v. 88, p. 895.
43. Sexton M. C., Craggs J. D. J. Electr. and Contr., 1958, v. 4, p. 493.
44. Lennon J. J., Sexton M. C. J. Electr. and Contr., 1959, v. 7, p. 123.
45. Chantry R. J. In: Atomic Collision processes. Amsterdam, 1964, p. 565.
46. Gerardo J. B., Gusinov M. A. Phys. Rev., 1971, v. 3A, p. 255.
47. Lukač P., Trnovce I., Mikuš O. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Belgrade, 1973, p. 893.
48. Biondi M. A. Phys. Rev., 1953, v. 90, p. 730.
49. Kretschmer C. B., Petersen H. L. J. Appl. Phys., 1953, v. 34, p. 3209.
50. Dandurand P., Holt R. B. Phys. Rev., 1951, v. 82, p. 278.
51. Harris L. P. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 1543.
52. Hammer J. M., Thomas J. J., Aubrey B. B. Bull. Amer. Phys. Soc., 1964, v. 9, p. 184.
53. Bergman R. S., Chanin L. M. Proc. of 10-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases Oxford, 1971, p. 6.
54. Mentzoni M. H. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 57.
55. Smith D., Goodall C. V. Plan. Space Sci., 1968, v. 16, p. 1177.
56. Zipf E. C. Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, v. 15, p. 418.
57. Mehr F. J., Biondi M. A. Phys. Rev., 1969, v. 181, p. 264.
58. Gunton R. C. Bull. Amer. Phys. Soc., 1967, v. 12, p. 218.
59. Hirsch M. e. a. Bull. Amer. Phys. Soc., 1966, v. 11, p. 495.
60. Kasner W. H., Biondi M. A. Phys. Rev., 1968, v. 174, p. 139.
61. Анисимов А. И., Виноградов Н. И., Голант В. Е. «Ж. техн. физ.», 1963, т. 33, с. 1141.
62. Hasted J. B., Mahdavi M. R., Awad G. L. Proc. of 7-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom Collis. Amsterdam, 1971, p. 999.
63. Holt E. H. Bull. Amer. Phys. Soc., 1959, v. 4, p. 112.
64. Faire A. C., Champion K. S. W. Phys. Rev., 1959, v. 113, p. 1.
65. Kasner W. H., Rogers W. A., Biondi M. A. Phys. Rev. Lett., 1961, v. 7, p. 321.
66. Gibbons J. J. Abstr. of DASA Reaction Rate Conf., Bould. Colorado, 1961.
67. Kasner W. H. Phys. Rev., 1967, v. 164, p. 194.
68. Hackam R. Plan. Space Sci., 1965, v. 13, p. 667.
69. Young R. C., Shaw T. M. Phys. Rev., 1965, v. 140, p. 44.
70. Yung R. A., St. John G. Phys. Rev., 1966, v. 152, p. 25.
71. Weller C. S., Biondi M. A. Phys. Rev., 1968, v. 172, p. 198.
72. Gunton R. C. Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, v. 15, p. 418.
73. Kunkel W. B., Gardner A. L. J. Chem. Phys., 1962, v. 37, p. 1785.
74. Mentzoni M. H., Donohoe J. Phys. Lett., 1968, v. 26A, p. 330.
75. Weller C. S., Biondi M. A. Phys. Rev. Lett., 1967, v. 19, p. 59.
76. Mentzoni M. H. J. Geophys. Res., 1963, v. 68, p. 4181.
77. Kasner W. H., Biondi M. A. Phys. Rev., 1965, v. 137A, p. 137.
78. Biondi M. A., Brown S. C. Phys. Rev., 1949, v. 76, p. 1697.
79. Фуголь И. Я. «Успехи физ. наук», 1969, т. 97, с. 429.
80. Bates D. R., Khare S. P. Phys. Rev., 1965, v. 85, p. 231.
81. Питаевский Л. П. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1962, т. 42, с. 1326.
82. Deloche R. Compt. rend. Acad. sci., 1968, v. 266B, p. 664.
83. Gusinov M. A., Gerber R. A., Gerardo J. B. Phys. Rev. Lett., 1970, v. 25, p. 1248.
84. Patterson P. L. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3625.
85. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М., Физматгиз, 1958.
86. Wilson D. E., Armstrong D. A. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, p. 444.
87. Saner M. C., Mulac W. A. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 1982.
88. Plumb I. C., Smith D., Adams N. G. J. Phys., 1972, v. B4, p. 1762.
89. Keller G. E., Beyer R. A. J. Geophys. Res., 1971, v. 76, p. 289.
90. Biondi M. A. Rev. Sci. Instr., 1951, v. 22, p. 500.
91. Collins C. B., Hurt W. B. Phys. Rev., 1969, v. 177, p. 257.

92. Давыдов Б. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1936, т. 6, с. 463.
93. Margenau H. Phys. Rev., 1946, v. 69, p. 508.
94. Sauter G. F., Gerber R. A., Oskam H. J. Physica, 1966, v. 32, p. 1921.
95. Born G. K. Phys. Rev., 1968, v. 169, p. 155.
96. Veatch G. E., Oskam H. J. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 1422.
97. Collins C. B., Hicks H. S., Wells W. E. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 797.
98. Cunningham A. J., Hobson R. M. J. Phys. 1972, v. B4, p. 1773.
99. Fox J. N., Hobson R. M. Phys. Rev. Lett., 1966, v. 17, p. 161.
100. Fox J. N., McLaren T. I., Hobson R. M. Phys. Fluids, 1966, v. 9, p. 2345.
101. McLaren T. I., Hobson R. M. Phys. Fluids, 1968, v. 11, p. 2162.
102. Lin S. C., Neal R. A., Fyfe N. I. Phys. Fluids, 1962, v. 5, p. 1633.
103. Lin S. C., Teare J. D. Phys. Fluids, 1963, v. 6, p. 355.
104. Stein R. P. e. a. Phys. Fluids, 1964, v. 7, p. 1641.
105. Dunn M. G., Lordi J. A. AIAA J., 1970, v. 8, p. 339.
106. Dunn M. G., Lordi J. A. AIAA J., 1970, v. 8, p. 614.
107. Wilson L. N., Evans E. W. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 859.
108. Hagen G. Proc. of 5-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Leningrad, «Nauka», 1967, p. 165.
109. Neynaber R. H. Advances At. Mol. Phys., 1969, v. 5, p. 57.
110. Theard L. P. Proc. of 6-th Internat. Conf. Phys. Electr. Atom. Collis. Massachusetts, 1969, p. 1042.
111. Theard L. P. Bull. Amer. Phys. Soc., 1969, v. 14, p. 255.
112. Айзензон А. Е. «Ж. техн. физ.», 1971, т. 41, с. 2564.
113. Нестерко Н. А., Таран Э. Н. «Теплофизика высоких температур», 1972, т. 10, с. 961
114. Michels H. H. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Belgrade, 1973, p. 891.
115. Nygaard K. J. Phys. Lett, 1966, v. 22, p. 56.
116. Mentzoni M. H., Donohae J. Canad. J. Phys., 1969, v. 47, p. 7789.
117. Железняк М. Б. «Теплофизика высоких температур», 1973, т. 11, с. 422.
118. Новикова К. П. Proc. of 10-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases, Oxford, 1971, p. 9.
119. Cunningham A. J., Hobson R. M. J. Phys., 1972, v. 5B, p. 2328.
120. Cunningham A. J., Hobson R. M. J. Phys., 1972, v. 5B, p. 2320.
121. Liu M. T., Biondi M. A., Johnson R. Phys. Rev., 1973, v. 7A, p. 292.
122. Lindinger W. Phys. Rev., 1973, v. 7A, p. 328.
123. Peart B., Dolder K. T. Proc. of 8-th Internat. Conf. Phys. Electr. Atom. Collis. Belgrade, 1973, p. 419.
124. Millican R. C., White D. R. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 98, 1807.
125. Woodmansee W. E., Dains J. C. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 1831.
126. Генералов Н. А. «Докл. АН СССР», 1963, т. 148, с. 373.
127. Holmes R. e. a. Proc. Phys. Soc., 1963, v. 81, p. 311.
128. Smith F. A., Tempest W. J. Acoust. Soc. Amer., 1961, v. 33, p. 1626.
129. Frommhold L., Biondi M. A. Phys. Rev., 1969, v. 185, p. 244.
130. Veatch G. E., Oskam H. J. Phys. Rev., 1970, v. 1A, p. 1498.
131. Peterson V. Z., Steiger W. R. J. Geophys. Res., 1966, v. 71, p. 2267.
132. Смирнов Б. М. «Докл. АН СССР», 1968, т. 183, с. 554.
133. Ефременкова Л. Я., Смирнов Б. М. «Докл. АН СССР», 1972, т. 203, с. 779.
134. Туницкий Л. Н., Черкасов Е. М. «Ж. теор. физ.», 1968, т. 38, с. 1200.
135. Bardsley J. N. J. Phys., 1968, v. B1, p. 349, 365.
136. Bardsley J. N. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 1359.
137. Bardsley J. N., Biondi M. A. Advances At. Mol. Phys., 1970, v. 6, p. 3.
138. O'Malley T. F. Phys. Rev., 1969, v. 185, p. 101.
139. Елецкий А. В. Диссертация. М., МФТИ, 1970.

ОБРАЗОВАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ГАЗЕ

§ 9.1. ДИССОЦИАТИВНОЕ ПРИЛИПАНИЕ ЭЛЕКТРОНА К МОЛЕКУЛЕ

Данный процесс протекает по схеме



и носит резонансный характер. Физика рассматриваемого процесса может быть понята из рис. 9.1, где представлены термы системы в начальном и конечном состояниях. Электрон при соударении с молекулой образует автоионизационное состояние отрицательного молекулярного иона. Автоионизационное состояние отрицательного иона молекулы, наряду с другими каналами распада, может развалиться на атом и отрицательный ион атома (если AB — двухатомная молекула). Действительно, согласно представленному рисунку, ядра в автоионизационном состоянии молекулярного иона расталкиваются, и если это состояние не успевает распасться на первоначальные электрон и молекулу, прежде чем достигается точка пересечения термов R_0 , то движение ядер приводит к образованию устойчивого отрицательного иона.

Сечение захвата электрона молекулой с образованием автоионизационного состояния отрицательного иона молекулы может быть найдено по формуле Брейта—Вигнера [1]

$$\sigma_{\text{захв}} = \frac{\pi \hbar^2}{m^2 v^2} \cdot \frac{\Gamma^2}{(\varepsilon - E_p)^2 + \Gamma^2/4}, \quad (9.2)$$

где v — скорость налетающего электрона; ε — его энергия; m — масса электрона; E_p — энергия возбуждения автоионизационного уровня отрицательного молекулярного иона; Γ — ширина этого уровня. Величины E_p и Γ зависят от расстояния R между ядрами, формула (9.2) описывает захват электрона в одно автоионизационное состояние отрицательного иона.

Из формулы (9.2) вытекает важное интегральное соотношение для сечения образования автоионизационного состояния:

$$\int_0^{\infty} \sigma_{\text{захв}} \varepsilon d\varepsilon = \Gamma \pi^2 \hbar^2 / m. \quad (9.3)$$

С помощью приведенного выражения для сечения образования автоионизационного состояния вычислим сечение процесса

(9.1) диссоциативного прилипания электрона к молекуле. Определим вероятность $W(R)$ того, что автоионизационное состояние, образуемое при расстоянии R между ядрами, не успевает

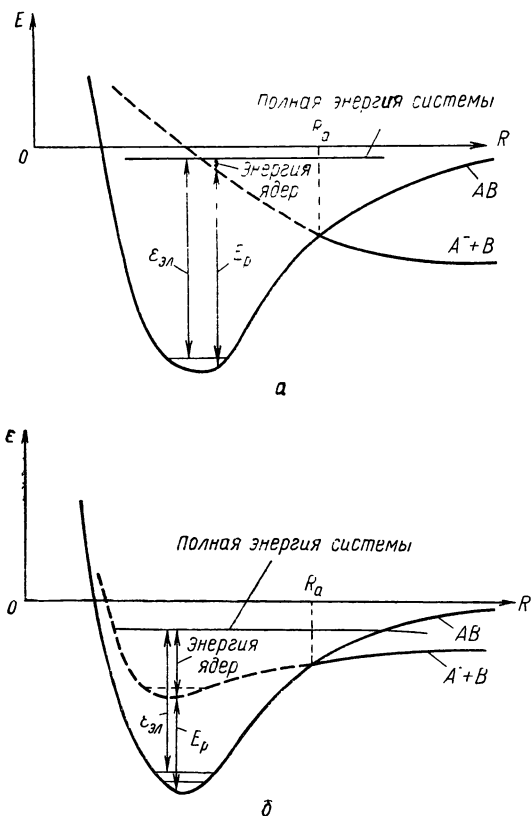


Рис. 9.1. Потенциальная кривая молекулы и отрицательного иона молекулы. В случае *а* автоионизационное состояние отрицательного иона молекулы приводит к отталкиванию частиц. В случае *б* возможно связанное автоионизационное состояние частиц A и B .

распасться на электрон и молекулу в процессе разлета ядер. Вероятность $\omega(R, t)$ того, что образуемое в начальный момент времени в точке R автоионизационное состояние AB^- не распадается к моменту t , является решением уравнения

$$\frac{d\omega}{dt} = -\frac{\Gamma}{\hbar} \omega.$$

Решая это уравнение с начальным условием $\omega(R, 0) = 1$ и описывая движение ядер на основании классических законов, получаем

$$W(R) = w(R, \infty) = \exp \left[- \int_R^{R_a} \frac{\Gamma}{\hbar} \cdot \frac{dR}{v_R} \right],$$

где R_a — точка пересечения термов; $v_R = dR/dt$ — радиальная скорость ядер.

На основе полученного выражения для вероятности разлета ядер без распада автоионизационного состояния и с помощью формулы (9.2) для сечения образования автоионизационного состояния находим для сечения диссоциативного прилипания электрона к молекуле:

$$\sigma_{\text{прил}} = \frac{\pi \hbar^2}{m^2 v^2} \int \frac{\Gamma^2}{(\varepsilon - E_p)^2 + \Gamma^2/4} |\psi(R)|^2 dR \exp \left[- \int_R^{R_a} \frac{\Gamma}{\hbar} \cdot \frac{dR}{v_R} \right]. \quad (9.4)$$

Здесь $\psi(R)$ — волновая функция ядер и, следовательно, $|\psi(R)|^2 dR$ — вероятность того, что расстояние между ядрами в молекуле сосредоточено в интервале от R до $R+dR$. Формула (9.4) с учетом соотношения (9.3) приводит к следующему интегральному соотношению для сечения диссоциативного прилипания электрона к молекуле:

$$\int_0^\infty \sigma_{\text{прил}} \varepsilon d\varepsilon = \pi^2 \hbar^2 / m < \Gamma(R) \exp \left(- \int_R^{R_a} \Gamma dR / \hbar v_R \right) >, \quad (9.5)$$

где угловые скобки означают усреднение по ядерной волновой функции.

Формулу (9.4) перепишем для случая, когда энергия налетающего электрона ε находится в области оптимальных энергий, так что точка R_0 , определяемая соотношением $E_p(R_0) = \varepsilon$, расположена в области классического движения ядер в молекуле. Тогда волновая функция ядер в молекуле мало изменяется при смещении расстояния между ядрами на величину, при которой изменение резонансной энергии E_p значительно превышает ширину автоионизационного уровня Γ . Выполняя интегрирование по dR в формуле (9.4) с учетом этого обстоятельства, получаем

$$\sigma_{\text{прил}}(\varepsilon) = \frac{\pi^2 \hbar^2 \Gamma(R_0)}{m \varepsilon} \cdot \frac{|\psi(R_0)|^2}{dE_p/dR|_{R_0}} \exp \left(- \int_{R_0}^{R_a} \frac{\Gamma}{\hbar} \cdot \frac{dR}{v_R} \right), \quad (9.6)$$

где R_0 определяется соотношением $E_p(R_0) = \varepsilon$.

Рассмотрим диссоциативное прилипание электрона к молекуле в случае расположения термов, представленного на рис. 9.1, б, когда терм автоионизационного состояния отрицательного иона имеет вид ямы. При этом диссоциативное при-

липание электрона к молекуле возможно лишь тогда, когда энергия электрона значительно превышает резонансную энергию. Поскольку захват происходит вдали от резонанса, то сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле намного меньше максимальных сечений возбуждения колебательных уровней молекулы.

Воспользуемся в рассматриваемом случае формулой (9.4) для сечения диссоциативного прилипания. Считая, что амплитуда колебания ядер мала по сравнению с характерной величиной, при смещении на которую расстояний между ядрами заметно изменяются значения величин $\Gamma(R)$, $E_p(R)$, получим после интегрирования выражения (9.4) по dR :

$$\sigma_{\text{прил}} = \frac{\pi \hbar^2}{2m\varepsilon} \cdot \frac{\Gamma^2(R_0)}{[\varepsilon - E_p(R_0)]^2} \exp \left[- \int_{R_0}^{R_a} \frac{\Gamma(R) dR}{\hbar \sqrt{2(\varepsilon - E_p(R))/\mu}} \right]. \quad (9.7)$$

Здесь μ — приведенная масса ядер; R_0 — равновесное расстояние между ядрами в молекуле. При выводе этой формулы мы считали, что ширина автоионизационного уровня $\Gamma(R_0)$ и энергия нулевых колебаний в молекуле $\hbar\omega$ малы по сравнению с энергией ядер, которую они приобретают в результате прилипания электрона к молекуле при равновесном расстоянии между ядрами.

Из формулы (9.5) следует, что константа диссоциативного прилипания $\nu\sigma_{\text{прил}}$, усредненная по максвелловскому распределению электронов в пространстве скоростей, равна

$$k_{\text{прил}} = \hbar^2 (2\pi/mT)^{3/2} \langle \Gamma(R) \exp \left(-E_p/T - \int_R^{R_a} \Gamma dR/\hbar v_R \right) \rangle, \quad (9.8)$$

где $E_p(R)$ — энергия возбуждения автоионизационного уровня. Усреднение проведено по расстоянию между ядрами. Анализ экспериментальных данных по измерению константы прилипания электрона к молекулам иода [132—134], озона [135] и другим с использованием этой формулы позволяет получить представление о ходе терма автоионизационного состояния и ширине его уровня.

Мы представили здесь вариант теории диссоциативной рекомбинации, когда ширина автоионизационного уровня мала и ядра можно рассматривать как классические частицы. В таком представлении теория диссоциативной рекомбинации носит наглядный характер и полученные результаты непосредственно вытекают из физической картины процесса. Более общая теория процесса диссоциативной рекомбинации была разработана О'Маллеем [2, 3].

Рассмотрим изотопный эффект, проявляющийся при диссоциативном прилипании электрона. При замене ядра его изотопом характер электронного взаимодействия электрона с моле-

кулой не изменяется. Сечения диссоциативного прилипания электрона к молекулам с разным изотопным составом различаются вследствие разной приведенной массы ядер и связанного с этим времени разлета ядер. Особенно сильно проявляется указанный эффект для молекул, содержащих водород, в которых протоны можно заменить дейтонами [4—6, 126—131]. Например, в случае диссоциативного прилипания электрона к молекуле водорода [5, 126] максимальное сечение прилипания зависит от изотопного состава молекул H_2 , HD, D_2 . Максимальные сечения, приведенные в [5], равны $1,6 \cdot 10^{-21}$, $2,1 \cdot 10^{-22}$ и $8 \cdot 10^{-24} \text{ см}^2$ для молекул H_2 , HD и D_2 соответственно, причем максимум сечения достигался недалеко от порога процесса. Применяя для этого случая формулу (9.7), получим для величины

$$\int_{R_0}^{R_a} \frac{\Gamma(R) dR}{\sqrt{2(\varepsilon - E_p)}/\mu} \quad (\mu - \text{приведенная масса протонов) \text{ зна-}}$$

чения 13,1; 12,8 и 12,6, если использовать отношения сечений $\sigma(H_2)/\sigma(HD)$, $\sigma(H_2)/\sigma(D_2)$ и $\sigma(HD)/\sigma(D_2)$ соответственно. Это дает для сечения захвата электрона на автоионизационный уровень отрицательного иона молекулы величину $\sigma_{\text{захв}} \approx 6 \text{ \AA}^2$, а ширина автоионизационного уровня оказывается порядка 2 эв. Эта величина сравнима со значениями ширины автоионизационного состояния $H_2^- (^2\Sigma)$, восстановленными [7, 8] из результатов по рассеянию такого электрона на молекуле водорода, хотя в данном случае мы находимся за границей применимости представленной теории.

Другой экспериментально исследованный случай прилипания электрона к молекулам, в котором специально исследовался изотопный эффект, относится к молекулам, состоящим из атома водорода и атомов галогенов. Полученные результаты [6], а также параметры, найденные из обработки этих данных, приведены в табл. 9.1. В скобках указаны данные И. С. Бучельниковой [4].

Величина $\int_{R_0}^{R_a} \Gamma dR/\hbar v_R$ в табл. 9.1 была найдена (как и

ранее) из отношения максимальных сечений прилипания электрона к молекуле для разных изотопов ядер атома водорода — протонов и дейтонов. Это давало возможность восстановить сечение захвата электрона σ_0 , ибо максимальное сечение прилипания электрона к молекуле равно $\sigma_{\text{макс}} = \sigma_0 \exp\left(-\int_{R_0}^{R_a} \Gamma dR/\hbar v_R\right)$.

Величина Γ_1 в табл. 9.1 была определена следующим образом [6]. Полагалось, что ширина автоионизационного уровня Γ не зависит от расстояния между ядрами, а потенциальная кривая для состояния отрицательного иона молекулы задавалась

Таблица 9.1

Параметры для сечения диссоциативного прилипания электрона к молекулам

Молекула	Экспериментальные результаты			
	Потенциал появления отрицательных ионов, эв	Энергия электронов, соответствующая максимуму сечения, эв	Максимальное сечение прилипания электрона, Å ²	$\int \sigma_{\text{прил}} d\varepsilon$, Å ² ·эв
HCl	0,64	0,78 (0,6)	0,15—0,2 (0,04)	0,074—0,079 (0,015—0,028)
DCl	0,61	0,75	0,12	0,06
HBr	0,11	0,28 (0,5)	4,0 (0,58)	1,24 (0,27)
DBr	0,11	0,28	2,2	0,69
HI	0	0	230	3,7
DI	0	0	140	2,6

Продолжение табл. 9.1

Молекула	Экспериментальные результаты	Параметры из обработки экспериментальных данных		
	$\int \frac{\Gamma dR}{\hbar v_R}$	Γ_1 , эв	σ_0 , Å ²	Γ_2 , эв
HCl	0,53—1,23	0,2	0,26—0,68	0,8—1,0
DCl	—	—	—	—
HBr	1,44	0,3	17	0,62
DBr	—	—	—	—
HI	1,2	—	760	0,03
DI	—	—	—	—

в виде $V(R) = A + B/R^2$. Одно из соотношений для параметров такого потенциала было найдено из условия, что при равновесном расстоянии между ядрами в молекуле энергия возбуждения отрицательного иона молекулы совпадает с энергией электрона, при которой наблюдается максимум в сечении прилипания электрона к молекуле. Для нахождения другого параметра было использовано значение энергии диссоциации D молекулы и энергии сродства электрона к атому ε_A .

Значение Γ_2 в табл. 9.1 было получено из соотношения $\Gamma_2 = 2 \int \sigma_{\text{прил}} d\varepsilon / \sigma_{\text{макс}}$. Это соотношение дает ширину автоионизационного уровня при равновесном расстоянии между ядрами в молекуле, причем оно является точным, если ширина автоионизационного уровня мала по сравнению с энергией возбуждения уровня, и оба эти параметра мало изменяются при смещении расстояния между ядрами на величину порядка амплитуды колебания ядер в молекуле. Значение Γ_2 в табл. 9.1, разумеется,

больше средней ширины уровня Γ_1 , восстановленной из значения $\int_{R_0}^{R_a} GdR / \hbar v_R$, ибо с увеличением расстояния между ядрами ширина автоионизационного уровня уменьшается.

Подобные экспериментальные исследования изотопного эффекта при диссоциативном прилипании электрона к водородсодержащим молекулам были выполнены в работе [127] для молекулы воды, в работе [128] для CH_4 , в работах [129, 130] для NH_3 и в работе [131] для H_2S . Обработка экспериментальных результатов позволяет получить информацию, подобную представленной в табл. 9.1. Так, для прилипания электрона к молекуле сероводорода [131] с образованием атома водорода и отрицательного иона из обработки экспериментальных данных следует, что максимальное сечение захвата электрона молекулой сероводорода равно 60 \AA^2 , величина $\int GdR / \hbar v_R$, входящая в формулу (9.7), равна 8,5; ширина автоионизационного уровня H_2S^- при равновесном расстоянии между ядрами 2,8 эв. Как и в случае прилипания к молекуле водорода, в данном случае мы выходим за границы применимости теории, которая используется при обработке эксперимента.

Представляет интерес зависимость сечения диссоциативного прилипания от температуры газа. Эта зависимость исследовалась экспериментально в работах [9, 10, 12] для диссоциативного прилипания электрона к молекуле CO_2 , в работах [11, 12] для прилипания электрона к молекуле кислорода, в работе [13] для прилипания электрона к молекуле водорода. На рис. 9.2 дана зависимость сечения диссоциативного прилипания электрона к молекуле кислорода [11] от энергии электрона при разных температурах газа, а на рис. 9.3 — потенциал появления отрицательного иона кислорода и энергия электрона, при которой наблюдается максимальное сечение прилипания [12].

Поскольку диссоциативное прилипание электрона к молекуле протекает почти без изменения момента вращения ядер, то влияние температуры газа на коэффициент диссоциативного прилипания электронов к молекулам газа связано с наличием в газе колебательно-возбужденных молекул. Зависимость сечения при-

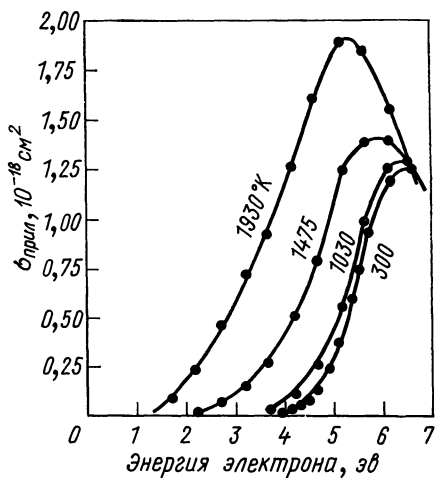


Рис. 9.2. Сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле кислорода как функция энергии налетающего электрона при разных температурах газа [11].

липания от температуры газа проявляется при температурах, когда заметная часть молекул находится в колебательно-возбужденных состояниях. Это можно видеть из рис. 9.2, 9.3, анализируя данные по сечениям диссоциативного прилипания электрона к молекуле кислорода (энергия возбуждения колебательных уровней молекулы кислорода составляет 0,1 эв). Поэтому Спенсе и Шульц [13], измеряя сечение диссоциативного

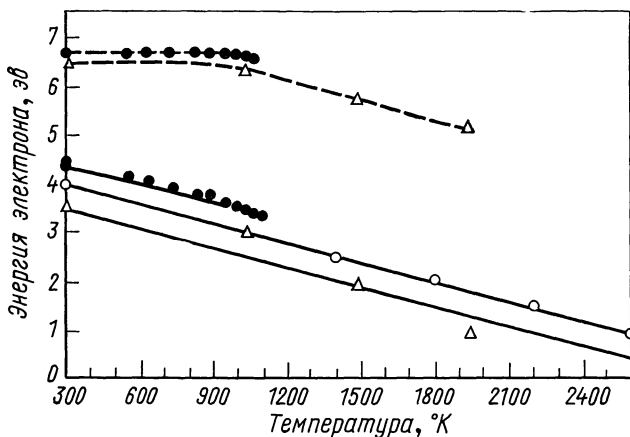


Рис. 9.3. Зависимость потенциала появления O^- при диссоциативном прилипании электронов к молекуле кислорода (нижние кривые) и энергии электрона, при которой наблюдается максимум сечения прилипания (верхние кривые), от температуры газа.

эксперимент Δ — [11], \square — [12]; расчет. O — [3].

прилипания электрона к молекуле водорода в области температур 300—1300° K, не обнаружили зависимости максимального сечения прилипания электрона от температуры газа (энергия возбуждения колебательного уровня молекулы водорода равна 0,52 эв). Что касается потенциала появления отрицательных ионов при соударении электрона с молекулой, то его величина зависит от чувствительности прибора и представляет собой энергию электрона, при которой сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле превышает некоторую малую величину. Поэтому при высокой чувствительности прибора зависимость порога появления атомных отрицательных ионов от температуры может наблюдаться при малых температурах газа (см. рис. 9.3).

§ 9.2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ ДИССОЦИАТИВНОГО ПРИЛИПАНИЯ ЭЛЕКТРОНА К МОЛЕКУЛЕ ПО ЭНЕРГИЯМ И УГЛАМ РАЗЛЕТА

Определим распределение по энергии для отрицательных ионов, освобождающихся в результате диссоциативного прилипания электрона к молекуле. Это позволяет определить поло-

жение порога для процесса (9.1), измерение которого дает возможность найти энергию связи электрона в отрицательном ионе [14—16]. Пусть ε — энергия налетающего электрона; ε_A — энергия сродства электрона к атому A ; D — энергия диссоциации молекулы AB . Тогда в результате рассматриваемого процесса ядра в системе центра инерций приобретают энергию, равную $E_0 = \varepsilon - D + \varepsilon_A$. На долю отрицательного иона приходится энергия, равная $\varepsilon_0 = \frac{m_B}{m_B + m_i} (\varepsilon - D + \varepsilon_A)$, где m_i — масса отрицательного иона; m_B — масса частицы B . Таким образом, в системе центра инерций ядер в результате данного процесса отрицательный ион приобретает скорость

$$v_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m_i}} = \sqrt{\frac{2m_B}{m_i(m_B + m_i)} (\varepsilon - D + \varepsilon_A)} .$$

Если пренебречь тепловым движением молекул, то все отрицательные ионы, освободившиеся в результате рассматриваемого процесса, будут разлетаться изотропно со скоростью v_0 . Примем в расчет тепловое движение молекул. Заметим, что импульс налетающего электрона намного меньше характерного импульса молекулы, связанного с тепловым движением, так что влиянием импульса электрона на движение системы можно пренебречь. Будем считать, что тепловая скорость молекулы значительно меньше величины v_0 . Тогда скорость вылетающего отрицательного иона равна $v = \sqrt{(v_0 - u_x)^2 + u_p^2} \approx v_0 - u_x$, где u — скорость молекулы до столкновения, так что u_x — ее проекция на направление вылета электрона в системе центра инерций ядер; u_p — проекция скорости иона на перпендикулярное к v_0 направление. Отсюда следует, что $u_x = v_0 - v$.

Используем максвелловскую функцию распределения молекул по компонентам скорости в заданном направлении $f(u_x) du_x = \sqrt{M/2\pi T} \exp(-Mu_x^2/2T) du_x$, где M — масса молекулы; $M = m_B + m_i$. Это дает для функции распределения освобождающихся отрицательных ионов по энергиям отрицательного иона $E = m_i v_i^2/2 \approx E_0$ [16]

$$f(E) dE = \frac{1}{\sqrt{4\pi E_0 T} (m_i/M)} \exp \left\{ - \left[- \frac{M}{m_i} \cdot \frac{(\sqrt{E} - \sqrt{E_0})}{T} \right] \right\} . \quad (9.9)$$

Как вытекает из полученного результата, ширина функции распределения имеет порядок $\sqrt{E_0 T}$, т. е. значительно больше характерных тепловых энергий. Это отражается на способе обработки результатов экспериментов [14—16], в которых по порогу процесса (9.1) восстанавливалась энергия сродства атома к электрону $\varepsilon_A = D - V_A^-$. Здесь V_A^- — минимальная энергия электрона, при которой протекает процесс ассоциативного при-

липания электрона к молекуле. При этой энергии электрона скорость образующегося иона равна нулю.

В силу резонансного характера данного процесса уже вдали от порога сечение процесса практически равно нулю. Поэтому измерения выполнялись вдали от порога и обработка результатов эксперимента проводилась следующим образом. Методом задерживающего потенциала при каждой энергии налетающего электрона определялась энергия отрицательного иона. Далее полученная кривая аппроксимировалась в область меньших энергий электрона, что давало возможность восстановить пороговую энергию электрона, при которой энергия освобождающегося отрицательного иона равна нулю. Пороговая энергия налетающего электрона V_A^- на основании формулы (9.9) позволяет восстановить энергию сродства электрона к атому.

Пренебрежение распределением освободившихся ионов по энергиям в описанном способе нахождения энергии сродства атома к электрону приводит к погрешности порядка $1/\sqrt{E_0 T}$. Обычно эта погрешность для определяемой энергии связи электрона к атому составляет десятые доли электронвольта. Поскольку величина задерживающего потенциала, при котором большая часть ионов не пропускается внешним полем, превышает среднюю энергию образующихся ионов, то описанный способ обработки результатов эксперимента приводит к завышенным значениям энергии сродства электрона к атому. Например, для энергии связи электрона в отрицательном ионе кислорода описанный способ обработки результатов эксперимента привел к значению $\epsilon_A^- \approx 2 \text{ эв}$ (см. [14, 15]), тогда как нахождение наиболее вероятной энергии отрицательного иона при заданной энергии налетающего электрона дает [16] $\epsilon_A^- \approx 1,5 \text{ эв}$ в соответствии с данными по порогу фотораспада отрицательного иона кислорода 1,46 эв [17, 18].

Исследование распределения по энергиям отрицательных ионов, образующихся в результате диссоциативного прилипания электрона к молекуле, позволяет установить, в каком состоянии находятся продукты реакции. Например, Чантри [19] при исследовании процесса $e + \text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{O}^-$, измеряя кинетическую энергию образующихся отрицательных ионов, восстановил пороги указанной реакции. Она может идти по двум каналам — с образованием атома углерода в основном 3P - и возбужденном 1D -состояниях. Сечение процесса с образованием возбужденного атома углерода в максимуме примерно в 20 раз меньше максимального сечения диссоциативного прилипания, при котором атом углерода находится в основном состоянии. При изучении процесса $e + \text{NO} \rightarrow \text{N} + \text{O}^-$ с регистрацией энергии отрицательного иона кислорода Чантри [19] обнаружил, что атомы азота в этом процессе образуются только в возбужденном 2D -состоянии.

При образовании автоионизационного состояния отрицательного иона молекулы должны выполняться законы сохранения

момента и четности электронов. Например, при захвате электрона молекулой кислорода в основном состоянии $O_2(^3\Sigma_g^-)$ с энергией в несколько электронвольт образуется отрицательный ион молекулы в состоянии $O_2^- (^2\Pi_u)$. Это может произойти в случае, если налетающий электрон обладает единичной проекцией момента на ось молекулы и находится в нечетном состоянии при отражении относительно плоскости симметрии (плоскости, проходящей через середину соединяющей ядра оси и делящей ее пополам). Поэтому образование автоионизационного состояния отрицательного иона молекулы возможно только при захвате электрона с нечетным моментом относительно центра молекулы и единичной проекцией на соединяющую ядра ось.

Т а б л и ц а 9.2

Параметры диссоциативного прилипания электрона к молекуле кислорода

Энергия электрона, эВ	Сечение прилипания, 10^{-2} л а_0^2			Отношение амплитуд вероятностей в случае $l\mu=31$ и 11 (l — момент электрона; μ — его проекция на ось молекулы)
	полное	через образование $O_2^- (^2\Pi_g)$	через образование $O_2^- (^2\Pi_u)$	
5,75	1,03	0,13	0,90	0,187
6,70	1,56	0,26	1,30	0,247
7,80	0,65	0,16	0,49	0,309
8,40	0,27	0,08	0,19	0,353
-				

В табл. 9.2 представлено [20] наименьшее из указанных состояний, которое вносит тем больший вклад в полное сечение процесса, чем меньше энергия захватываемого электрона. Этому состоянию отвечает единичный момент электрона, и оно приводит к соответствующему распределению образующихся отрицательных ионов по углу вылета, отсчитанному от направления первоначального пучка электронов. Предполагается, что разлет продуктов реакции происходит скорее, чем ось молекулы успевает повернуться, так что кинетическая энергия продуктов реакции значительно превышает энергию вращения ядер молекулы.

Распределение продуктов диссоциативного прилипания электрона к молекуле кислорода по углам вылета было экспериментально исследовано в работе Ван Бранта и Кифира [20]. Некоторые из результатов работы [20] представлены в табл. 9.2. Они получены на основании обработки данных по угловому распределению продуктов реакции. При составлении таблицы использованы полученные Шульцем [21] абсолютные значения сечений диссоциативного прилипания. Как видно, диссоциативное прилипание электрона в основном обусловлено образова-

нием автоионизационного состояния ${}^2\Pi_u$ отрицательного иона. Это состояние определяется главным образом захватом электрона с единичным моментом, в меньшей степени — захватом электрона, обладающего моментом $l=3$. Роль последнего процесса возрастает с увеличением энергии налетающего электрона.

Образование автоионизационного состояния отрицательного иона молекулы при столкновении электрона с молекулой играет не меньшую роль в процессе возбуждения колебательных уровней молекулы электронным ударом. Этому вопросу посвящено немалое число экспериментальных и теоретических работ. В табл. 9.3 приведены параметры нижних автоионизационных

Таблица 9.3

Нижние автоионизационные состояния отрицательных ионов молекулы, образующиеся в процессе возбуждения колебательных уровней молекул электронным ударом

Молекула	Нижнее автоионизационное состояние отрицательного иона	Энергия возбуждения автоионизационного состояния, эв	Ширина автоионизационного уровня, эв
H ₂	${}^2\Sigma_u^+$	3	2—4
N ₂	${}^2\Pi_g$	1,9	0,15
CO	${}^2\Pi$	1,5	0,4
CO ₂	${}^2\Pi_u$	3	0,2

состояний отрицательных ионов для ряда молекул [7—8], у которых отсутствуют стабильные отрицательные ионы. Приведенные значения получены из обработки экспериментальных данных по неупругому рассеянию электрона на молекуле.

Таблица 9.4

Угловое распределение отрицательных ионов при диссоциативном прилипании электрона к молекуле

Начальное состояние молекулы	Конечное состояние отрицательного иона молекулы	Четность электрона	Момент электрона	Проекция момента электрона на ось молекулы	Распределение отрицательных ионов по углу θ между осью молекулы и скоростью электрона
H ₂ (${}^1\Sigma_g^+$)	H ₂ ⁻ (${}^2\Sigma_u^+$)	-1	1	0	cos ${}^2\theta$
H ₂ (${}^1\Sigma_g^+$)	H ₂ ⁻ (${}^2\Sigma_g^+$)	+1	0	0	const
O ₂ (${}^3\Sigma_g^-$)	O ₂ ⁻ (${}^2\Pi_u$)	-1	1	1	sin ${}^2\theta$
O ₂ (${}^1\Sigma_g^+$)	O ₂ ⁻ (${}^2\Pi_u$)	-1	1	1	sin ${}^2\theta$
O ₂ ($A{}^3\Sigma_u^+$)	O ₂ ⁻ (${}^2\Pi_u$)	1	2	1	sin ² (2θ)

Механизм диссоциативного прилипания электрона к молекуле определяет распределение продуктов реакции по углу их разлета, т. е. по углу между направлением пучка электронов и направлением вылета отрицательного иона. В табл. 9.4 представлены параметры медленного электрона, который может захватываться молекулами водорода и кислорода с образованием атомных отрицательных ионов. Таблица заимствована из работы О'Маллея и Тейлора [22].

§ 9.3. ПРИЛИПАНИЕ ЭЛЕКТРОНА К СЛОЖНЫМ МОЛЕКУЛАМ

При захвате электрона сложной молекулой образуется долгоживущий комплекс (см. гл. 4). Время жизни такого автоионизационного состояния отрицательного иона порядка или больше 10^{-5} сек. Следовательно, при плотностях газа, превышающих 10^{15} см⁻³, тушащее столкновение комплекса с частицей газа успевает произойти за время жизни комплекса. Поэтому константа прилипания электрона к сложной молекуле $k_{\text{прил}}$ равна

$$k_{\text{прил}} = \zeta k_{\text{захв}}. \quad (9.10)$$

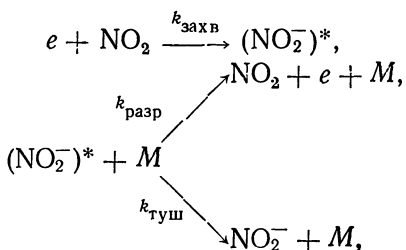
Здесь $k_{\text{захв}}$ — константа образования долгоживущего комплекса при столкновении электрона с молекулой; ζ — вероятность того, что столкновение с частицей газа приводит к образованию устойчивого отрицательного иона, а не к развалу долгоживущего комплекса на первоначальные электрон и молекулу.

Таблица 9.5
Константа прилипания электрона к молекуле NO₂ в различных газах

Газ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	N ₂
Константа прилипания, 10 ⁻¹¹ см ³ /сек	2,0	3,1	4,5	3,0	2,5	4,0*

* Такой же результат получен в работе [24].

Вероятность тушения возбуждения ζ у неустойчивого отрицательного иона зависит от сорта тушащего газа и его температуры. Так, в табл. 9.5 приведены константы прилипания электрона к молекуле NO₂ в разных газах [23]. Этот процесс идет по схеме



откуда $\zeta = k_{\text{туш}} / (k_{\text{разр}} + k_{\text{туш}})$. В условиях эксперимента (плотность газа 10^{18} см^{-3}) время соударения отрицательного иона с частицами газа (10^{-8} сек) значительно меньше времени жизни неустойчивого отрицательного иона, так что самопроизвольный распад иона отсутствует. Как видно из приведенных данных, значения величины ζ для разных тушащих частиц имеют одинаковый порядок.

Воспроизведем физическую картину прилипания электрона к сложной молекуле. Поверхность электронной энергии молекулы, как и поверхность электронной энергии отрицательного иона, составленного из этой молекулы и электрона, зависит от конфигурации ядер. При некоторой конфигурации ядер указанные поверхности пересекаются, так что имеются области конфигураций ядер, при которых отрицательный ион находится как в автоионизационном, так и в устойчивом связанном состоянии. Допустим, что электрон налетает на молекулу, когда ядра занимают конфигурацию, отвечающую автоионизационному состоянию отрицательного иона. Тогда электрон захватывается молекулой и образует автоионизационное состояние отрицательного иона. Далее, в результате движения ядер энергия, которую они приобретают за счет захвата электрона, распределяется по разным степеням свободы. Поэтому в отрицательном ионе молекулы с малой вероятностью реализуются конфигурации, при которых состояние отрицательного иона снова становится автоионизационным. Это выполняется тем лучше, чем больше энергия сродства молекулы к электрону (разность электронных энергий молекулы и молекулярного иона при равновесных конфигурациях ядер).

Представленная картина прилипания электрона к молекуле объясняет большие времена жизни неустойчивого отрицательного иона, образующегося при соударении электрона со сложной молекулой (см. гл. 4). Именно, вероятность того, что конфигурации ядер отрицательного иона соответствуют автоионизационному состоянию отрицательного иона, мала, ибо энергия сродства молекулы к электрону много больше энергии налетающего электрона. При этом величина ζ в формуле (9.10) для сложной молекулы близка к единице, так как избыток энергии у отрицательного иона в результате соударения с частицей газа отбрасывается малыми порциями и, следовательно, вероятность развала отрицательного иона на электрон и молекулу мала.

Если считать, что в области захвата электрона параметры отрицательного иона зависят от одной переменной, то сечение прилипания электрона к молекуле можно определить по формуле (9.6). Действительно, в этом случае механизм захвата тот же самый, что и в случае прилипания электрона к двухатомной молекуле. Именно, захват электрона приводит к образованию отрицательного иона молекулы, если автоионизационное состояние отрицательного иона не успевает распасться, пока движение

ядер приведет к конфигурации, отвечающей устойчивому состоянию отрицательного иона.

Формулу (9.6) для сечения прилипания электрона с энергией E к сложной молекуле представим в виде

$$\sigma_{\text{прил}} = (\pi^2 \hbar^2 / m \epsilon) f(\epsilon), \quad (9.11a)$$

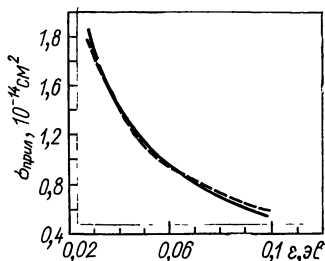
где

$$f(\epsilon) = \zeta \Gamma(\mathbf{R}_0) W(\mathbf{R}_0) \left(\frac{dE_p}{dR} \Big|_{\mathbf{R}_0} \right)^{-1} \exp \left(- \int_{R_0}^{R_a} \frac{\Gamma dR}{\hbar v_R} \right). \quad (9.11b)$$

Здесь ζ — вероятность перехода отрицательного иона в устойчивое состояние при соударении с частицей газа, причем для

Рис. 9.4. Сечение прилипания электрона к молекуле SF_6 как функция энергии электрона, эВ.

Сплошная кривая [26] восстановлена из экспериментально полученной зависимости константы прилипания электрона от отношения напряженности электрического поля к плотности буферного газа (азота, аргона); пунктирная кривая — результат расчета по формуле (9.11a) при $f=0,077$.



сложной молекулы $\zeta \approx 1$; $E_p(\mathbf{R})$ — энергия возбуждения автоионизационного уровня; конфигурация ядер \mathbf{R}_0 отвечает соотношению $E_p(\mathbf{R}_0) = \epsilon$ и $W(\mathbf{R}_0)$ — вероятность того, что такая конфигурация ядер в молекуле реализуется; R_a — конфигурация ядер, при которой терм отрицательного иона пересекается с границей непрерывного спектра. Данное выражение следует считать усредненным по всем конфигурациям ядер.

В области энергий электрона, при которых прилипание электрона происходит наиболее эффективно, функция $f(\epsilon)$ слабо зависит от энергии электрона*, а за пределами этой области она резко падает. Поэтому при энергиях электрона, при которых имеются оптимальные условия для захвата электрона молекулой, сечение прилипания электрона обратно пропорционально энергии налетающего электрона. Так, на рис. 9.4 приведено сечение диссоциативного прилипания электрона к моле-

* Заметим, что ширина автоионизационного уровня вблизи точки пересечения термина отрицательного иона с границей непрерывного спектра зависит от энергии возбуждения автоионизационного уровня согласно закону [25] $\Gamma \approx \epsilon^{l+1/2}$, где l — момент электрона, отщепляющегося при развале отрицательного иона. Это справедливо при выполнении соотношения $a \sqrt{m \epsilon} \ll \hbar$, где a — характерный размер молекулы, за которым ее взаимодействием с электроном можно пренебречь. Поскольку в данном случае мы имеем дело с большими молекулами, то эти соотношения могут нарушаться даже при тепловых энергиях.

куле SF₆ [26], восстановленное из экспериментальных данных константы прилипания, как функции средней энергии электрона. Приведенный результат соответствует комнатной температуре газа и не зависит от сорта тушащего газа, так что $\zeta=1$. На рисунке представлены значения константы прилипания, рассчитанные по формуле (9.11а) (пунктирная кривая) для $f=0,077$. Согласие представленных результатов подтверждает сделанные выводы о зависимости сечения прилипания электрона от энергии.

Т а б л и ц а 9.6

Сечение прилипания электрона к сложной молекуле

Молекула	Химическая формула	γ	Сечение, Å^2 , при энергии электрона 0,05 эв	Область энергий электрона, эв, где справедлива зависимость $\sigma \sim \epsilon^{-\gamma}$	Литература
Бромметан	CH ₃ Br	1,84	0,9	0,23—0,65	[24]
Четыреххлористый углерод	CCl ₄	1,23	120	<0,6	[31]
		1,23	140	<0,6	[24]
Шестифтористая сера	SF ₆	1,12	117	<0,11	[26]
1,4-Нафтохинон	C ₁₀ H ₆ O ₂	1,41	22	<0,5	[26]
		1,39	25	<0,5	[31]
n-Бромистый децил	n-C ₁₀ H ₂₁ Br	1,38	2,4	<0,85	[31]
		1,40	2,3	<0,85	[24]
Антрацен	C ₁₄ H ₁₀	1,15	1	<0,3	[26]
1,2-Бензантрацен	C ₁₈ H ₁₂	1,03	5,2	<0,35	[26]
		1,07	5,8	<0,35	[31]

В табл. 9.6 даны некоторые параметры сечений прилипания электрона к сложным молекулам [26]. Эти сечения восстанавливались из зависимости константы прилипания электронов к сложным молекулам от средней энергии электронов при комнатной температуре газа. Сечение прилипания электрона аппроксимировалось законом $\sigma_{\text{прип.т}} \sim \epsilon^{-\gamma}$. Согласно нашим выводам, $\gamma=1$. Как следует из таблицы, реально получаемые значения этого параметра не сильно отличаются от единицы.

Большая величина сечения прилипания электрона к сложным молекулам при малых энергиях и достаточно быстрое убывание его с ростом энергии электрона позволяют использовать сложные молекулы в качестве детектора медленных электронов. Так, в работе Стаматовича и Шульца [27] исследовалось возбуждение различных колебательных состояний CO₂ и N₂O электронным ударом вблизи порога. В этом эксперименте монохроматический пучок электронов проходил через основной газ (CO₂, N₂O) с малой примесью (10⁻³) SF₆. В условиях эксперимента время пребывания электрона в камере столкновений было много меньше характерного времени возбуждения молекулы. Медлен-

ные электроны, образовавшиеся при возбуждении электроном колебательных уровней молекулы, прилипали к молекуле SF₆. Измеряя величину тока ионов SF₆⁻ как функцию энергии пучка электронов, авторы [27] восстановили относительные сечения возбуждения различных колебательных уровней молекул CO₂ и N₂O вблизи порога.

Константа прилипания электрона к сложной молекуле для максвелловской функции распределения электронов по скоростям равна

$$k = \int_0^{\infty} \frac{2\varepsilon^{1/2}}{\sqrt{\pi} T^{3/2}} \exp(-\varepsilon/T) d\varepsilon \sqrt{2\varepsilon/m} \sigma_{\text{прил}} = \\ = \zeta (2\pi/mT)^{3/2} \hbar^2 \left\langle \Gamma \exp\left(-E_p/T - \int_{R_0}^{R_a} \Gamma dR/\hbar v_R\right) \right\rangle. \quad (9.12)$$

Здесь угловые скобки означают усреднение по конфигурациям ядер в молекуле. При получении формулы (9.12) было использовано выражение (9.4) для сечения прилипания электрона к молекуле при заданном расстоянии между ядрами. Кроме того, предполагалось, что ширина автоионизационного уровня Γ значительно меньше тепловой энергии T . Последнее предположение хорошо выполняется. Например, в случае SF₆, когда наблюдаются максимальные значения константы прилипания электрона к молекуле, константа прилипания [26, 28—31] $k = 2,7 \cdot 10^{-7}$ см³/сек. Это соответствует значению величины $\zeta \left\langle \Gamma \exp\left(-E_p/T - \int_{R_0}^{R_a} \Gamma dR/\hbar v_R\right) \right\rangle$ в формуле (9.12), равному $1,2 \cdot 10^{-3}$ эв. Таким образом, даже в данном случае ширина автоионизационного уровня $\Gamma \sim 10^{-3}$ эв, что намного меньше характерных тепловых энергий.

Выясним зависимость константы прилипания от температуры. Будем полагать в формуле (9.12), что мы находимся вблизи конфигурации пересечения термов молекулы и отрицательного иона, так что $E_p(R_0) = (R_0 - R_a) \partial E_p / \partial R$, а ширина автоионизационного уровня невелика, т. е. распадом автоионизационного уровня можно пренебречь и экспоненту $\exp\left(-\int_{R_0}^{R_a} \Gamma dR/\hbar v_R\right)$ можно заменить единицей. Однако в соответствии с ранее высказанным на стр. 331 замечанием будем считать, что уже для энергий возбуждения автоионизационного уровня порядка тепловых энергий ширина автоионизационного уровня Γ слабо зависит от этой энергии. Будем полагать вели-

чину Γ не зависящей от энергии. Тогда из формулы (9.12) получим:

$$k = \zeta \frac{(2\pi)^{3/2} \hbar^2 \Gamma}{m^{3/2} T^{1/2}} \left| \frac{\partial E_p}{\partial \mathbf{R}} \right|_{\mathbf{R}_a}^{-1} W(\mathbf{R}_a). \quad (9.13)$$

Здесь производная $(\partial E_p / \partial \mathbf{R})$ берется по нормали к поверхности пересечения термов молекулы и отрицательного иона молекулы; черта сверху означает усреднение по конфигурациям ядер в молекуле, при которых происходит это пересечение; $W(\mathbf{R}_a)$ — вероятность того, что конфигурация ядер в молекуле отвечает пересечению термов.

Экспериментальное исследование зависимости константы прилипания электрона к молекуле от температуры газа, совпадающей с температурой электронов, было выполнено в работах [32—34]. Комптон и др. [32] провели измерения константы прилипания электрона к молекуле SF_6 для области температур 300—420° К, а Фесенфельд [30, 33] — для той же молекулы в области температур 290—520° К. Христофор и Блаунштейн [34] провели подобные измерения для антрацена и бензантрацена в области температур 380—480° К. Согласно результатам этих измерений, константа прилипания электрона к молекуле не зависит от температуры газа и электронов.

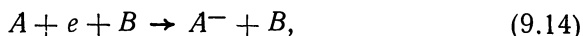
Этот результат можно согласовать* с формулой (9.12), если учесть, что область экспериментально исследуемых температур узкая, точность измерения ограничена, а температурная зависимость в формуле (9.13) слабая, так что для максимального экспериментально исследованного интервала температур, согласно формуле (9.12), изменение константы прилипания составляет 35%. Кроме того, с увеличением температуры изменяется канал, по которому протекает процесс прилипания электрона к молекуле SF_6 .

При комнатных температурах процесс прилипания приводит к образованию SF_6^- , с повышением температуры изменяется сорт отрицательных ионов: сначала это SF_5^- , а затем F^- . Так [35], при температуре 300° К константа образования F^- при прилипании электрона к молекуле SF_6 составляет $4 \cdot 10^{-10}$ см³/сек и растет с увеличением температуры газа. Появление новых каналов прилипания влияет на температурную зависимость константы прилипания.

* Заметим, что если считать $\Gamma \sim \epsilon^{1/2}$, то из формулы (9.12) вытекает независимость константы прилипания электрона от температуры. Однако это приведет к противоречию с результатами о зависимости сечения прилипания от энергии электронов, которые более надежны, ибо справедливы в широкой области энергий.

§ 9.4. ОБРАЗОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ ПРИ ТРОЙНЫХ СТОЛКНОВЕНИЯХ ЭЛЕКТРОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ

В плотном газе и при низких энергиях электронов образование отрицательных ионов наиболее эффективно происходит в результате тройных соударений. Оно осуществляется по схеме:



где A, B — атомы или молекулы; e — электрон. Наибольшее практическое значение имеет первый процесс, ибо второй может протекать только в системе с достаточно высокой плотностью электронов.

Таблица 9.7

Константа тройного прилипания электрона к молекулам при тепловых энергиях, 10^{-31} см⁶/сек

Процесс	Константа прилипания
$e + \text{CO} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}^- + \text{CO}$	2,7 [36]
$e + \text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{N}_2$	$1,6 \pm 0,8$ [37]
$e + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	140 ± 20 [38]; 140 ± 50 [39]; 150 [40]
$e + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{CO}_2$	31 [38]; 32 [40]
$e + \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{H}_2\text{S}$	100 [40]
$e + \text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{NH}_3$	75 [40]
$e + 2\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2\text{O}^- + \text{N}_2\text{O}$	$0,06 \pm 0,01$ [41]; $0,056 \pm 0,002$ [49]
$e + \text{N}_2\text{O} + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}^- + \text{N}_2$	$0,03 \pm 0,005$ [42]
$e + \text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{O}_2^- + \text{C}_2\text{H}_4$	23 ± 10 [43]; 31 ± 2 [39], 17 [40]

В табл. 9.7 приводятся значения константы тройного прилипания электрона к молекуле при комнатных температурах газа и электронов. Константа тройного столкновения электрона с молекулами по схеме (9.14) вводится на основании уравнения баланса для плотности отрицательных ионов $[A^-]$:

$$d[A^-]/dt = \mathcal{K}_a [A] [B] N_e, \quad (9.16)$$

где N_e — плотность электронов; $[A], [B]$ — плотности частиц сорта A и B . На рис. 9.5, 9.6 представлена зависимость от температуры для константы \mathcal{K}_a тройного образования отрицательных ионов в кислороде и окиси азота в случае, когда электроны находятся в термодинамическом равновесии с газом. На рис. 9.7 дается зависимость коэффициента тройного прилипания электрона к молекуле кислорода от средней энергии электронов для различных температур газа, а также от энергии

пучка электронов, впускаемого в газ*, а на рис. 9.8 представлена зависимость от средней энергии электрона в случае прилипания электрона к N_2O в азоте.

Установим связь [49] между константами образования отрицательных ионов в результате тройного соударения электронов и молекул с молекулами \mathcal{K}_a и электронами \mathcal{K}_e и константами детально противоположных процессов. Обратными процессами являются в данном случае разрушение отрицательного иона за счет соударения с молекулой для процесса (9.14) и в результате соударения с электронами для процесса (9.15).

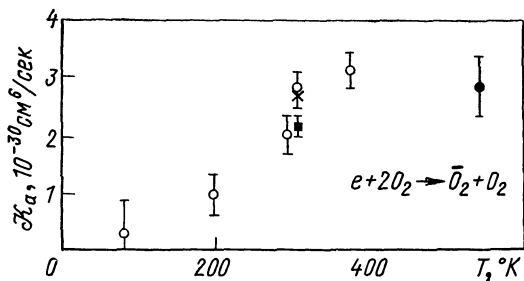


Рис. 9.5. Константа тройного прилипания электрона к молекуле кислорода ($e+2O_2 \rightarrow O_2^-+O_2$):
 \times — [43]; \circ — [44]; \bullet — [45]; \blacksquare — [37].

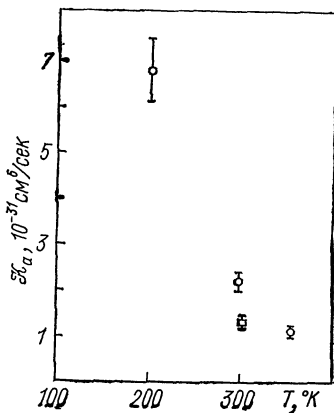


Рис. 9.6 Константа тройного прилипания электрона к молекуле NO ($e+2NO \rightarrow NO^-+NO$):
 \circ — [46]; \square — [47].

Согласно принципу детального равновесия [50], $g_i w_{ik} = g_k w_{ki}$, где w_{ik} — вероятность перехода в единицу времени из состояния i в состояние k ; w_{ki} — частота обратного перехода; g_i, g_k — статистические веса для соответствующих состояний. Обозначим в случае процесса (9.14) через W энергию прилипающего электрона; p — импульс электрона; E_n, E_k — энергию ядер в системе центра инерций в начальном и конечном состояниях

* В эксперименте Спенсе и Шульца [92] изучалось прилипание электрона к молекуле кислорода при пропускании моноэнергетического пучка электронов в газ. Согласно механизму прилипания [см. формулу (9.11)], процесс определяется электронами, энергия которых совпадает с энергией соответствующих автоионизационных уровней. Поэтому при данной постановке эксперимента измеряемая константа должна быть равна нулю, если в пучке отсутствуют резонансные электроны, и окажется весьма большой, если энергия электронов в пучке совпадает с энергией возбуждения автоионизационных уровней. Однако, поскольку процесс тройного прилипания протекает долго по сравнению с парными соударениями электронов и молекул, то за время прилипания электронов размывается функция распределения электронов по энергиям и зависимость константы тройного прилипания от энергии электронов в пучке оказывается не столь резкой.

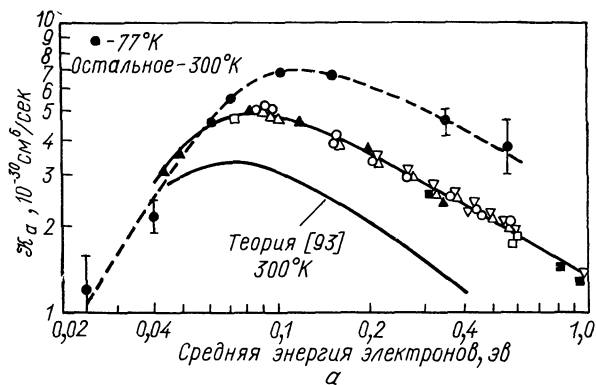


Рис. 9.7. Зависимость коэффициента тройного прилипания электрона к молекуле кислорода от средней энергии электрона при различных температурах газа:

а — эксперимент [44, 45] для плавной функции распределения электронов, движущихся в газе в электрическом поле; б — О — эксперимент [92] для моноэнергетического пучка электронов, которые в результате соударения с молекулами расплываются в пространстве энергий; теория [93] для максвелловской функции распределения электронов.

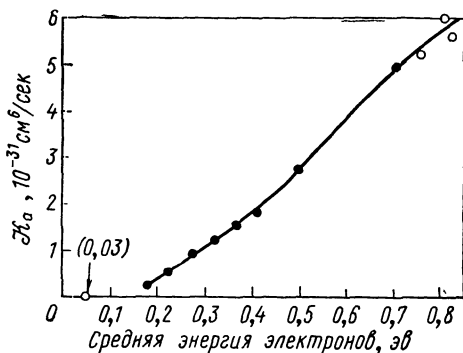
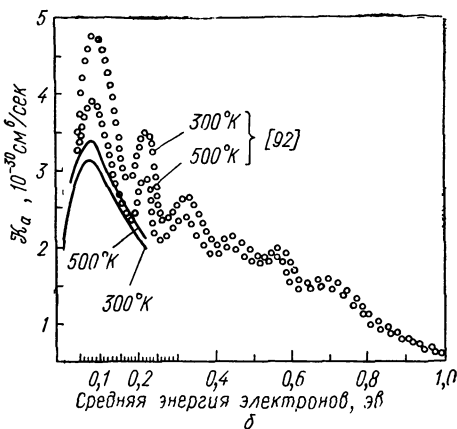


Рис. 9.8. Зависимость коэффициента тройного прилипания электрона к молекуле N_2O в азоте ($e + N_2O + N_2 \rightarrow N_2O^- + N_2$) от средней энергии электрона:

● — [42]; ○ — [59].

частиц; P_n, P_k — импульсы ядер в системе центра инерций в соответствующем состоянии. Тогда, согласно принципу детального равновесия, имеем:

$$g_e \frac{4\pi p^2 dp \int dR}{(2\pi\hbar)^3} g_A g_B \frac{4\pi P_n^2 dP_n \int dR}{(2\pi\hbar)^3} \mathcal{N}_a^2(W, E_n) \frac{1}{\Omega} N_B = \\ = g_i g_B v_a \frac{d\sigma}{dW} dW \frac{\int dR 4\pi P_k^2 dP_k}{(2\pi\hbar)^3}.$$

В правой и левой частях данного соотношения представлена частота перехода, которая приходится на один электрон и одну частицу A или A^- ; Ω — фазовый объем системы, в котором исследуются прямой и обратный процессы; g_e, g_A, g_B, g_i — статистический вес электрона, частицы A, B и отрицательного иона A^- соответственно; $(d\sigma/dW)dW$ — сечение разрушения A^- при соударении с частицей B , причем в результате этого столкновения освобождается электрон с энергией в интервале от W до $W+dW$ и энергия соударения частиц в системе центра инерций равна E_n , а относительная скорость соударения частиц A и B равна $v_a = P_n/\mu$ (μ — приведенная масса ядер).

Воспользуемся законом сохранения энергии $\epsilon + W + E_n = E_k$, где ϵ — энергия сродства частицы A к электрону. Тогда, учитывая, что $E_n = P_n^2/2\mu, E_k = P_k^2/2\mu$, статистический вес электрона $g_e = 2$, получим из вышеприведенного соотношения, отвечающего принципу детального равновесия [49],

$$\mathcal{N}_a(W, E_n) = \frac{g_i}{g_A} \cdot \frac{\pi^2 \hbar^3}{m^{3/2} \mu^{1/2}} \cdot \frac{(E_n + W + \epsilon)}{\sqrt{E_n W}} \frac{d\sigma}{dW}, \quad (9.17a)$$

где m — масса электрона.

Соотношение (9.17a) между константами образования и разрушения отрицательного иона получено в пренебрежении внутренними степенями свободы частиц A и B . Поэтому оно справедливо, если A и B — атомы.

Подобным образом получим соотношение между константой тройного прилипания электрона к атому и константой разрушения отрицательного иона в случае, когда третьей частицей является электрон. В этом случае имеем

$$\mathcal{N}_e(W, E_n) = \frac{g_i}{g_A} \cdot \frac{\pi^2 \hbar^3}{m^2} \cdot \frac{(E_n + W + \epsilon)}{\sqrt{W E_n}} \frac{d\sigma}{dW}, \quad (9.17b)$$

где $d\sigma$ — сечение разрушения отрицательного иона за счет соударения с электроном, обладающим энергией $E_k = E_n + W + \epsilon$, причем в результате соударения освобождающийся электрон приобретает энергию в интервале от W до $W+dW$. Представленная в табл. 9.7 константа тройного прилипания измерена для электронов, находящихся в термодинамическом равновесии с газом. Используя формулу (9.17a), усредненную по максвеллов-

скому распределению электронов и ядер в пространстве скоростей, находим связь этой константы тройного прилипания электрона к атому с сечением разрушения отрицательного иона:

$$\mathcal{N}_a(T) = \frac{g_i}{g_A} \cdot \frac{4\pi h^3}{m^{3/2} T^3} \int_0^\infty dE_H \int_0^\infty dW \exp\left(-\frac{W + E_H}{T}\right) \times \\ \times (E_H + W + \varepsilon) \frac{d\sigma}{dW}.$$

Введя энергию частиц в конечном состоянии $E_K = \varepsilon + W + E_H$, приведем это соотношение к виду

$$\mathcal{N}_a(T) = \frac{g_i}{g_A} \cdot \frac{V \sqrt{2} \pi^{3/2} h^3}{m^{3/2} T^{3/2}} \exp(\varepsilon/T) k_{\text{разр}}(T), \quad (9.18)$$

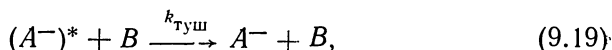
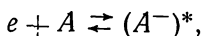
где константа разрушения отрицательного иона равна

$$k_{\text{разр}}(T) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{T^{3/2}} \int_0^\infty \sqrt{\frac{2}{\mu}} E_K \sigma(E_K) \exp(-E_K/T) dE_K,$$

$\sigma = \int dW (d\sigma/dW)$ — полное сечение разрушения отрицательного иона атомным ударом при энергии соударения E_K . Соотношение (9.18) может быть получено непосредственно из принципа детального равновесия для процесса (9.14), когда участвующие в нем частицы находятся в термодинамическом равновесии.

В формуле (9.18) константа разрушения $k_{\text{разр}}$ отвечает отрыву электрона при соударении отрицательного иона и частицы газа с образованием частиц в основном колебательно-возбужденном состоянии. Поэтому величина данной константы разрушения меньше представленных в таблице значений, ибо продукты реакции для процессов, рассмотренных в таблице, находятся в возбужденных электронно-колебательных состояниях.

Рассмотрим один из механизмов образования отрицательного иона при тройных столкновениях. Этот механизм связан с образованием автоионизационного состояния отрицательного иона, которое затем переходит в устойчивое состояние в результате соударения с частицами газа. Подобный механизм образования отрицательного иона при тройных соударениях впервые был предложен Блохом и Брэдбэри [51]. Процесс протекает по схеме:



причем время самопроизвольного распада автоионизационного состояния значительно меньше времени тушения этого состояния за счет соударения с частицами газа.

Уравнение баланса для плотности отрицательных ионов имеет вид

$$\frac{dN_i}{dt} = \mathcal{N}_a^\circ N_e N_A N_B = N^* N_B k_{\text{туш}}.$$

Здесь N_e , N_A , N_B , N^* — соответственно плотности электронов, частиц сорта A и B и отрицательных ионов в автоионизационном состоянии; $k_{\text{туш}}$ — константа тушения автоионизационного состояния при соударении с частицей B . Пусть функция распределения электронов по энергиям максвелловская. Тогда, поскольку отрицательные ионы в автоионизационном состоянии находятся в термодинамическом равновесии с электронами, их плотность равна, согласно закону Больцмана,

$$N^* = (g_a/g_{\text{непр}}) N_e \exp(-\varepsilon_a/T),$$

где g_a — статистический вес автоионизационного состояния; ε_a — энергия возбуждения этого состояния, отсчитанная от границы непрерывного спектра; $g_{\text{непр}}$ — статистический вес состояний непрерывного спектра электронов, который равен

$$g_{\text{непр}} = (g_e g_A / N_A) (mT/2\pi\hbar^2)^{3/2},$$

так что $g_e = 2$, g_A — статистический вес частицы A .

Подставляя выражения для статистического веса в автоионизационном состоянии, получим из уравнения баланса для плотности образующихся отрицательных ионов:

$$\mathcal{N}_a^\circ = k_{\text{туш}} (g_a/2g_A) (2\pi\hbar^2/mT)^{3/2} \exp(-\varepsilon_a/T). \quad (9.20)$$

В общем случае, когда функция распределения электронов по скоростям нематвелловская, эта формула может быть представлена в виде [52]

$$\mathcal{N}_a^\circ = k_{\text{туш}} \frac{g_a}{g_A} \cdot \frac{\pi^{2,3}}{\sqrt{2} m^{3/2}} f(\varepsilon_a), \quad (9.21)$$

где $f(\varepsilon)$ — функция распределения электронов по энергиям, нормированная условием $\int_0^\infty f(\varepsilon) \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = 1$. В представленном варианте, в отличие от подходов работ [57, 58], константа тройного прилипания не зависит от ширины автоионизационного уровня, что непосредственно вытекает из статистического равновесия между плотностью автоионизационных состояний и плотностью молекул и электронов.

Автоионизационные состояния отрицательного иона молекулы представляют собой колебательно-возбужденные состояния отрицательного иона, так что энергия колебательного возбуждения превышает энергию сродства электрона к молекуле. Таких состояний много, и в формуле (9.21) следует провести суммирование по всем колебательно-возбужденным состояниям отри-

цательного иона, которые являются автоионизационными. Реально основной вклад в эту сумму вносит ограниченное число членов.

В табл. 9.8 приведены параметры автоионизационных состояний отрицательных ионов молекул, через образование которых протекает тройное прилипание электрона к молекуле. Эти параметры восстановлены из данных по рассеянию электрона на

Таблица 9.8

Параметры колебательных состояний отрицательных молекулярных ионов

Молекулярный ион	Расстояние между колебательными уровнями $h\omega_e$, 10^{-3} эв	Ангармоничность $\hbar\omega_e x_e$, 10^{-3} эв	Равновесное расстояние между ядрами, Å
O_2^- ($^2\Pi_g$)	135 [53, 54] 141 [55]	1,5 [53, 55] 1 [54]	1,377 [53]
NO^- ($^2\Pi$)	170 ± 20 [56] 182 ± 23 [77]	1 [56, 77] —	1,286 [56] 1,258 [77]
CO_2^- ($^2\Pi_u$)	130 [8, 59]	—	—

молекуле. На рис. 9.7 представлены результаты расчета константы тройного прилипания электрона к молекуле кислорода, выполненные А. А. Радцигом [93] с учетом приведенных параметров и максвелловской функции распределения электронов по энергиям. Тушение автоионизационного состояния отрицательного иона происходит в результате резонансной перезарядки $O_2^{*-} + O_2 \rightarrow O_2^* + O_2^-$, где звездочка обозначает колебательно-возбужденное состояние, две звездочки — автоионизационное состояние. Константа такого процесса при тепловых энергиях в 1,5 раза превышает константу поляризационного захвата, которая трактовалась как константа тушения в других работах [57].

§ 9.5. РАЗРУШЕНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ В ГАЗЕ ПРИ СОУДАРЕНИЯХ С ЧАСТИЦАМИ ГАЗА

Большой практический интерес представляют ионно-молекулярные реакции, приводящие к разрушению отрицательного иона. Эти реакции играют важную роль в явлениях, происходящих в верхней атмосфере Земли и в некоторых типах лабораторной слабоионизованной плазмы. Поэтому в последние годы проведено широкое экспериментальное исследование таких процессов, главным образом в Аэрономической лаборатории Колорадо (ESSA). На рис. 9.9 представлена схема разработанной в этой лаборатории установки [60, 61], с помощью которой выполнено большое число исследований.

Идея метода измерения константы разрушения отрицательных ионов на установке, схема которой представлена на рис. 9.9 [61], состоит в следующем. Движущийся газ бомбардируется электронами, что приводит к образованию в нем отрицательных ионов. Этот газ смешивается с буферным газом, который предотвращает уход ионов на стенки. Давление буферного газа значительно превышает давление газа 1. Подбором давления бу-

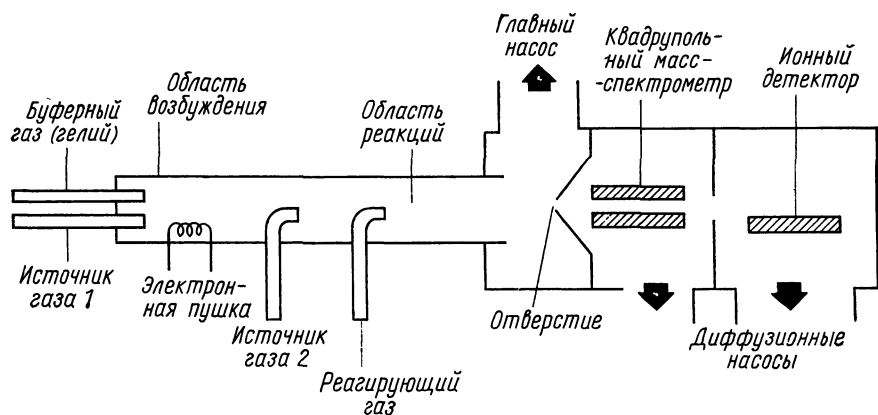


Рис. 9.9. Схема установки для измерения констант ионно-молекулярных реакций, в которой исследуется движущаяся послеразрядная плазма [61].

ферного газа и подбором сорта газа 1 можно найти условия, при которых в движущейся послеразрядной плазме присутствует практически только один сорт отрицательного иона. Послеразрядная плазма, содержащая известный тип отрицательного иона, смешивается с реагирующим газом, и после прохождения смесью зоны реакции измеряется поток ионов разного сорта. Это позволяет установить константы химической реакции отрицательного иона с молекулами реагирующего газа. Действительно, время τ прохождения потоком зоны реакции, т. е. расстояния от области смешивания послеразрядной плазмы с реагирующим газом до детектора, известно, ибо задана скорость потока смеси. Известна и плотность реагирующего газа N_r , так как задан расход реагирующего газа. В частности, расход реагирующего газа может быть равен нулю, что позволяет определить относительное число ионов разных сортов, присутствующих в послеразрядной плазме. Это дает возможность восстановить константу реакции, которая равна $(\tau N_r)^{-1}$.

В табл. 9.9 даны значения констант отрыва электрона при ассоциативных процессах соударения отрицательных ионов с молекулами. Эти величины измерены в основном с помощью нового метода при комнатной температуре. В таблице пред-

Константа разрушения отрицательных ионов при тепловых энергиях

Реакция	Дефект реакции, эв	Константа реакции, см ³ /сек	Литература
$H^- + H \rightarrow H_2 + e$	3,8	1,3 (-9)	[62, 63]
$H^- + O_2 \rightarrow HO_2 + e$	1,25	1,2 (-9)	[64]
$H^- + NO \rightarrow HNO + e$	1,4	5 (-10)	[64]
$H^- + CO \rightarrow HCO + e$	0,54	5 (-11)	[64]
$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	3,6	2 (-10)	[63, 65, 66]
$O^- + N \rightarrow NO + e$	5,1	2 (-10)	[63, 65]
$O^- + H_2 \rightarrow H_2O + e$	3,6	6 (-10)	[63, 65, 67]
$O^- + NO \rightarrow NO_2 + e$	1,4	1,6 (-10)	[63, 65]
$O^- + CO \rightarrow CO_2 + e$	4,0	4 (-10)	[63, 65]
$O^- + O_2 \rightarrow O_3 + e$	-0,4	<1 (-12)	[68]
$O^- + N_2 \rightarrow N_2O + e$	0,2	<1 (-14)	[65, 68]
$O^- + CO_2 \rightarrow CO_3 + e$	Эндотерм.	<1 (-13)	[69]
$O^- + SO_2 \rightarrow SO_3 + e$	2,1	7 (-10)	[69]
$O^- + C_2H_4 \rightarrow C_2H_4O + e$	1,2	8 (-10)	[70]
$O^- + O_2 (^1\Delta_g) \rightarrow O_3 + e$	0,5	3 (-10)	[66]
$O^- + O_2 \rightarrow O + O_2 + e$	-1,47	4,4 (-12), $T_i = 4000^\circ K$	[71]
$O^- + N_2 \rightarrow O + N_2 + e$	-1,47		
$O_2^- \rightarrow O_2 + 2O_2 + e$	-0,43	2,2 (-18); 3 (-14), $T = 600^\circ K$	[72, 73]
$O_2^- + N_2 \rightarrow O_2 + N_2 + e$	-0,43	1,8 (-16). $T = 600^\circ K$	
$O_2^- + O \rightarrow O_3 + e$	0,6	3 (-10)	[65, 66]
$O_2^- + N \rightarrow NO_2 + e$	4,1	5 (-10)	[65, 67]
$O_2^- + O_2 (^1\Delta_g) \rightarrow 2O_2 + e$	0,6	2 (-10)	[66]
$Cl^- + H \rightarrow HCl + e$	0,7	9 (-10)	[63, 65]
$OH^- + O \rightarrow HO_2 + e$	0,9	2 (-10)	[63, 65]
$OH^- + H \rightarrow H_2O + e$	3,2	1 (-9)	[63]
$OH^- + N \rightarrow HNO + e$	2,4	<1 (-11)	[65, 67]
$CN^- + H \rightarrow HCN + e$	1,6	8 (-10)	[63]
$S^- + H_2 \rightarrow H_2S + e$	0,9	<1 (-15)	[67]
$S^- + O_2 \rightarrow SO_2 + e$	3,8	3 (-11)	[67]
$S^- + CO \rightarrow COS + e$	1,6	3 (-10)	[69]
$C^- + CO \rightarrow C_2O + e$	1,1	4 (-10)	[69]
$C^- + CO_2 \rightarrow 2CO + e$	4,3	5 (-10)	[69]
$C^- + N_2O \rightarrow CO + N_2 + e$	8,2		
↘ $CN + NO + e$	1,6	9 (-10)	[69]

Реакция	Дефект реакции, эв	Константа реакции, см ³ /сек	Литература
$C^- + H_2 \rightarrow CH_2 + e$	2,0	<1 (-13)	[69]
$F^- + Ar \rightarrow F + Ar + e$	-3,45	4 (-15)*	[74]
$F^- + Cs^+ \rightarrow F + Cs + e$	-3,45	9 (-13)*	[74]
$F^- + N_2 \rightarrow F + N_2 + e$	-3,45	2 (-14)*	[75]
$Cl^- + H \rightarrow HCl + e$	0,7	9 (-10)	[63, 65]
$Cl^- + N \rightarrow ClN + e$	0,7	<1 (-11)	[65]
$Cl^- + O \rightarrow ClO + e$	0,9	<1 (-11)	[65]
$NO^- + He \rightarrow NO + He + e$	-0,02	2,7 (-13)	[76]
$NO^- + Ne \rightarrow NO + Ne + e$	-0,02	3,5 (-14)	[76]
$NO^- + H_2 \rightarrow NO + H_2 + e$	-0,02	2,6 (-13)	[76]
$NO^- + NO \rightarrow 2NO + e$	-0,02	6 (-12)	[76]
$NO^- + CO \rightarrow NO + CO + e$	-0,02	5,5 (-13)	[76]
$NO^- + N_2O \rightarrow NO + N_2O + e$	-0,02	6,1 (-12)	[76]
$NO^- + CO_2 \rightarrow NO + CO_2 + e$	-0,02	9,5 (-12)	[76]
$NO^- + NH_3 \rightarrow NO + NH_3 + e$	-0,02	2,2 (-11)	[76]

Примечание. Запись 5 (-10) означает $5 \cdot 10^{-10}$.
 $T = 5000^\circ K$.

ставлены значения дефекта реакции — энергии, которая выделяется, если продукты реакции образуются в основном состоянии. Следует заметить, что в большинстве представленных реакций продукты реакции находятся в возбужденных электронно-колебательных состояниях.

§ 9.6. ПАРНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО И ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИОНОВ

Процесс рекомбинации положительного и отрицательного ионов ответствен за исчезновение заряженных частиц в газе в случае, когда отрицательный заряд связан с отрицательным ионом. При малых плотностях газа этот процесс совершается при парных соударениях частиц по схеме



Процесс (9.22) представляет интерес для физики верхней атмосферы, так что наиболее полное экспериментальное исследование парной рекомбинации ионов выполнено для ионов, образующихся в верхней атмосфере.

Экспериментальное нахождение константы взаимной нейтрализации для процесса (9.22) при соударении положительного и отрицательного ионов проводится двумя способами. В первом из них измеряется меняющаяся во времени плотность положительных или отрицательных ионов. Отсюда можно восстановить усредненную по относительным скоростям заряженных частиц константу парной рекомбинации положительного и отрицательного ионов. Трудности подобного метода связаны с протеканием различных процессов (например, уходом заряженных частиц на стенки), которые влияют на плотность заряженных частиц. Еще более существенным является определение сорта ионов, особенно отрицательных, которые присутствуют в газе в условиях эксперимента. Данный метод был использован для измерения константы взаимной нейтрализации положительного и отрицательного ионов в работах [78—85].

Другой, современный метод измерения константы парной рекомбинации положительного и отрицательного ионов основан на использовании пучков заряженных частиц. Измеряется уменьшение интенсивности пересекающихся потоков заряженных частиц, что позволяет определить сечение перезарядки отрицательного иона на положительном. Одно из важных преимуществ такого метода в том, что он позволяет проводить измерения для любой пары положительного и отрицательного ионов. Хотя относительные энергии сталкивающихся частиц в этом методе ограничены снизу величиной, составляющей десятки доли электронвольта, полученные результаты для сечения взаимной нейтрализации могут быть продолжены в область более низких энергий. Данный метод был развит в последние годы, но на основании его уже выполнено довольно большое число измерений [86—93].

Механизм рассматриваемого процесса (9.22) состоит в подбарьерном переходе валентного электрона отрицательного иона в поле положительного иона. При теоретическом исследовании этого процесса, которому посвящены работы [94—99], основная проблема состоит в вычислении вероятности перехода электрона в единицу времени $W(R)$ при заданном расстоянии между ядрами R . Нас будет интересовать поведение сечения и константы рассматриваемого процесса при тепловых энергиях.

При заданной зависимости $W(R)$ вероятность $P(t)$ того, что к моменту t не происходит необратимого перехода электрона, дается дифференциальным уравнением $dP/dt = -W(1-P)$. Решая это уравнение при начальном условии $P=0$ при $t \rightarrow -\infty$, находим вероятность перезарядки при данном прицельном параметре соударения ρ :

$$P(\rho) = 1 - \exp\left(-\int_{-\infty}^{\infty} W(R) dt\right).$$

При этом момент времени t связан с расстоянием между ядрами заданным законом движения ядер [100] соотношением

$$dt = \frac{dR}{v \sqrt{1 - \rho^2/R^2 - U(R)/E}}, \quad (9.23)$$

где v — относительная скорость ядер; E — энергия относительного движения ядер в системе центра инерций; $U(R)$ — потенциал взаимодействия ионов. Отсюда получаем для сечения перезарядки положительного иона на отрицательном:

$$\sigma = \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \left\{ 1 - \exp \left[-2 \int_{R_{\text{мин}}}^{\infty} \frac{W(R) dR}{v \sqrt{1 - \rho^2/R^2 + 2e^2/\mu v^2 R}} \right] \right\}, \quad (9.24)$$

где μ — приведенная масса ядер, $R_{\text{мин}}$ — наименьшее расстояние сближения ядер при заданном прицельном параметре соударения.

Проанализируем написанное выражение при малых скоростях столкновения, когда в подкоренном выражении (9.24) единицей можно пренебречь. Поскольку в этом случае прицельный параметр ρ и относительная скорость соударения v в показатель экспоненты входят только в комбинации ρv , то сечение перезарядки $\sigma \sim 1/v^2$. Параметры e и μ входят в выражение для сечения в комбинации e^2/μ . Учитывая это, построим выражение с размерностью сечения из параметров v , e^2/μ и R_0 , где R_0 — расстояние, характеризующее вероятность перехода в единицу времени и не зависящее от скорости соударения (расстояние между ядрами, при котором вероятность перехода в единицу времени принимает заданное значение). Получим $\sigma \sim e^2 R_0/E$, где $E = \mu v^2/2$ — энергия относительного движения ядер. Отсюда находим для константы процесса (9.22), осредненной по скорости относительного движения ядер:

$$k = \frac{\hbar^2}{m} \cdot \frac{a}{\sqrt{T\mu}}, \quad (9.25)$$

где T — температура, выраженная в энергетических единицах; безразмерный параметр a не зависит ни от температуры, ни от приведенной массы ядер и определяется сортом сталкивающихся частиц. В случае, когда энергия связи электрона в отрицательном ионе невелика, эта величина не зависит от параметров положительного иона [98, 99]. Действительно, энергия связи электрона в возбужденном атоме Y^* , образующемся в результате данного процесса (9.22), порядка энергии связи электрона в отрицательном ионе, так что в данном случае электрон совершает переход на целую группу возбужденных уровней атома. На этих уровнях взаимодействие электрона с ионом в основном носит кулоновский характер, так что индивидуальность положительного иона при перезарядке в рассматриваемых условиях не

проявляется. Поэтому константа a в формуле (9.25) определяется свойствами отрицательного иона.

При большой энергии связи электрона в отрицательном ионе процесс взаимной нейтрализации протекает по ограниченному числу каналов и сечение процесса может быть вычислено в двухуровневом приближении. Соответствующие расчеты были выполнены в работах [94—97, 101]. Заметим, что при получении зависимости (9.25) мы не учитывали характера переходов, так что она справедлива при обоих механизмах процесса.

Таблица 9.10
Константа парной рекомбинации положительного и отрицательного ионов при тепловой энергии

Пара	Константа рекомбинации, 10^{-7} см ² /сек	Параметр a в формуле (9.25)
H ⁺ —H ⁻	3,9±2,1 [90]; (8,6)	61
O ⁺ —O ⁻	2,7±1,3 [90]; (1,4)	170
N ⁺ —O ⁻	2,6±0,8 [90]; (1,4)	150
O ₂ ⁺ —O ₂ ⁻	4,2±1,3 [90]	370
N ₂ ⁺ —O ₂ ⁻	1,6±0,5 [90]	140
NO ⁺ —NO ₂ ⁻	5,1±1,5 [90]; 1,8±0,6 [83]; 6±1 [84]	400
O ₂ ⁺ —NO ₂ ⁻	4,1±1,3 [90]	390
NO ⁺ —NO ₃ ⁻	0,34±0,12 [83]	34
O ⁺ —O ₂ ⁻	2 [85]	140
Na ⁺ —O ⁻	2,1±1 [86]; (<u>1,3</u>)	140
O ₂ ⁺ —O ⁻	1±0,4 [86]; (<u>1,2</u>)	72
NO ⁺ —O ⁻	4,9±2 [86]; (<u>1,2</u>)	350

В табл. 9.10 для некоторых систем приведены значения коэффициента парной рекомбинации положительного и отрицательного ионов при комнатной температуре. Теоретические значения, полученные согласно расчетам [99] в многоканальном приближении, указаны в скобках, а результаты расчета [101] в двухуровневом приближении, в котором использованы некоторые эмпирические соотношения, подчеркнуты. Экспериментальные результаты [90], найденные на основе метода пересекающихся пучков, продолжены авторами в область тепловых энергий и усреднены по максвелловскому распределению сталкивающихся частиц. Заметим, что зависимости (9.25), полученные с учетом сильного искривления траектории ионов из-за кулоновского взаимодействия, становятся справедливыми, начиная с энергий соударения порядка электронвольта. Кроме того, в

табл. 9.10 приведены восстановленные на основе экспериментальных значений коэффициента рекомбинации значения входящего в формулу (9.25) параметра a .

§ 9.7. ТРОЙНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ПОЛОЖИТЕЛЬНОГО И ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ИОНОВ В ГАЗЕ

При не очень малых плотностях газа рекомбинация положительного и отрицательного ионов происходит в результате тройных соударений положительного и отрицательного ионов с частицами газа. Рассматриваемый механизм рекомбинации определяется столкновением иона и нейтральной частицы газа в поле другого иона, причем в результате столкновения ион отдает нейтральной частице такую часть энергии, что ионы оказываются связанными. Если плотность газа не очень велика, то этого уже достаточно, чтобы произошла рекомбинация. Действительно, за время до следующего столкновения ионов с молекулами газа успевают произойти перезарядка с образованием двух нейтральных частиц. Если плотность газа велика, рекомбинация ионов происходит в результате многократных столкновений ионов с частицами газа, причем основное время рекомбинации тратится на сближение ионов. Рассмотрим два предельных случая тройной рекомбинации отрицательного и положительного ионов, соответствующих малой и большой плотностям газа.

Тройная рекомбинация ионов при малой плотности газа была исследована Томсоном [102]. Средняя энергия ионов и молекул газа равна $(3/2) T$, а за одно столкновение иона с молекулой газа ион отдает ей энергию того же порядка, что и имеет. Поэтому для того, чтобы один из ионов при столкновении с молекулой отдал ей свою кинетическую энергию и оказался в связанном состоянии с ионом противоположного заряда, необходимо, чтобы расстояние между ионами в момент столкновения одного из ионов с нейтральной частицей было не больше $\sim e^2/T$. Томсон [102] вводит критический радиус b при условии, что энергия притяжения ионов при этом расстоянии между ними e^2/b равна средней кинетической энергии относительного движения $3T/2$, т. е.

$$b = 2e^2/3T. \quad (9.26)$$

Предполагается, что если столкновение с нейтральной частицей произошло при расстоянии между ионами, меньшем критического радиуса b , ионы оказываются связанными; если это расстояние больше b , то передача энергии недостаточна для образования связанного состояния, и ионы разлетаются. Если ионы оказываются в связанном состоянии, то происходит взаимная нейтрализация, ибо предполагается, что время перезарядки ионов, находящихся в связанном состоянии, намного меньше характер-

ного времени соударения с частицей газа, при котором разрушается связанное состояние ионов.

При сделанных предположениях сечение образования связанного состояния ионов, совпадающее с сечением взаимной нейтронизации ионов, равно

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{рек}} &= \int_0^b 2\pi\rho d\rho [1 - \exp(-z/\lambda_+) + 1 - \exp(-z/\lambda_-)] = \\ &= \pi b^2 [s(2b/\lambda_+) + s(2b/\lambda_-)]. \end{aligned} \quad (9.27)$$

Здесь λ_+ , λ_- — длина пробега соответственно положительного и отрицательного ионов в газе; $z = 2\sqrt{b^2 - \rho^2}$ — расстояние, которое каждый ион при заданном прицельном параметре соударения ρ проходит в критической области; $1 - \exp(-z/\lambda)$ — вероятность того, что в критической области произойдет соударение иона с нейтральной частицей, в результате чего положительный и отрицательный ионы окажутся в связанном состоянии. Функция $s(t)$ равна

$$\left. \begin{aligned} s(t) &= 1 + 2 \left(\frac{e^{-t}}{t^2} + \frac{e^{-t}}{t} - \frac{1}{t^2} \right); \\ s(t) &= 1, \quad t \rightarrow \infty, \quad s(t) = \frac{2}{3} t, \quad t \ll 1. \end{aligned} \right\} \quad (9.28)$$

Эта функция затабулирована в книге Леба [103].

Полученный результат (9.27) удобно использовать при малых значениях аргумента, когда плотность газа мала. В этом случае соударения ионов с частицами газа редки и облегчают рекомбинацию, а коэффициент рекомбинации пропорционален плотности газа и равен

$$\alpha = \frac{4}{3} \bar{v} \left(\frac{1}{\lambda_+} + \frac{1}{\lambda_-} \right) \pi b^3, \quad (9.29)$$

где \bar{v} — средняя относительная скорость соударения.

Входящая в формулу Томсона длина свободного пробега иона равна $\lambda_{+,-} = 1/N_a \sigma_{+,-}$. Поскольку сечение рассеяния иона на молекуле газа $\sigma_{+,-}$ определяется в основном их поляризационным взаимодействием, оно равно [104, 105] $\sigma = 2,2\pi (\beta e^2/2E)^{1/2}$, где β — поляризуемость молекулы; E — энергия иона и молекулы в системе центра инерции. Отсюда следует, что при малых давлениях газа ($\sigma \sim T^{-1/2}$) зависимость коэффициента рекомбинации от температуры и плотности газа определяется соотношением

$$\alpha = (4/3) \bar{v} \pi b^3 N_a (\sigma_+ + \sigma_-) \sim N_a/T^3. \quad (9.30)$$

На рис. 9.10 представлена зависимость коэффициента рекомбинации положительных и отрицательных ионов в воздухе от давления, которая была измерена Сайерсом [106]. Эта зави-

симость сравнивается с рассчитанной по формуле Томсона (9.27). Как видно из рисунка, в области нормальных давлений при постоянной температуре коэффициент рекомбинации слабо

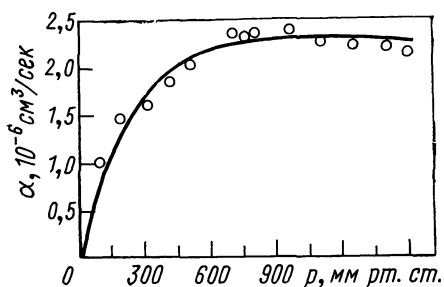


Рис. 9.10. Зависимость коэффициента рекомбинации отрицательных и положительных ионов в воздухе от давления при постоянной температуре:

○ — эксперимент [106], сплошная кривая — расчет по формуле (9.27)

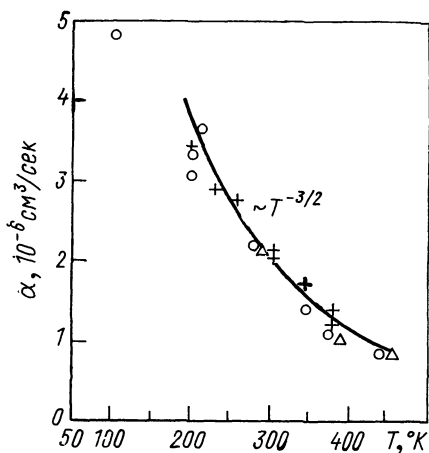


Рис. 9.11. Зависимость коэффициента рекомбинации отрицательных и положительных ионов в кислороде от температуры при постоянной плотности:

△ — [107]; ○ — [108]; + — [109]

зависит от давления. В этой области давлений, согласно формуле Томсона, $\alpha \sim \bar{v}b^2 \sim T^{-3/2}$ и не зависит от плотности газа. На рис. 9.11 приведены результаты измерений [107—109] для коэффициента рекомбинации положительных и отрицательных ионов в кислороде при постоянной плотности газа и разных температурах. Как видно из рисунка, при нормальных давлениях коэффициент рекомбинации как функция температуры хорошо аппроксимируется зависимостью $\alpha \sim T^{3/2}$.

Исключение составляют результаты измерения Филлипса, проведенного при низкой температуре, при которой, видимо, образуются сложные или комплексные ионы. В рассматриваемой области давлений коэффициент рекомбинации не должен зависеть от давления. В противоречие с этим Сайерс [110] утверждает, что коэффициент рекомбинации в воздухе хорошо аппроксимируется за-

$$\alpha = 1,5 \cdot 10^{-2} p T^{5/2} \text{ см}^3/\text{сек},$$

где T — температура в градусах Кельвина, p — давление, мм рт. ст.

Формула Томсона — грубое решение задачи о рекомбинации положительного и отрицательного ионов. Действительно,

упрощение задачи при введении критического радиуса должно привести к численному изменению результата, к тому же решение данной задачи должно зависеть от дифференциального сече-

ния рассеяния иона на молекуле, от соотношения между массами ионов и молекулы газа.

Другой способ усреднения сечения по скоростям, отличающийся от способа Томсона, предлагает Натансон [111]. Он считает, что поскольку кинетическая энергия относительного движения ионов равна $3T/2$, а потенциал взаимодействия ионов при расстоянии R между ними равен e^2/R , то каждый ион при таком расстоянии между ними обладает энергией $3T/2 + e^2/(2R)$. В результате столкновения иона с молекулой, обладающей энергией $3T/2$, энергия иона и молекулы окажется равной $3T/2 + e^2/(4R)$. Предполагая, что направления скорости иона после столкновения равновероятны, получаем для среднего значения кинетической энергии относительного движения ионов после столкновения одного из них с молекулой газа

$$\bar{E} = \frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} T + \frac{e^2}{4R} + \frac{3}{2} T + \frac{e^2}{2R} \right) = \frac{3}{2} T + \frac{3}{8} \cdot \frac{e^2}{R}.$$

Критический радиус определяется условием

$$\begin{aligned} \bar{E} &= 3T/2 + 3e^2/(8b) = e^2/b \text{ и равен} \\ b &= \frac{5}{12} \cdot \frac{e^2}{T}, \end{aligned} \quad (9.31)$$

что отличается от критического радиуса Томсона (9.26).

Поскольку метод Натансона учитывает взаимодействие между ионами в процессе столкновения иона с атомом, было бы логично учесть его и в процессе столкновения ионов. Кулоновское взаимодействие ионов приводит к увеличению времени, которое они проводят в критической области, что соответствует увеличению коэффициента рекомбинации. Учтем искривление траектории в формуле (9.27) в пределе малой плотности газа. Имеем для сечения рекомбинации:

$$\sigma_{\text{рек}} = \int_0^{\rho_0} 2\pi\rho d\rho \int_{r_0}^b \frac{2dR}{v \sqrt{1 + e^2/RE - \rho^2/R^2}} v.$$

Здесь ρ — прицельный параметр соударения; r_0 — расстояние наименьшего сближения при этом прицельном параметре; R — расстояние между ядрами ионов; E — энергия относительного

движения ионов; $\int_{r_0}^b \frac{2dR}{v \sqrt{1 + e^2/2RE - \rho^2/R^2}}$ — время, которое ионы

проводят в критической области; $v = v/\lambda_+ + v/\lambda_-$ — частота столкновения ионов с атомами газа; ρ_0 — прицельный параметр соударения, при котором наименьшее расстояние сближения равно критическому радиусу b ; v — относительная скорость соударения иона с частицей газа. Меняя порядок интегриро-

вания и производя интегрирование по $d\rho$, получаем для коэффициента рекомбинации:

$$\alpha = \langle v\sigma_{\text{рек}} \rangle = 4\pi v b^3 \int_0^1 x^2 dx \sqrt{1 + e^2/xbE}, \quad x = R/b.$$

Считая среднюю энергию относительного движения ионов равной $E=3T/2$ и используя критический радиус Натансона $b_{\text{Н}} = \frac{5}{12} \cdot \frac{e^2}{T}$, находим

$$\alpha \approx 4\pi v b_{\text{Н}}^3 \frac{4}{5} = \frac{16\pi}{5} b_{\text{Н}}^3 \bar{v} \left(\frac{1}{\lambda_+} + \frac{1}{\lambda_-} \right). \quad (9.32a)$$

В случае использования формулы Томсона (9.27) для критического радиуса b_{T} без учета искривления траектории получим

$$\alpha = \frac{4\pi}{3} v b_{\text{T}}^3 = \frac{4\pi}{3} b_{\text{T}}^3 \bar{v} \left(\frac{1}{\lambda_+} + \frac{1}{\lambda_-} \right). \quad (9.32б)$$

Отношение коэффициентов рекомбинации, найденных по формуле Натансона и Томсона, равно 0,59. (Натансон [111] приводит для этого отношения величину 0,79, но он неправильно учел искривление траектории ионов.)

Результат Натансона [111], который на первый взгляд кажется логически более обоснованным, страдает теми же недостатками, что и формула Томсона. Действительно, Натансон не проводит корректного осреднения по скоростям ионов, не учитывает зависимость сечения рассеяния иона на молекуле от скорости столкновения, угла рассеяния, не использует соотношение между массами ионов и молекул газа. Однако результат Натансона основан на другом способе осреднения вероятности захвата ионов, отличного от используемого при получении формулы Томсона. Поэтому хорошее совпадение результатов Натансона и Томсона в случае рекомбинации положительных и отрицательных ионов говорит в пользу этих результатов.

Метод Томсона, приводящий к формуле (9.29), как и его модификации, предложенные Натансоном [111], Бракнером [112] и другими [113—116], не является точным. При заданном потенциале взаимодействия иона с атомами метод Томсона и его модификации дают правильную зависимость коэффициента рекомбинации от температуры [см. формулу (9.30) для поляризационного взаимодействия], но различаются численным коэффициентом. Это связано с некорректным осреднением коэффициента рекомбинации по параметрам трех сталкивающихся частиц. Подобная трудность не является принципиальной, ибо тройная рекомбинация положительного и отрицательного ионов не относится к задаче трех тел. Дальнодействующее взаимодействие между ионами и короткодействующее взаимодействие между

ионами и атомом в процессе столкновения может быть разделено, если считать, что расстояние между ионами мало изменяется за время столкновения иона с атомом. Это условие хорошо выполняется, если температура газа не очень высока, и позволяет свести задачу к задаче двух тел, хотя последняя оказывается весьма громоздкой.

Наибольший прогресс при нахождении коэффициента тройной ион-ионной рекомбинации был достигнут в работе Бейтса и Фланери [117]. В этой работе использовался потенциал взаимодействия между заряженной и нейтральной частицами ланжевенского типа, так что $U(R) = -\beta e^2 / 2R^4$, $R > s$, $U(R) = \infty$, $R < s$, где β — поляризуемость нейтральной частицы; R — расстояние между ядрами. Для такого потенциала было найдено дифференциальное сечение столкновения иона с нейтральной частицей, приводящее к заданному обмену энергией между ними. С помощью его была определена частота заданной передачи энергии от иона нейтральной частице, причем последняя величина была осреднена по параметрам столкновения. Полученный результат для коэффициента рекомбинации был представлен в виде

$$\alpha = \frac{\pi^{3/2} \sqrt{\beta} e^7 N_a}{2T^3} \left[\frac{\gamma(a_1, A_1)}{\sqrt{\mu_{13}}} + \frac{\gamma(a_2, A_2)}{\sqrt{\mu_{23}}} \right]. \quad (9.33)$$

Здесь индекс 1 относится к первому иону, индекс 2 — ко второму, индекс 3 — к нейтральной частице; μ_{13} — приведенная масса первого иона и нейтральной частицы; μ_{23} — приведенная масса второго иона и нейтральной частицы; $a_1 = M_e M_3 / M_1 (M_1 + M_2 + M_3)$, $A_1 = (2T / \beta e^2)^{1/2} s_1^2$, так что M_1, M_2, M_3 — массы соответствующих частиц; s_1 — расстояние между первым ионом и нейтральной частицей, при котором потенциал взаимодействия между ними обращается в бесконечность. Параметры a_2, A_2 могут быть получены из параметров a_1, A_1 путем перемены индексов 1 и 2 местами. Практический интерес представляет случай $A_1, A_2 \ll 1$, который отвечает не очень высоким температурам. В этом случае глубина потенциальной ямы для энергии взаимодействия соответствующего иона и нейтральной частицы значительно больше тепловой энергии сталкивающихся частиц, а сечение столкновения иона с нейтральной частицей определяется их поляризационным взаимодействием. Значения коэффициента γ для минимального значения $A = 0,3$, использованного в работе Бейтса и Фланери [117], даны в табл. 9.11.

Интересно сравнить результат Бейтса и Фланери с результатами модельных расчетов, отвечающих модели Томсона и модели Натансона. Использование модели Томсона и модели Натансона приводит к следующим выражениям для коэффициента рекомбинации при учете того, что обмен энергией между

Значения величины γ в формуле (9.33) при разных значениях массового параметра

a	0,2	0,3	0,4	0,5	0,9
γ при $A=0,3$	0,95	1,27	1,45	1,58	1,76

ионом и нейтральной частицей происходит в результате поляриза-
ционного захвата:

$$\alpha = B \frac{\sqrt{\beta} e^7 N_a}{T^3} \left(\frac{1}{\sqrt{\mu_{13}}} + \frac{1}{\sqrt{\mu_{23}}} \right).$$

Здесь обозначения те же, что и в формуле Бейтса—Фланери. Если в качестве сечения рассеяния нейтральной частицы на заряженной в формулах (9.32) использовать диффузионное сечение рассеяния, то численный коэффициент B для модели Томсона равен 8,6, а для модели Натансона с учетом искривления траектории $B=5$. Приведенные формулы по зависимости от параметров задачи совпадают с формулой Бейтса—Фланери, если массы ионов равны. В этом случае коэффициент пропорциональности в формуле Бейтса—Фланери равен 3,95 для $M_3 = M_1$, 2,65 для $2M_3 = M_1$ и 4,40 для $M_3 = 2M_1$.

Что касается экспериментального исследования тройной рекомбинации положительного и отрицательного ионов при малых плотностях газа, то здесь имеется ограниченная информация [79, 84, 85]. Дополнительной трудностью интерпретации экспериментальных данных является отсутствие информации о том, какие сорта отрицательных и положительных ионов образуются в условиях эксперимента. Например, Фланери [120], используя экспериментальные данные по константам перехода между сортами ионов, показал, что при давлениях кислорода, в которых производится эксперимент в кислороде, основными сортами ионов в кислороде являются O_4^+ и O_2^- для низких плотностей ($10^{17} \text{ см}^{-3} \ll [O_2] \ll 10^{20} \text{ см}^{-3}$) и ионы O_4^+ , O_4^- для высоких плотностей кислорода $[O_2] \gg 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Обычно полагалось, что основными сортами ионов в кислороде являются ионы O_2^+ и O_2^- .

В табл. 9.12 проводится сравнение результатов расчетов коэффициента тройной рекомбинации ионов при малых плотностях по формуле Бейтса—Фланери [117], Лондона—Кека [115] с экспериментальными данными [79], выполненное Фланери [121]. Предполагается, что основной сорт положительных ионов в эксперименте Махана и Персона [79] — NO^+ , отрицательного — NO_2^- . Измерения Мак-Гована [85] для коэффициента тройной рекомбинации в кислороде дают $\alpha/N_a = (1,49 \pm 0,18) \cdot 10^{-25} \text{ см}^6/\text{сек}$

Константа тройной рекомбинации α/N_a , 10^{-26} см⁶/сек для ионов NO⁺ и NO₂⁻ при малых плотностях газа

Нейтральная частица	Формула Бейтса—Фланери [117]	Формула Лондона—Кека [115]	Эксперимент Махана—Персона [79]
H ₂	2,8	5,8	2,8
D ₂	4,0	6,1	3,4
He	2,6	4,1	2,8
Ne	6,3	10,4	8,2
N ₂	13,6	21	10
Ar	13,7	14,5	11
Kr	17,3	17,5	12
Xe	22	28	17

при плотности кислорода $2,82 \cdot 10^{18}$ см⁻³ и $(1,59 \pm 0,18) \times 10^{-25}$ см⁶/сек при плотности $3,96 \cdot 10^{18}$ см⁻³. Расчет по формуле Бейтса—Фланери с учетом того, что основными сортами ионов в условиях эксперимента являются O₄⁺ и O₂⁻, приводит к значению $\alpha/N_a = 1,57 \cdot 10^{-25}$ см⁶/сек.

Практически важный случай тройной ион-ионной рекомбинации в газе был рассмотрен Бейтсом и Моффетом [122]. Это рекомбинация в собственном газе, когда обмен энергией между сталкивающимися ионом и атомом определяется процессом резонансной перезарядки. Считая сечение резонансной перезарядки $\sigma_{рез}$ значительно меньшим поперечного сечения кулоновского рассеяния e^4/T^2 , что выполняется при не очень высоких температурах, можем рассматривать данный процесс следующим образом. Нейтральная частица, перезаряжающаяся на ионе без упругого рассеяния, становится ионом, а ион нейтральной частицей. Это эквивалентно тому, что ион и нейтральная частица обменялись скоростями. Если энергия относительного движения ионов после перезарядки одного из них на нейтральной частице меньше энергии притяжения между ними, то они оказываются в связанном состоянии. Если два связанных иона успевают перезарядиться друг на друге до следующего столкновения с нейтральной частицей, то образование связанного состояния приводит к рекомбинации ионов.

Определим коэффициент ион-ионной рекомбинации в рассматриваемом случае на основании модели Томсона и Натансона. Согласно модели Томсона, коэффициент рекомбинации ионов в собственном газе равен

$$\alpha = \frac{4}{3} \bar{v} n b^3 \left(\frac{1}{\lambda_-} + \frac{1}{\lambda_+} \right). \quad (9.34)$$

Длина свободного пробега ионов λ_+ , λ_- в собственном газе выражается через сечение резонансной перезарядки σ_+ , σ_- для

положительных и отрицательных ионов соответственно. Эти сечения не зависят от скорости столкновения. Введем $\sigma = \sigma_+ + \sigma_-$, среднюю скорость столкновения ионов \bar{v} выразим через среднюю энергию их относительного движения $3T/2$. Имеем $\bar{v} = \sqrt{\frac{3T}{\mu}} = \sqrt{\frac{6T}{M}}$, где M — масса ядра иона или нейтральной частицы; μ — их приведенная масса. Критический радиус в модели Томсона дается формулой (9.26). Таким образом, согласно модели Томсона, получим для коэффициента рекомбинации α_T :

$$\alpha_T = \frac{32\pi}{81\sqrt{6}} \cdot \frac{e^6 N_a \sigma}{M^{1/2} T^{5/2}} = 3,1 \frac{e^6 N_a \sigma}{M^{1/2} T^{5/2}}. \quad (9.35a)$$

При использовании модели Натансона вместо формулы (9.29) для критического радиуса получим соотношение

$$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} T + \frac{e^2}{2b} \right) + \frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2} T = \frac{e^2}{b}.$$

Здесь первое слагаемое в левой части определяет кинетическую энергию относительного движения за счет непerezарядившегося иона, второе — за счет перезарядившегося иона, правая часть представляет собой энергию взаимодействия ионов. Отсюда находим критический радиус $b = e^2/2T$. Коэффициент рекомбинации по модели Натансона при учете искривления траектории равен

$$\alpha_H = \frac{\bar{v}}{\lambda} \int_0^{\rho_0} 2\pi\rho d\rho \int_{r_0}^b \frac{2dR}{\sqrt{1 + e^2/RE - \rho^2/R^2}}.$$

Здесь r_0 — наименьшее расстояние сближения ядер; $E = 3T/2$ — энергия относительного движения ядер; ρ_0 — прицельный параметр соударения, при котором наименьшее расстояние сближения равно b . Меняя порядок интегрирования и используя критический радиус $b = e^2/2T$, получаем

$$\alpha_H = (4\pi b^3 \bar{v} / \lambda) \int_0^1 x^2 dx \sqrt{1 + 4/3x} = 2,22e^6 N_a \sigma / M^{1/2} T^{5/2}. \quad (9.356)$$

Точное решение этой задачи, выполненное Бейтсом и Моффетом [122], приводит к следующему значению коэффициента рекомбинации:

$$\alpha = 2,95e^6 N_a \sigma / M^{1/2} T^{5/2}. \quad (9.36)$$

Коэффициент рекомбинации в предельном случае больших плотностей газа, когда $\lambda \ll b$, был вычислен Ланжевенем [123]. На каждый из ионов, находящихся на расстоянии R друг от друга, действует электрическое поле напряженностью e/R^2 . Под действием этого поля ионы движутся навстречу друг дру-

гу, причем пока $\lambda \ll R$, скорость их сближения равна скорости дрейфа ω в электрическом поле: $\omega = (K_+ + K_-)e/R^2$, где K_+ , K_- — подвижности соответствующих ионов в данном газе. Перейдем в систему координат, где один из ионов покоится. Тогда число ионов другого сорта, попадающих на покоящийся центр в единицу времени, равно $4\pi R^2 \omega N_i$ (N_i — плотность ионов), откуда коэффициент рекомбинации ионов

$$\alpha = 4\pi e(K_+ + K_-). \quad (9.37)$$

Таким образом, при больших плотностях газа коэффициент тройной рекомбинации положительных и отрицательных ионов

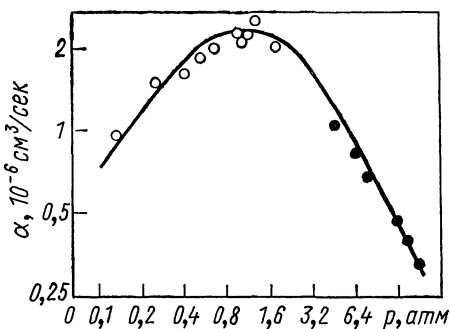


Рис. 9.12. Сравнение коэффициента рекомбинации положительных и отрицательных ионов в воздухе, рассчитанного Натансоном (сплошная кривая) с измеренным Сайерсом [116] (○) и Махлером [124] (●).

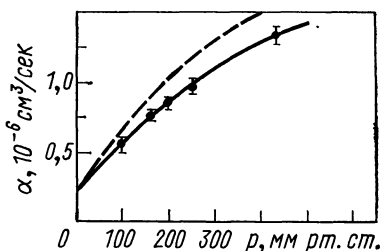


Рис. 9.13. Коэффициент рекомбинации положительных и отрицательных ионов в аргоне с примесью NO: ● — эксперимент [79]; — — — расчет по формуле Томсона, — — — расчет по формуле Натансона.

определяется диффузионным потоком ионов одного сорта на ион другого сорта, в случае малых плотностей газа — гидродинамическим потоком. Натансон [111] построил теорию тройной рекомбинации ионов, которая учитывает наличие обоих потоков. Полученный им результат в пределе больших плотностей газа переходит в формулу Ланжевена (9.37), при малых плотностях он близок к результату Томсона и был рассмотрен выше. На рис. 9.12 проводится сравнение результата Натансона с измерениями Сайерса [106] и Махлера [124]. На рис. 9.13 коэффициент рекомбинации положительных и отрицательных ионов, измеренный [79] в аргоне с примесью NO, сравнивается с найденным по формуле Томсона и Натансона. Бейтс и Фланери [125] обобщили теорию Натансона на случай произвольных масс ионов и нейтральной частицы.

На рис. 9.14 приведена качественная зависимость коэффициента рекомбинации положительного и отрицательного ионов

от плотности газа. В области 1 рекомбинация определяется парными соударениями ионов, в области 2 коэффициент рекомбинации пропорционален плотности газа, в области 3 справедлива теория Ланжевена и коэффициент рекомбинации обратно пропорционален плотности газа. Коэффициент рекомбинации в области 1 по порядку величины равен $\alpha_1 \geq \hbar^2/m\sqrt{\mu T}$, в области 2 $\alpha_2 \sim \sqrt{\beta e^2/\mu N_a e^6/T^3}$, в области 3 $\alpha_3 \sim e/\sqrt{\beta \mu N_a}$. Здесь μ — приведенная масса ядер; T — тепловая энергия частиц; β — поляризуемость частиц газа; N_a — плотность газа. Отсюда нетрудно оценить плотности газа, при которых происходит переход от одной зависимости к другой. Переход от первой ко второй области происходит при плотности газа $N_1 \sim \sim a_0(T/e^2)^{5/2}\beta^{-1/2}$ (a_0 — радиус Бора), максимальное значение коэффициента рекомбинации достигается при плотности газа $N_2 \sim (T/e^2)^3/\beta^{-1/2}$. Для воздуха при комнатной температуре порядок этих величин равен 10^{17} и 10^{20} см⁻³ соответственно. Максимальное значение коэффициента рекомбинации по порядку величины равно $\alpha_{\text{макс}} \sim e^4\mu^{-1/2}T^{-3/2}$. Для воздуха при комнатной температуре эта величина оказывается порядка 10^{-6} см³/сек.

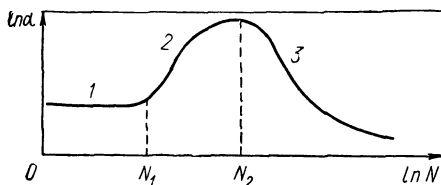


Рис. 9.14. Качественная зависимость коэффициента рекомбинации положительного и отрицательного ионов от плотности газа.

Максимальное значение коэффициента рекомбинации с точностью до постоянного множителя, согласно формуле Томсона (9.27), равно

$$\alpha_{\text{макс}} = ke^4/\mu^{1/2}T^{3/2}, \quad (9.38)$$

где k — численный коэффициент; μ — приведенная масса ионов. Численный коэффициент k зависит только от соотношения между массами ионов и частиц газа, но не зависит от других параметров системы. Максимальное значение коэффициента рекомбинации достигается при плотности газа, когда она по порядку величины равна $N \sim T/e^2\sigma$, где σ — сечение рассеяния при столкновении ионов с частицами газа. Максимальное значение коэффициента рекомбинации положительного и отрицательного ионов в газе, согласно формуле (9.38), оказывается порядка константы упругого соударения при столкновении положительного и отрицательного ионов в случае рассеяния на заметный угол.

При комнатной температуре максимальное значение коэффициента рекомбинации становится порядка 10^{-6} см³/сек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
2. O'Malley T. F. Phys. Rev., 1966, v. 150, p. 14.
3. O'Malley T. F. Phys. Rev., 1967, v. 155, p. 59.
4. Бучельникова И. С. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1959, т. 35, с. 783.
5. Schulz G. J., Asundi R. K. Phys. Rev., 1967, v. 158, p. 25.
6. Christophorou L. G. e. a. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1949.
7. Ehrhardt H. e. a. Phys. Rev., 1968, v. 173, p. 222.
8. Boness M. J., Hasted J. B., Larkin J. W. Proc. Roy. Soc., 1968, v. A305, p. 493.
9. Chantry P. J. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 3180.
10. Schulz G. J., Spence D. Phys. Rev. Lett., 1969, v. 22, p. 47.
11. Henderson W. R., Fite W. L., Brackmann R. T. Phys. Rev., 1969, v. 183, p. 157.
12. Spence D., Schulz G. J. Phys. Rev., 1969, v. 188, p. 280.
13. Spence D., Schulz G. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 5424.
14. Hagstrum H. D. Rev. Mod. Phys., 1951, v. 23, p. 185.
15. Schulz G. J. Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 178.
16. Chantry P. J., Schulz G. J. Phys. Rev., 1967, v. 156, p. 134.
17. Branscomb L. M. e. a. Phys. Rev., 1958, v. 111, p. 504.
18. Elder F. A., Villarejo D. Ingram M. G. J. Chem. Phys., 1965, v. 43, p. 758.
19. Chantry P. J. Phys. Rev., 1968, v. 172, p. 125.
20. Van Brunt R. J., Kiefier L. J. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 1900.
21. Schulz G. J. Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 178.
22. O'Malley T. F., Taylor H. S. Phys. Rev., 1968, v. 176, p. 207.
23. Mahan B. H., Walker J. C. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 3780.
24. Christodoulides A. A., Christophorou L. G. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 469.
25. Смирнов Б. М. Атомные столкновения и элементарные процессы в плазме. М., Атомиздат, 1968, с. 230.
26. Christophorou L. G., McCorkle D. L., Carter J. G. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 253.
27. Stamatovic A., Schulz G. J. Phys. Rev., 1969, v. 188, p. 213.
28. Mahan B. H., Young C. E. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 2192.
29. Davis F. J., Nelson D. R. Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, p. 461.
30. Fehsenfeld F. C. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2000.
31. Christophorou L. G., McCorkle D. L., Anderson V. E. J. Phys., 1971, v. 4B, p. 1163.
32. Compton R. N. e. a. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4634.
33. Fehsenfeld F. C. Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, v. 15, p. 419.
34. Christophorou L. G., Blaunstein R. P. Rad. Res., 1969, v. 37, p. 229.
35. Mullen J. H. e. a. Proc. IEEE, 1971, v. 59, p. 605.
36. Mentzoni M. H., Donohoe J. Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, v. 13, p. 199.
37. Hirsch M. H. e. a. Phys. Rev., 1969, v. 178, p. 175.
38. Pack J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 4316.
39. Stockdale J. A. e. a. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 3267.
40. Bouby L., Abgral H. Proc. of 5-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Leningrad, 1967, p. 584.
41. Phelps A. V., Vosshall R. E. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 3246.
42. Chaney E. L., Christophorou L. G. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 883.
43. Hurst G. S., Bortner T. E. Phys. Rev., 1959, v. 114, p. 116.
44. Chanin L. M., Phelps A. V., Biondi M. A. Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 219.
45. Pack J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 1870.
46. Gunton R. C., Shaw T. M. Phys. Rev., 1965, v. 140A, p. 748.
47. Weller C. S., Biondi M. A. Phys. Rev., 1968, v. 172, p. 198.
48. Warman J. M., Fessenden R. W. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 4719.
49. Чибисов М. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1965, т. 49, с. 852.
50. Гуревич Л. Э. Основы физической кинетики. М.—Л., Физматгиз, 1940.
51. Bloch F., Bradbury N. E. Phys. Rev., 1935, v. 48, p. 689.

52. Палкина Л. А., Смирнов Б. М., Фирсов О. Б. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1971, т. 61, с. 1394.
53. Spence D., Schulz G. J. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 1802, 2182
54. Linder F., Schmidt H. Z. Naturforsch., 1971, Bd. 26a, S. 1617.
55. Gray R. L. e. a. Chem. Phys. Lett., 1972, v. 13, p. 51.
56. Spence D., Schulz G. J. Phys. Rev., 1971, v. 3A, p. 1968.
57. Herzenberg A. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 4992.
58. Herzenberg A. Proc. of 6-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Massachusetts, 1969, p. 492.
59. Burrow P. D., Sanche L. Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 333.
60. Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L. Advances At. Mol. Phys., 1969, v. 5, p. 1.
61. Ferguson E. E. Acc. Chem. Res., 1970, v. 3, p. 402.
62. Schmeltekopf A. L., Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. Astrophys. J., 1967, v. 148, p. L155.
63. Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L. Advances. Chem. Ser., 1969, No. 80, p. 83.
64. Dunkin D. B., Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 987
65. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E., Schmeltekopf A. L. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 1884.
66. Fehsenfeld F. C. e. a. Canad., J. Chem., 1969, v. 47, p. 1793.
67. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 3512.
68. Moruzzi J. L., Ekin J. W., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 3070.
69. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2614.
70. Bohme D. K., Young L. B. J. Amer. Chem. Soc., 1970, v. 92, p. 3301.
71. Frommhold L. Fortsch. Phys., 1964, v. 12, p. 597.
72. Pack J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 1870.
73. Phelps A. V. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 1783.
74. Mandl A., Kivel B., Evans E. W. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 2363.
75. Mandl A. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 4129.
76. McFarland M. e. a. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2358.
77. Siegel M. W. e. a. Phys. Rev., 1972, v. 6A, p. 607.
78. Van Lint V. A. J., Wyatt M. E. 6 Ann. Gaseous Conf. Pitsburg, 1963.
79. Mahan B. H., Person J. C. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3683.
80. Greaves C. J. Electronics and Control., 1964, v. 17, p. 171.
81. Hirsh M. N., Halpern G. M., Wolf N. S. Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, v. 13, p. 199.
82. Eisner P. M., Hirsh M. N. Phys. Rev. Lett., 1971, v. 26, p. 874.
83. Barrow P. D., Sanche L. Phys. Rev. Lett., 1972, v. 28, p. 333.
84. Wilson D. E., Armstrong D. A. Canad. J. Chem., 1970, v. 48, p. 598.
85. McGowan S. Canad. J. Phys., 1967, v. 45, p. 439.
86. Moseley J. T., Aberth W. H., Peterson J. R. J. Geophys. Res., 1972.
87. Aberth W. e. a. Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 979.
88. Rundel R. D., Aitken K. L., Harrison M. F. A. J. Phys., 1969, v. B2, p. 954.
89. Gaily T. D., Harrison M. F. A. J. Phys., 1970, v. B3, p. L25.
90. Peterson J. R. e. a. Phys. Rev., 1971, v. 3A, p. 1651.
91. Weiner J., Peatman B., Berry R. S. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 1825.
92. Spence D., Schulz G. J. Phys. Rev., 1972, v. 5A, p. 724.
93. Радциг А. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1974.
94. Bates D. R., Lewis J. T. Proc. Phys. Soc., 1955, v. A68, p. 173.
95. Смирнов Б. М. «Докл. АН СССР», 1965, т. 161, с. 92.
96. Victor G. A. Proc. of 6-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Massachusetts, 1969, p. 1013
97. Drukarev G. F., Rokotjan E. W. Proc. of 6-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Massachusetts, 1969, p. 1018.
98. Радциг А. А., Смирнов Б. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1970, т. 60, с. 521.

99. Радиг А. А., Смирнов Б. М. «Теплофизика высоких температур», 1972, т. 10, с. 29.
100. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М., Физматгиз, 1958.
101. Olson R. E. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2979.
102. Thomson J. J. Philos. Mag., 1924, v. 47, p. 337.
103. Loeb V. Basic Processes in gaseous electronics. Berkeley, 1955.
104. Langevin P. Ann. Chem. Phys., 1905, v. 8, p. 245.
105. Dalgarno A., McDowell R. C., Williams A. Philos. Trans. Roy. Soc., 1958, v. A250, p. 411.
106. Sayers J. Proc. Roy. Soc., 1938, v. A169, p. 83.
107. Erikson H. A. Phys. Rev. 1908, v. 27, p. 473.
108. Phillips P. Proc. Roy. Soc., 1910, v. A33, p. 246.
109. Gardner M. E. Phys. Rev., 1938, v. 53, p. 75.
110. Сайерс Д. В кн.: Атомные столкновения. Под ред. Д. Бейтса. Пер. с англ. М., «Мир», 1964, с. 248.
111. Натансон Г. Л. «Ж. техн. физ.», 1959, т. 19, с. 1373.
112. Brueckner K. A. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 439.
113. Feibelman P. J. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2446.
114. Mahan B. H., Person J. C. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 2851.
115. London S. A., Keck J. C. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 374.
116. Parks E. K. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 1483.
117. Bates D. R., Flanery M. R. Proc. Roy. Soc., 1968, v. A302, p. 367.
118. Carlton T. S., Mahan B. H. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3683.
119. Fisk G. A., Mahan B. H., Parks E. K. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 2649.
120. Flanery M. R. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 546.
121. Flanery M. R. Phys. Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 1729.
122. Bates D. R., Moffett R. J. Proc. Roy. Soc., 1966, v. A291, p. 1.
123. Langevin P. Ann. Chem. Phys., 1903, v. 28, p. 289, 433.
124. Mächler W. Z. Phys., 1936, Bd. 104, S. 1.
125. Bates D. R., Flanery M. R. J. Phys., 1969, v. B2, p. 184.
126. Rapp D., Sharp T. E., Bridgla D. D. Phys. Rev. Lett., 1965, v. 14, p. 533.
127. Compton R. N., Christophorou L. G. Phys. Rev., 1967, v. 154, p. 110.
128. Sharp T. E., Dowell J. T. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 1530.
129. Sharp T. E., Dowell J. T. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 3024.
130. Compton R. N., Stockdal J. A., Reinhardt P. W. Phys. Rev., 1969, v. 180, p. 111.
131. Fiquet-Fayard F. e. a. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 2540.
132. Biondi M. A. Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 2005.
133. Fox R. E. Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 2008.
134. Biondi M. A., Fox R. E. Phys. Rev., 1958, v. 109, p. 2012.
135. Stelman D., Moruzzi J. L., Phelps A. V. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4183.

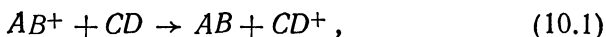
§ 10.1. МЕХАНИЗМЫ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

Ионно-молекулярные реакции занимают важное место среди процессов, протекающих в низкотемпературной плазме. Ион обладает гораздо большей химической активностью, чем атом или молекула, из которых он образовался. Поэтому даже в химически малоактивных газах или их смесях возможно большое число реакций, приводящих к химическим превращениям ионов. Это влияет на свойства слабоионизованной плазмы и определяет основной сорт ионов, которые в ней имеются. Например [1], в верхней атмосфере Земли на высоте 100—400 км основным сортом ионов является NO^+ , хотя число молекул NO , из которых этот ион может образоваться в результате их ионизации, составляет примерно 10^{-9} от общего числа нейтральных частиц. Такая ситуация обусловлена протекающими в верхней атмосфере ионно-молекулярными реакциями, которые приводят к превращению первоначально образующихся в верхней атмосфере Земли ионов O^+ и N_2^+ в более устойчивые при этих условиях ионы NO^+ .

Основной сорт ионов в слабоионизованной плазме, как и относительное число ионов данного сорта, не всегда может быть однозначно определен свойствами газа или смеси газов, в которых ионы образуются. Если плазма быстро разрушается (в результате рекомбинации заряженных частиц или ухода их на стенки), то относительное число ионов данного сорта зависит от скоростей процессов образования и разрушения ионов данного сорта и от скорости процесса перехода между ионами разного сорта — скорости ионно-молекулярных реакций. Определению последней характеристики посвящена данная глава.

Подробная информация по ионно-молекулярным реакциям представлена в монографии Мак-Даниеля и др. [2]. Поэтому в данной главе мы остановимся лишь на некоторых вопросах данной проблемы.

Ионно-молекулярные реакции протекают по одной из схем:



Написанные схемы охватывают всевозможные случаи, если считать, что частицы A , B , C , D могут быть атомами, молекулами или вообще отсутствовать (например, $D=0$, так что процесс (10.1) идет по схеме $AB^+ + C \rightarrow AB + C^+$), а также полагать, что продукты реакции могут находиться в неустойчивом состоянии и распадаться на составные части. Простейшие типы ионно-молекулярных реакций — это реакции срыва, при которых сталкивающиеся частицы не изменяют траектории движения в результате реакции, а также реакции с образованием долгоживущего комплекса. В последнем случае сталкивающиеся частицы образуют в процессе столкновения связанное состояние, время жизни которого значительно превышает характерное время перехода между состояниями системы сталкивающихся частиц. В результате система реагирующих иона и молекулы «забывает» о начальном состоянии и конечное состояние системы определяется статистическими законами.

К указанным предельным типам химических реакций мы будем обращаться в конкретных случаях. Реакция срыва осуществляется тогда, когда переходы частиц происходят при больших расстояниях между сталкивающимися частицами, где потенциал взаимодействия между ними мал по сравнению с кинетической энергией частиц. Например, для процесса перезарядки $Kr^+ + CO \rightarrow Kr + CO^+$ дефект реакции составляет менее 0,01 эв. Поэтому при энергиях соударения, превышающих тепловые энергии, переход электрона в данной реакции может происходить при больших прицельных параметрах соударения, когда сталкивающиеся частицы движутся по прямолинейным траекториям. Данный механизм ионно-молекулярных реакций лучше подходит к описанию реакций при больших энергиях соударения частиц — порядка нескольких электронвольт.

При малых энергиях соударения более приемлемой для описания ионно-молекулярных реакций является статистическая теория, поскольку сталкивающиеся ион и молекула сближаются в результате поляризационного захвата до расстояний порядка атомных. При таких расстояниях между состояниями системы сталкивающихся частиц осуществляются интенсивные переходы. В частности, кинетическая энергия сталкивающихся частиц может быть израсходована на возбуждение внутренних степеней свободы, что приводит к образованию долгоживущего (по сравнению со временем столкновения иона и молекулы) комплекса. Тогда распределение системы сталкивающихся частиц по конечным состояниям подчиняется статистическим законам. Заметим, что статистическая теория реакций может быть применима не только в случае образования долгоживущего комплекса. Она справедлива, если взаимодействие между сталкивающимися частицами велико и приводит к интенсивному переходу между их состояниями, так что за время соударения система частиц пройдет через некоторое состояние неоднократно. А это возмож-

но и при соударении без образования долгоживущего комплекса, если взаимодействие между реагирующими ионом и молекулой велико.

Статистическая теория ионно-молекулярных реакций была развита в ряде работ [3—12, 21, 22]. Подробно этот вопрос исследован в монографии Е. Е. Никитина [10], в работах которого статистическая теория ионно-молекулярных реакций развита наиболее полно, и обзоре Е. Е. Никитина и С. Я. Уманского [12]. Ясно, что при построении статистической теории ионно-молекулярных реакций в конечном итоге мы выразим константу процесса через параметры комплекса, который образуется в процессе столкновения иона и молекулы и между состояниями которого интенсивно происходят переходы. Мы представим здесь простой вариант статистической теории ионно-молекулярных реакций [3], в котором предполагается, что переходы между состояниями в системе сталкивающихся частиц происходят вплоть до больших расстояний между ними. В этом случае вместо параметров комплекса результат статистической теории выражается через параметры сталкивающихся частиц и продуктов реакции.

В основу статистической теории переходов положено то, что в результате захвата или тесного сближения частиц происходят интенсивные переходы между состояниями образуемого в процессе столкновения молекул комплекса, причем из-за сильного взаимодействия между частицами все состояния системы смешиваются. Другими словами, каждое состояние комплекса система проходит много раз. Тогда вероятность распада комплекса с образованием частиц в данном состоянии будет определяться законами статистической физики и не будет зависеть от начального состояния системы.

Сечение перехода σ_{12} между двумя состояниями системы сталкивающихся молекул 1 и 2 равно

$$\sigma_{12} = \sigma_{\text{захв}}^{(1)} \omega_2. \quad (10.3)$$

Здесь $\sigma_{\text{захв}}^{(1)}$ — сечение захвата или тесного сближения частиц, приводящего к интенсивным переходам между состояниями системы. Оно определяется начальным состоянием молекул 1 и зависит как от скорости столкновения молекул, так и от их ориентаций и практически не зависит от колебательного или вращательного возбуждения молекул; ω_2 — вероятность распада комплекса с образованием молекул в состоянии 2. Эта вероятность в соответствии с рассматриваемым механизмом переходов не зависит от начального состояния частиц.

Сечение перехода между состояниями 2 и 1 при данном механизме перехода $\sigma_{21} = \sigma_{\text{захв}}^{(2)} \omega_1$, где $\sigma_{\text{захв}}^{(2)}$ — сечение образования комплекса, если сталкивающиеся частицы находятся в состоянии 2; ω_1 — вероятность распада комплекса по данному каналу, приводящему к образованию молекул в состоянии 1.

Воспользуемся принципом детального равновесия, устанавливающим связь между сечениями прямого σ_{12} и обратного σ_{21} переходов. Принцип детального равновесия, который может быть положен в основу статистической теории, дает

$$v_1 \sigma_{12} \frac{d\Gamma_1}{d\varepsilon} = v_2 \sigma_{21} \frac{d\Gamma_2}{d\varepsilon}, \quad (10.4)$$

где v_1, v_2 — относительная скорость столкновения частиц в соответствующем канале; $d\Gamma_n/d\varepsilon$ — плотность состояний, входящих на единичный интервал энергии для n -го состояния частиц. Подставив в данное соотношение выражения для сечений перехода, получим, что вероятность распада комплекса по данному каналу ω_n , которая в соответствии с рассматриваемым механизмом реакции не зависит от начального состояния сталкивающихся частиц, пропорциональна величине

$$\omega_n = \text{const } v_n \sigma_{\text{захв}}^{(n)}(v_n) d\Gamma_n/d\varepsilon. \quad (10.5)$$

Отсюда получаем, что константа перехода между данными состояниями $k_{12} = v \sigma_{12}$, согласно статистической теории, равна

$$k_{12} = k_{\text{захв}}^{(1)} \frac{k_{\text{захв}}^{(2)} d\Gamma_2/d\varepsilon}{\sum k_{\text{захв}}^{(n)} d\Gamma_n/d\varepsilon}. \quad (10.6)$$

Здесь $k_{\text{захв}}^{(n)} = v_n \sigma_{\text{захв}}^{(n)}$ — константа образования комплекса, если сталкивающиеся частицы находятся в n -ом состоянии; сумма в знаменателе берется по всем состояниям, в которые возможны переходы.

В реальном случае статистическая теория ионно-молекулярной реакции позволяет получить верхний предел для константы данного перехода. Действительно, статистическая теория применима при частых переходах между состояниями системы по сравнению с временем соударения. Если соударение происходит быстро и переходы не успевают осуществиться, то вероятность и константа процесса окажутся меньше, чем дает статистическая теория.

Статистическая теория в форме (10.6) соответствует наиболее простой ситуации, когда число частиц в результате реакции не изменяется, статистическое равновесие в процессе соударения успевает установиться по всем степеням свободы и в системе нет дополнительных законов сохранения, вытекающих из симметрии конкретной задачи. Условие статистического равновесия по всем степеням свободы реально не выполняется, так что при построении статистической модели ионно-молекулярной реакции приходится использовать некоторые предположения, справедливость которых проверяется на эксперименте. Поэтому роль эксперимента при построении статистической теории велика, особенно в тех случаях, когда партнеры могут быть

заменены изотопами, и такой эксперимент дает больше информации. В этом отношении представляют интерес простейшие реакции, например $\text{H}_2^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_3^+ + \text{H}$ и подобная ей, где некоторые или все протоны заменены дейтонами. Данная реакция подробно исследована экспериментально [102—106] и является удобной для построения статистической теории [3, 5, 21, 22].

Статистический метод описания ионно-молекулярных реакций использует ограниченную информацию о партнерах и значительно проще других методов. Не претендуя на точность описания деталей процесса, статистическая теория правильно передает основные его черты.

При теоретическом исследовании ионно-молекулярных реакций могут быть использованы и традиционные методы теории химических реакций (см., например, [10, 13, 14]). В основу такой теории заложена информация о потенциальных поверхностях квазимолекулы, составленной из сталкивающихся частиц, которые характеризуют энергию квазимолекулы при разных конфигурациях ядер и заданном электронном состоянии частиц при бесконечном расстоянии между ними. В подобной постановке задачи химическая реакция понимается как переход с одной потенциальной кривой на другую или же как переход из одной области конфигурационного пространства в другую на одной и той же потенциальной кривой. Проблемой при таком подходе к задаче в каждом конкретном случае является нахождение потенциальных поверхностей и способов перехода между ними (или для одной из них), приводящих к осуществлению химической реакции.

§ 10.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ

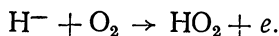
Если не останавливаться на деталях экспериментов, то существует ограниченное число методов измерения константы ионно-молекулярных реакций. Схема установки при использовании метода движущейся послеразрядной плазмы показана на рис. 9.9, где исследовались реакции отрицательного иона с молекулами. В этом методе создается разряд в проточном газе. В послеразрядной области газ смешивается с реагирующим и течет дальше. На некотором расстоянии от области смешивания газов с помощью масс-спектрометра измеряется относительное число ионов каждого сорта при разной скорости прокачки реагирующего газа. Полученные зависимости позволяют восстановить константы соответствующих ионно-молекулярных реакций при тепловых энергиях ионов.

В качестве примера на рис. 10.1 приведена полученная на этой установке зависимость тока отрицательных ионов разного сорта от потока кислорода при изучении реакции отрицательных ионов с молекулой кислорода. В таком эксперименте газ,

состоящий из гелия с малой примесью аммиака, прогоняется через область газового разряда. После прохождения этой области в данной смеси образуется определенное число положительных и отрицательных ионов разного сорта. Далее к данной смеси добавляется кислород и после прохождения области реакций (см. рис. 9.9) измеряется относительное число ионов разного сорта. Снимается зависимость числа ионов каждого сорта от давления кислорода, которое однозначно определяется его потоком. Это позволяет выявить реакции, которые протекают на протяжении всей области реакций.

В частности, для представленного на рис. 10.1 случая имеем, что для рассматриваемой области давления кислорода ионы типов OH^- , O^- , $\text{OH}^-\cdot\text{H}_2\text{O}$, O_2^- образуются из электронов и некоторых отрицательных ионов лишь в малой части области реакций. Что же касается отрицательного иона водорода, то его плотность на выходе экспоненциально падает с увеличением давления кислорода.

Поскольку известно давление кислорода в области реакции и время прохождения газом этой области, то можно восстановить константу разрушения отрицательного иона водорода при соударении с молекулой кислорода. Разрушение отрицательного иона водорода не приводит к появлению отрицательных ионов другого сорта, которые были бы зарегистрированы, так что оно связано с образованием свободных электронов. Поэтому в данном случае процесс протекает по схеме



Энергия, выделяемая при образовании молекулы HO_2 , позволяет освободиться электрону. Подобный анализ дает возможность восстановить константы ионно-молекулярных реакций в других случаях и выяснить уравнения этих реакций.

Метод дрейфовой трубки [16—18] позволяет измерить константу ионно-молекулярной реакции при различных энергиях иона. Схема измерения состоит в следующем. Ионы, создаваемые в разрядном источнике, впрыскиваются в дрейфовую каме-

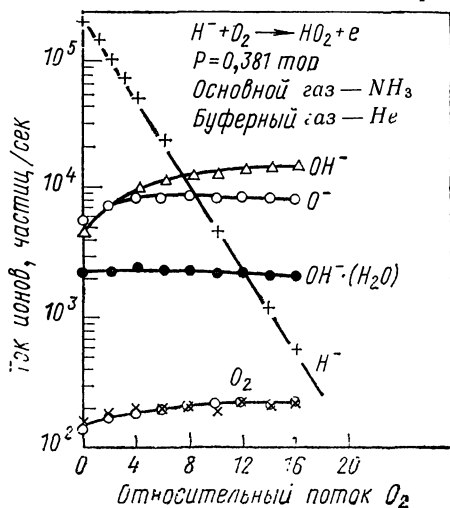


Рис. 10.1. Зависимость тока отрицательных ионов от относительного потока кислорода при исследовании реакции отрицательных ионов с молекулами кислорода.

ру в некоторый момент времени и движутся в ней в постоянном электрическом поле. Газ в дрейфовой камере того же сорта, что и ионы, но к нему добавлена малая примесь реагирующего газа. Ионы движутся в собственном газе в постоянном электрическом поле, вступая в реакцию с молекулами примеси. Образующиеся в результате реакции ионы движутся с другой дрейфовой скоростью. В конце дрейфовой камеры с помощью масс-спектрометра измеряется зависимость тока ионов каждого сорта от времени. Используя это, на основе значений подвижности ионов каждого сорта и давления основного газа и примеси нетрудно восстановить константу реакции ионов основного газа с молекулами примеси при данном отношении напряженности поля к давлению газа. Поскольку отношение напряженности постоянного электрического поля к давлению газа однозначно определяет функцию распределения ионов каждого сорта по энергиям и их среднюю энергию, измерения позволяют восстановить зависимость константы ионно-молекулярной реакции от энергии иона при тепловых энергиях молекул. Энергия ионов в эксперименте такого рода ограничивается величинами порядка нескольких электронвольт.

При исследовании ионно-молекулярных реакций, в которых энергия налетающего иона порядка электронвольта и выше, используются экспериментальные методы физики атомных столкновений. Именно, пучок ионов пропускается через газ малого давления и по ослаблению пучка ионов, а также по появлению медленных ионов другого сорта в камере столкновений устанавливается величина константы ионно-молекулярной реакции. Указанные и другие экспериментальные реакции подробно рассмотрены в монографии Мак-Даниеля и др. [2].

§ 10.3. ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ МАЛЫХ ЭНЕРГИЯХ СОУДАРЕНИЯ

При малых энергиях химические превращения иона, сталкивающегося с молекулой, определяются в первую очередь захватом иона молекулой. В результате захвата сталкивающиеся частицы сближаются до атомных расстояний, что приводит к сильному взаимодействию между ними и повышает вероятность химической реакции. В процессе сближения иона и атома возможна передача энергии от поступательных степеней свободы к колебательным. Обмен энергией между разными степенями свободы молекулы приводит к тому, что у иона не хватает энергии, чтобы удалиться от молекулы, и сталкивающиеся частицы образуют долгоживущее (по сравнению с временем пролета) связанное состояние.

Будем считать, что сближение иона и молекулы происходит в результате поляризационного захвата иона молекулой. Сечение поляризационного захвата равно [23] $\sigma_{\text{захв}} = 2\pi\sqrt{\beta e^2/\mu v^2}$,

где β — поляризуемость молекулы; μ — приведенная масса иона и молекулы; v — относительная скорость соударения. Отсюда константа захвата равна [24]

$$k_{\text{захв}} = 2\pi \sqrt{\beta e^2 / \mu} \quad (10.7)$$

и не зависит от температуры газа. Эта формула может быть записана в виде

$$k_{\text{захв}} = 9,0 \cdot 10^{-10} \sqrt{\beta / \mu} \text{ см}^3/\text{сек}, \quad (10.8)$$

где поляризуемость β выражена в атомных единицах, а приведенная масса μ сталкивающихся частиц — в единицах протонных масс.

Проследим за развитием системы после захвата. Сталкивающиеся частицы обближаются до расстояний порядка атомных, взаимодействие между ними возрастает, так что возможны переходы как между колебательно-вращательными состояниями, так и между электронными. Если эти переходы успевают произойти, то статистически наиболее выгодная реакция приводит к образованию продуктов с наибольшими кинетическими энергиями, и тогда константа экзотермических реакций определяется формулой (10.7).

Наиболее выгодные условия имеют место при столкновении легкой частицы с тяжелой молекулой при малых энергиях, причем одна из этих частиц заряжена. В области притяжения между ними легкая частица легко возбуждает колебательные уровни молекулы, так что она не может выйти из поля притяжения, и сталкивающиеся частицы образуют связанное состояние. В результате за время жизни образованного комплекса достигается конформация ядер, при которых осуществляется электронный переход. Продукты реакции, которые в силу эндотермичности реакции обладают достаточными кинетическими энергиями, разлетаются. Таким образом, константа ионно-молекулярной реакции в данном случае определяется формулой (10.7).

В табл. 10.1 приведены константы реакций перезарядки иона гелия на некоторых молекулах при тепловых энергиях,

Таблица 10.1

Константы перезарядки иона гелия на молекулах при тепловых энергиях
 $10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек}$

Реакция	Эксперимент	Формула (10.7)
$\text{He}^+ + \text{N}_2$	17 [25]; 12 [26]; 14,5 [28]; 13 [29]; 15 [30, 31]; 14 [33]; 6,5 [34]; 17 [35]; 10 [36]	15,3
$\text{He}^+ + \text{O}_2$	15 [25]; 11 [27]; 10,5 [30, 31]; 12 [32]; 5,2 [34]; 9 [33, 36]	14,5
$\text{He}^+ + \text{CO}$	17 [25]; 14 [33]; 16,3 [35]	16,1
$\text{He}^+ + \text{NO}$	15 [25]; 12,5 [33]; 20,7 [35]	15,1

Т а б л и ц а 10.2
**Константы ионно-молекулярных реакций азота и водорода
при тепловых энергиях**

Реакция	Константа реакции, 10^{-10} см ³ /сек	
	Эксперимент	Формула (10.7)
$H_2^+ + N_2 \rightarrow N_2H^+ + H$	19,5 [37]	21,6
$HD^+ + N_2 \rightarrow$	16,3 [37]	17,7
$D_2^+ + N_2 \rightarrow N_2D^+ + D$	16,1 [37]	15,3
$N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H$	14,1 [37]	14,8
$N_2^+ + HD \rightarrow$	11,1 [37]	12,1
$N_2^+ + D_2 \rightarrow N_2D^+ + D$	12,6 [37]	10,5
$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H$	21,1 [38]	20,9
$HD^+ + HD \rightarrow$	18 [38]	17,1
$D_2^+ + D_2 \rightarrow D_3^+ + D$	16 [38]	14,8

а в табл. 10.2 — константы реакции молекулярных ионов азота и водорода с молекулой водорода при разных изотопических составах водорода, а также константы обратных реакций. Экспериментальные данные, приведенные в таблицах, близки к величинам, определяемым по формуле (10.7). Согласно проведенному анализу, формула (10.7) должна давать верхний предел для константы перезарядки. Однако при получении этой формулы мы не принимали во внимание взаимодействие иона с квадрупольным моментом молекулы, величина которого при расстояниях между частицами, обеспечивающих захват при тепловых энергиях, может приближаться к величине поляризационного взаимодействия. Поэтому небольшое превышение результата эксперимента над значением константы перезарядки, определяемой по формуле (10.7), может быть отнесено и к неточности теории.

В табл. 10.3 приведены значения константы разрушения молекулярных ионов инертных газов и молекулярных ионов, состоящих из атомов инертных газов и ионов водорода, при соударении с различными молекулами при температуре 200° K [39, 40]. Как видно, формула поляризационного захвата (10.8) лучше работает для легких ионов, чем для тяжелых.

Из формулы (10.7) следует, что при рассматриваемом механизме ионно-молекулярной реакции константа процесса не зависит от температуры. Это выполняется во многих случаях реакцией ионов с молекулами при тепловых энергиях. Так, на рис. 10.2—10.4 дана экспериментальная зависимость [45—47]

от отношения напряженности электрического поля к давлению газа для константы реакции ряда ионов с молекулами газов. Измерения проведены на основе метода дрейфовой трубки. Как видно, в представленных случаях константа ионно-молекуляр-

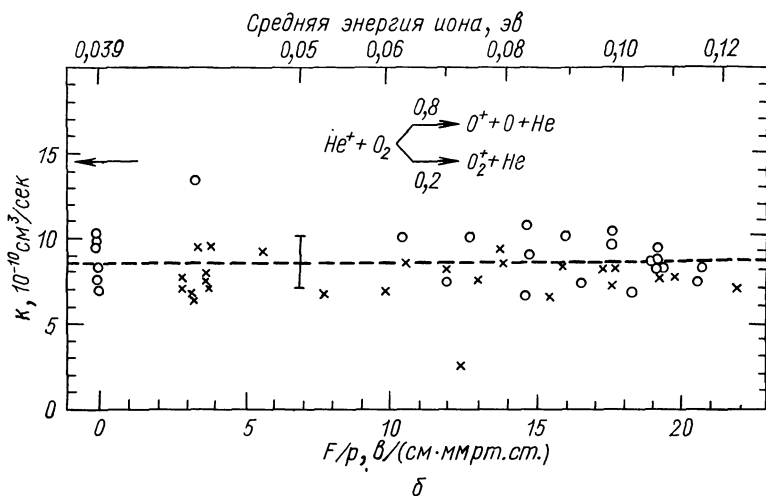
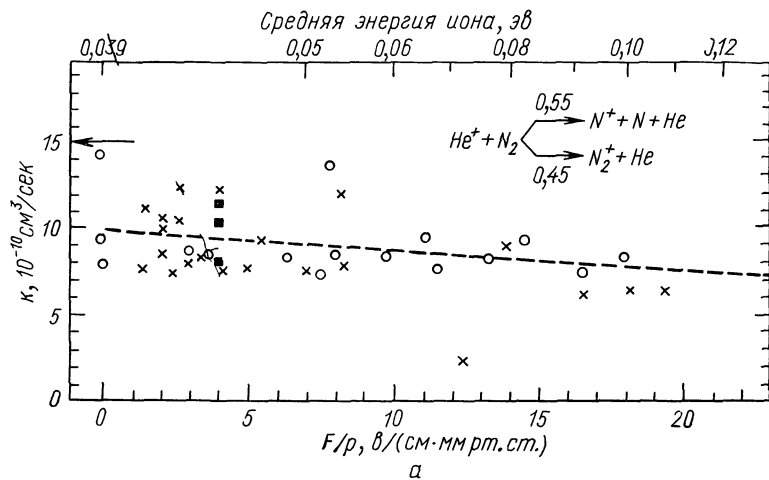


Рис. 10.2. Зависимость константы ионно-молекулярной реакции иона гелия с молекулой азота (а) и молекулой кислорода (б) от средней энергии иона [45].

ных реакций слабо зависит от средней энергии иона. На рис. 10.5—10.7 дана зависимость констант некоторых ионно-молекулярных реакций от температуры газа [31, 49, 50]. Из рисунков следует, что температурные зависимости для констант

Константы реакций для молекулярных ионов инертных газов и молекулярных ионов, состоящих из ионов водорода и атомов инертных газов, с различными молекулами при температуре 200° K

Реакция	Константа реакции, 10 ⁻¹⁰ см ³ /сек [39, 40]		Вероятность процесса при полярно- зационном захвате
	Эксперимент	Формула (10.8)	
He ₂ ⁺ + Ne → Ne ⁺ + 2He	6,0	6,17	1,0
He ₂ ⁺ + Ar → Ar ⁺ + 2He	2,0	11,6	0,2
He ₂ ⁺ + Kr → Kr ⁺ + 2He	0,18	13,6	0,013
He ₂ ⁺ + NO → NO ⁺ + 2He	13	12,1	1,1
He ₂ ⁺ + O ₂ → 2He + { O ₂ ⁺ O ⁺ +O }	10,5	10,4	1,0
He ₂ ⁺ + CO → CO ⁺ + 2He	14	13,1	1,1
He ₂ ⁺ + N ₂ → N ₂ ⁺ + 2He	13*	12,6	1,0
He ₂ ⁺ + CO ₂ → 2He + (CO ₂ ⁺) ^{*2}	18	14,4	1,2
He ₂ ⁺ + H ₂ → разные продукты реакции	5,3	16,8	0,32
Ne ₂ ⁺ + Ar → 2Ne + Ar ⁺	< 5 · 10 ⁻⁴	6,68	< 7 · 10 ⁻⁵
Ne ₂ ⁺ + Kr → 2Ne + Kr ⁺	< 5 · 10 ⁻³	7,03	< 7 · 10 ⁻⁴
Ne ₂ ⁺ + NO → 2Ne + NO ⁺	7,0	7,31	1,0
Ne ₂ ⁺ + O ₂ → 2Ne + { O ₂ ⁺ O ⁺ +O }	7,1	6,89	1,0
Ne ₂ ⁺ + CO → 2Ne + CO ⁺	5,1	8,01	0,6
Ne ₂ ⁺ + N ₂ → 2Ne + N ₂ ⁺	9,1	7,54	1,2
Ne ₂ ⁺ + CO ₂ → 2Ne + (CO ₂ ⁺) ^{*2}	11	8,18	1,3
Ne ₂ ⁺ + H ₂ → разные продукты реакции	1,1	15	0,07
Ar ₂ ⁺ + Kr → 2Ar + Kr ⁺	7,5	5,73	1,3
Ar ₂ ⁺ + NO → 2Ar + NO ⁺	0,024	6,50	0,004
Ar ₂ ⁺ + O ₂ → 2Ar + O ₂ ⁺	1,2	6,10	0,2
Ar ₂ ⁺ + CO → { 2Ar + CO ⁺ ArCO ⁺ + Ar }	8,5	7,10	1,2
Ar ₂ ⁺ + CO ₂ → CO ₂ ⁺ + 2Ar	11	7,04	1,5
Ar ₂ ⁺ + H ₂ → разные продукты реакции	4,9	15	0,33
HeNe ⁺ + Ne → Ne ₂ ⁺ + He	1,4 ^{*3}	4,45	0,3
ArKr ⁺ + Kr → Kr ₂ ⁺ + Ar	3,2	5,21	0,6
ArCO ⁺ + CO → C ₂ O ₂ ⁺ + Ar	4,6	7,11	0,6
HeH ⁺ + H ₂ } → разные продукты реакции	≥ 0,35	16,1	≥ 0,02
NeH ⁺ + H ₂ }	0,2	13,6	0,013
ArH ⁺ + H ₂ }	5,0	13,6 ^{*4}	0,33

Реакция	Константа реакции, 10^{-10} см ³ /сек [39, 40]		Вероятность процесса при поляри- зационном захвате
	Эксперимент	Формула (10.8)	
HeH ₂ ⁺ +H ₂	≥0,24	15,6	≥0,14
NeH ₂ ⁺ +H ₂	≤4·10 ⁻³	13,6	≤3·10 ⁻⁴
ArH ₂ ⁺ +H ₂	≤10 ⁻⁴	13,6	≤6·10 ⁻⁵
He ₂ H ⁺ +H ₂	3,0	15,0	0,18
Ne ₂ H ⁺ +H ₂	0,96	13,6	0,06
Ar ₂ H ⁺ +H ₂	0,3	13,6	0,02

- * При T=300° K константа равна [41] 6·10⁻¹⁰ см³/сек.
- ** Неустойчивое состояние (CO₂⁺) может далее распадаться по разным каналам.
- *** Согласно измерениям Витча и Оскама [42], при температуре 300° K константа равна 3·10⁻¹⁰ см³/сек.
- **** При T=300° K константа равна [43] 1,5·10⁻⁹ см³/сек.

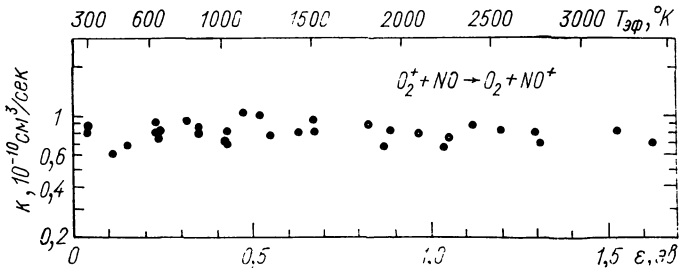


Рис. 10.3. Зависимость константы перезарядки иона кислорода O₂⁺ на молекуле NO от средней энергии иона [46]

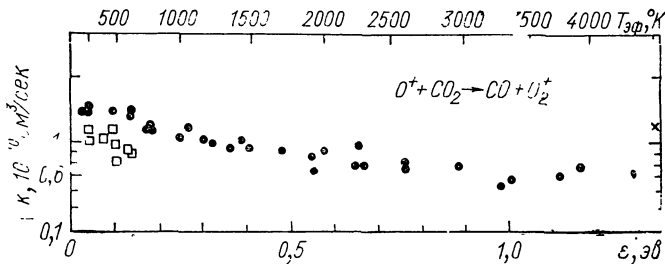


Рис. 10.4. Зависимость константы ионно-молекулярной реакции иона кислорода O⁺ с молекулой углекислого газа CO₂ от средней энергии иона:
□ — [46]; ● — [47]; × — [48].

реакций могут быть разными. Однако в тех случаях, когда константа реакции порядка константы захвата иона молекулой, константа ионно-молекулярной реакции слабо зависит от температуры. Особенно хорошо это выполняется, если реакция идет с участием легких частиц.

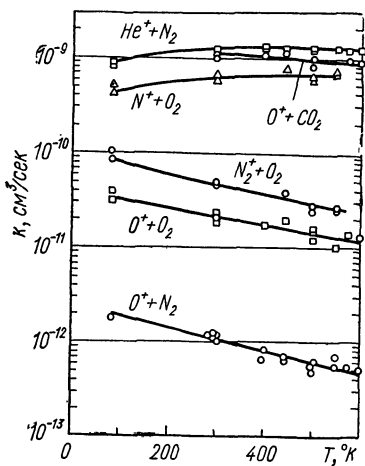


Рис. 10.5. Зависимость констант ряда ионно-молекулярных реакций от температуры [31].

Константа реакции для многих ионно-молекулярных реакций не зависит от энергии сталкивающихся частиц по следующей при-

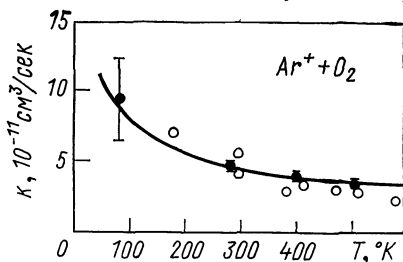


Рис. 10.6. Зависимость константы перезарядки для процесса $Ar^+ + O_2 \rightarrow Ar + O_2^+$ от температуры:

○ — [49]; ● — [50]; сплошная кривая соответствует зависимости $k = 7,8 \times 10^{-10} \text{ см}^3/\text{сек } T^{-1/2}$; где температура T выражена в градусах Кельвина.

чине. Сама реакция протекает при сильном взаимодействии частиц, так что для осуществления реакции необходимо сблизить сталкивающиеся ион и молекулу до расстояний порядка атомных. Это достигается в результате поляризационного захвата иона молекулой, который является первым этапом реакции.

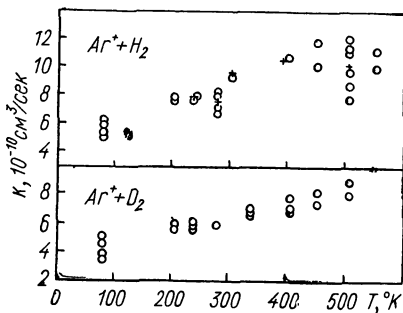


Рис. 10.7. Зависимость констант для процессов разрушения ионов Ar^+ при соударении с молекулами водорода и дейтерия от температуры [49].

Константа реакции пропорциональна константе поляризационного захвата иона молекулой, которая не зависит от температуры газа. Второй этап ионно-молекулярной реакции — перестройка внутри системы сталкивающихся частиц. Мы рассматриваем экзотермические реакции, так что всякая такая перестройка приводит в конечном итоге к реакции. Если перестройка происходит легко и осуществляется при разных конфигурациях сталкивающихся частиц, то вероятность

перехода в системе не зависит от энергии сталкивающихся частиц. Действительно, потенциал взаимодействия при тесном сближении иона с молекулой превышает энергию сталкивающихся частиц, и вероятность перестройки в системе сблизившихся иона и молекулы не зависит от их первоначальной энергии. Поэтому и константа реакции, которая является произведением константы поляризационного захвата на вероятность перестройки, не зависит от энергии столкновения. Не всякая конфигурация сталкивающихся частиц приводит к их перестройке, т. е. вероятность перестройки не равна единице. Следовательно, константа ионно-молекулярной реакции меньше константы поляризационного захвата.

Описанная ситуация хорошо выполняется, если в реакции наряду с тяжелыми участвуют легкие частицы или молекула (молекулярный ион) состоит из нескольких атомов. Тогда обмен энергией между некоторыми степенями свободы происходит эффективно, что облегчает перестройку в системе сталкивающихся частиц. Если же вероятность перестройки мала, то она зависит от энергии сталкивающихся частиц и от их внутреннего состояния. Так, на рис. 10.8 приведена зависимость [30] константы реакции процесса $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$ от колебательной температуры молекулы азота, в табл. 10.4 на основе этих

Таблица 10.4

Константа 10^{-10} см³/сек ионно-молекулярной реакции $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$ при температуре 300° К для разных колебательных уровней молекулы азота (поляризационный предел составляет $7,6 \cdot 10^{-10}$ см³/сек)

Номер уровня	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Константа реакции	0,012	0,012	0,5	1,2	2,6	3,6	4,4	4,6	4,6

данных представлены значения константы реакции при тепловых энергиях для разных колебательных уровней молекулы азота [30, 51]. Как видно, для молекулы азота в основном состоянии вероятность перестройки мала, т. е. конфигурации, при которых осуществляется переход с одной электронной поверхности энергии на другую, плохо достигаются. Для возбужденных состояний молекулы азота константа данной ионно-молекулярной реакции порядка константы поляризационного захвата иона молекулой. Механизм указанной реакции был рассмотрен в работе О'Малея [52] и Коэна [53].

В табл. 10.5 приведены экспериментальные значения констант ионно-молекулярных реакций между ионами и молекулами, содержащими кислород и азот, при тепловых энергиях. Эти реакции проходят в верхней атмосфере Земли на высотах начиная со 100 км, и их протекание влияет на свойства атмо-

сферы. С точки зрения физики ионно-молекулярных реакций: в этих случаях ядра реагирующих частиц имеют близкие массы, что может затруднить переходы. Приведенные в таблице результаты дают представление о том, насколько могут быть за-

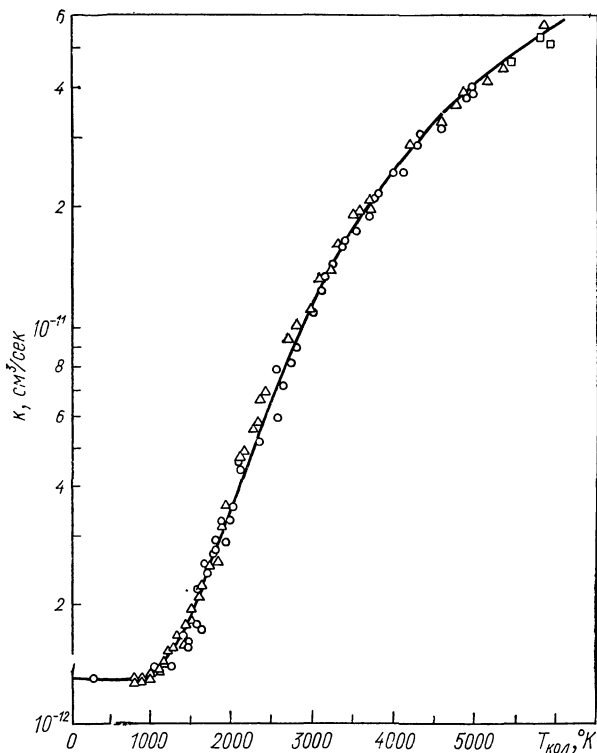


Рис. 10.8. Зависимость константы реакции $\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$ от колебательной температуры молекулы азота [30].

труднены переход с одной поверхности электронной энергии на другую и связанная с этим перестройка в системе сталкивающихся частиц.

Если вероятность перестройки в конфигурации сталкивающихся иона и молекулы мала, т. е. константа реакции мала по сравнению с константой поляризационного захвата, то, как было видно на примере реакции $\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$, константа процесса сильно зависит от внутреннего состояния сталкивающихся частиц. По этой причине результаты измерений констант такого типа реакций, выполненные в газе и в разряде, могут заметно различаться [77]. В разряде в результате столкновения

Таблица 10.5

Константы ионно-молекулярных химических реакций[#], 10^{-10} см³/сек, представляющих интерес для астрофизики, при тепловых энергиях

Реакция	$O^+ + O_2 \rightarrow$ $\rightarrow O_2^+ + O +$ $+1,5 \text{ эв}$	$O^+ + N_2 \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ +$ $+N+1,25 \text{ эв}$	$O^+ + NO \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ +$ $+O+4,35 \text{ эв}$	$O_2^+ + NO \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ +$ $+O_2+2,8 \text{ эв}$	$O_2^+ + N_2 \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ + NO +$ $+2,5 \text{ эв}$	$N^+ + NO \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ +$ $+N+5,3 \text{ эв}$	$N^+ + O_2 \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ +$ $+O+6,7 \text{ эв}$	$N_2^+ + O_2 \rightarrow N_2 +$ $+O_2^+ +3,4 \text{ эв}$	$N_2^+ + NO \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ +$ $+N_2+6,3 \text{ эв}$	$N_2^+ + O \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ + N +$ $+3,2 \text{ эв}$
Эксперимент	0,1 [54] 0,018 [55] 0,4 [57] 0,2 [27, 31, 58, 60] 0,1 [59]	0,14 [54] 0,047 [55] 0,012 [31] 0,024 [61] 0,035 [61] 0,018 [62]	0,24 [53] 0,013 [64]	3—10 [63] 6,3 [65]	0,9—2 [63]	4—9 [57]	5 [56] 4—11 [57] 6 [31] — 7 [34]	2 [56] 0,4—1,2 [57] 0,47 [31] 0,65 [34] 1,1 [66] 0,86 [67] 4,9 [68] 1 [69] 1,7 [70]	2—6 [57] 3,3 [65]	1,4 [65] 1,5—3,5 [71]
Верхний предел [формула (10.7)]	6,6	7,6	7,0	5,7	6,0	7,3	7,0	4,7	5,4	6,4

Продолжение табл. 10.5

Реакция	$O^+ +$ $+NO_2 \rightarrow$ $\rightarrow NO_2^+ +$ $+O+3,8 \text{ эв}$	$O^+ +$ $+N_2O \rightarrow$ $\rightarrow N_2O^+ +$ $+O+0,9 \text{ эв}$	$O^- +$ $+NO_2 \rightarrow$ $\rightarrow NO_2^- + O$	$O^- + O_3 \rightarrow$ $\rightarrow O_3^- + O +$ $+0,4 \text{ эв}$	$NO^- +$ $+O_2 \rightarrow$ $\rightarrow O_2^- + NO$	$O_2^- + O_3 \rightarrow$ $\rightarrow O_3^- +$ $+O_2+1,4 \text{ эв}$	$CO^+ + N \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ +$ $+C+0,26 \text{ эв}$	$CO^+ + O \rightarrow$ $\rightarrow O^+ + CO +$ $+0,33 \text{ эв}$	$CO^+ +$ $+NO \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ +$ $+CO +$ $+4,75 \text{ эв}$	$H^+ + O \rightarrow$ $\rightarrow O^+ + H +$ $+O \text{ эв}$	$H^+ + NO \rightarrow$ $\rightarrow NO^+ +$ $+H +$ $+4,33 \text{ эв}$
Эксперимент	16 [64] $T \approx 393^\circ K$	6,3 [64] $T \approx 393^\circ K$	12 [72]	5,3 [72, 73]	9 [72, 74]	4 [72, 73]	<0,2 [75]	1,4 [75]	3,3 [75]	3,7 [75]	19 [75]
Верхний предел [формула (10.7)]	12	12	12	11	5,9	9	8	6,5	8	20	30

электрона с молекулой образуется определенное число возбужденных молекул, реакция ионов с которыми облегчается. По этой же причине константы ряда ионно-молекулярных реакций, измеренные в лабораторных условиях, могут отличаться от их значений, полученных в условиях верхней атмосферы Земли.

§ 10.4. ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ ПРИ БОЛЬШИХ ЭНЕРГИЯХ СТОЛКНОВЕНИЯ

В данном параграфе мы рассмотрим ионно-молекулярные реакции при электронвольтовых энергиях, т. е. при энергиях, значительно превышающих глубину ямы притяжения сталкивающихся частиц. Таким энергиям отвечает другая физика самого процесса, в частности сближение частиц происходит не за счет поляризационного захвата иона молекулой.

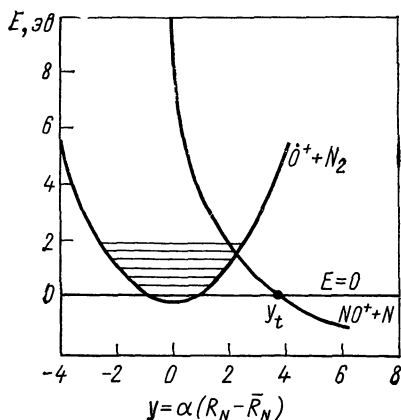


Рис. 10.9. Зависимость энергии системы $O^+ + N - N$ от расстояния между ядрами азота при фиксированном расстоянии между $O^+ - N$ [52].

Поэтому описание процесса удобнее вести на другом языке, а именно используя поверхности потенциальной энергии электронных состояний системы [10, 13, 14].

При данной конфигурации ядер рассматриваемому электронному состоянию отвечает определенная энергия, в пространстве координат ядер электронная энергия образует поверхность соответствующего числа измерений. Ионно-молекулярная реакция связана с переходом системы сталкивающихся частиц с одной поверхности электронной энергии

на другую. Так, на рис. 10.9 представлены взятые из работы О'Маллея [52] потенциальные кривые для начального и конечного состояний рассмотренной ранее реакции $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$. Кривая приведена для случая, когда ядра системы $N - N - O^+$ образуют линейную конфигурацию, причем расстояние между ионом O^+ и ближайшим атомом азота фиксировано, так что изменяется только расстояние между атомами азота.

Отметим принципиальную разницу между ионно-молекулярными реакциями при больших и малых энергиях. Исследуя ионно-молекулярные реакции при малых энергиях, мы не разделяли процессы, которые отвечают перезарядке (10.1), т. е. переходу валентного электрона от одного остатка к другому*.

* Перезарядка протекает согласно схеме (10.1): $AB^+ + CD \rightarrow AB + CD^+$, причем продукты реакции могут оказаться в неустойчивом электронном состоянии и распасться на составные части ($AB \rightarrow A + B$).

и процессы (10.2), связанные с переходом тяжелых частиц. При малых энергиях столкновения частицы проводят достаточно большое время в области расстояний между ними, сравнимых с атомными размерами. За это время успевают разорваться одни связи и образоваться другие. Поэтому конечный канал ионно-молекулярной реакции обусловлен в первую очередь энергетическими условиями и слабо зависит от того, связан ли данный процесс с перезарядкой — переходом валентного электрона или же он отвечает перераспределению тяжелых частиц.

При столкновении с большими энергиями соударения, превышающими энергии диссоциации сталкивающихся или образующихся иона и молекулы, за время столкновения тяжелые частицы не успевают перестроиться (если их массы одного порядка). Поэтому в данном случае сечение ионно-молекулярной реакции, отвечающей переходу тяжелых частиц (10.2), значительно меньше поперечного сечения сталкивающихся частиц (см., например, [77]), тогда как сечение перезарядки порядка его величины. С ростом энергии столкновения сечение ионно-молекулярной реакции с переходом тяжелых частиц резко уменьшается.

Для реакции $A^+ + BC \rightarrow AB^+ + C$ оценим энергии налетающего иона, начиная с которых наблюдается резкое падение сечения и константы реакции с энергией столкновения. Это имеет место в случае, если скорость налетающей частицы A^+ значительно превышает характерную скорость тяжелой частицы B , совершающей переход. Указанная скорость порядка $\sqrt{D/m_B}$, где D — энергия разрыва связи AB , m_B — масса частицы B . При таком соотношении между скоростями маловероятна ситуация, когда быстрая налетающая частица A^+ «подхватывает» частицу B , поскольку их скорости близки. Рассматриваемое соотношение для энергии налетающей частицы E имеет вид*

$$E \gg Dm_A/m_B, \quad (10.9)$$

где m_A — масса налетающей частицы. В этой области энергий сечение реакции резко убывает с ростом энергии.

На рис. 10.10 представлены экспериментальные значения сечения процесса $N_2^+ + D_2 \rightarrow ND^+ + D$. Согласно приведенной оценке, в этом случае резкое падение сечения ожидается с энергией налетающей частицы порядка 50 эв. Как видно из данного рисунка, резкое падение сечения с ростом энергий соударения иона и молекулы не наблюдается, начиная с энергий в области 30 эв.

На рис. 10.11 приведена экспериментальная зависимость сечения процесса $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$ от энергии налетающего иона. Резкое падение сечения с ростом энергии ожидается, согласно формуле (10.9), начиная с энергий порядка 10 эв, а

* Для обратного процесса $AB^+ + C \rightarrow A^+ + BC$ ($A + BC^+$) эта оценка для энергии иона дает $E \gg D$.

наблюдается, начиная с энергий в районе 15 эв. Подобная зависимость сечения ионно-молекулярной реакции от энергии иона при больших энергиях иона наблюдается и для других реакций (см., например, [79—86]).

Расчет сечения ионно-молекулярной реакции при электронвольтовых энергиях сводится в первую очередь к нахождению

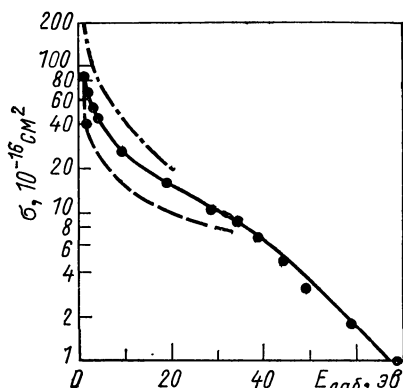


Рис. 10.10. Зависимость сечения реакции $N_2^+ + D_2 \rightarrow N_2D^+ + D$ от энергии иона:

Эксперимент. — — — [78]; — — — [79],
● — [80]; — — — сечение поляризационного захвата

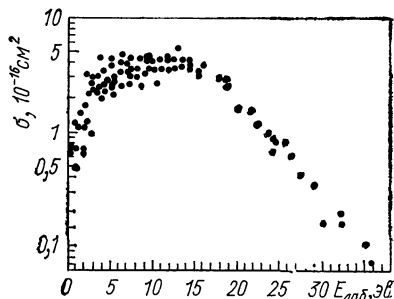
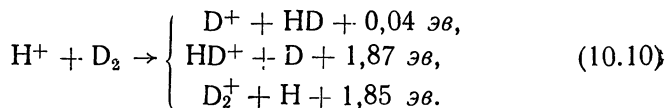


Рис. 10.11. Зависимость сечения процесса $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N$ от энергии налетающего иона [81].

потенциальных поверхностей для состояний системы, между которыми происходит переход. Для систем, состоящих из простейших атомов, потенциальная поверхность может быть рассчитана с использованием современной вычислительной техники, хотя такие расчеты весьма трудоемки. Подробные вычисления такого рода были проделаны [89—94] для сечений процессов



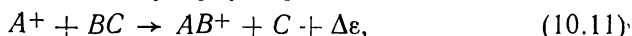
Проведенные расчеты для этих процессов в области электронвольтовых энергий претендуют на точность не ниже, чем дает эксперимент. Результаты теории и эксперимента [84, 95] для процессов (10.10) находятся в удовлетворительном согласии.

§ 10.5. СПЕКТР ИОНОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ РЕАКЦИИ

Важную информацию о механизме ионно-молекулярной реакции дает измерение функции распределения ионов, которые

являются продуктами реакции, по энергиям. В том случае, когда энергия налетающего иона значительно превышает тепловую энергию молекулы, участвующей в реакции, измерение спектра вылетевших ионов позволяет простым образом восстановить неупруго потерянную энергию, т. е. энергию, идущую на возбуждение колебательных, вращательных и электронных уровней энергии. Знание спектра вылетевших ионов позволяет определить вероятность данной потери энергии.

Рассмотрим ионно-молекулярную реакцию типа



где $\Delta\epsilon$ — энергия, выделяющаяся при реакции в случае, когда внутренние степени свободы образующихся частиц не возбуждаются. Знак $\Delta\epsilon$ произволен. Покажем, что если молекула BC покоилась до столкновения, то измерение энергии иона до и после соударения и угла рассеяния θ в лабораторной системе координат позволяет восстановить неупруго потерянную энергию. Воспользуемся законами сохранения импульса в плоскости движения (плоскости, включающей направления скоростей частиц AB^+ и C) и законом сохранения энергии в лабораторной системе координат; имеем:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_4 \cos \theta_4 + p_3 \cos \theta; \\ 0 &= -p_4 \sin \theta_4 + p_3 \sin \theta; \\ E_1 &= E_3 + E_4 + Q. \end{aligned} \right\} \quad (10.12)$$

Здесь p_1, p_3, p_4 — импульсы частиц A^+, AB^+ и C соответственно в лабораторной системе координат; E_1, E_3, E_4 — кинетическая энергия этих частиц в лабораторной системе координат; θ_4, θ — углы рассеяния частиц C и AB^+ , отсчитанные от направления скорости налетающего иона A^+ ; Q — неупруго потерянная часть энергии, которая идет на возбуждение внутренних степеней свободы.

Исключая из системы уравнений (10.12) величины p_4, θ_4 , получим следующее соотношение для неупруго потерянной энергии:

$$Q = \frac{m_4 - m_1}{m_4} E_1 - \frac{m_3 + m_4}{m_4} E_3 + 2 \frac{\sqrt{m_1 m_3}}{m_4} \sqrt{E_1 E_3} \cos \theta. \quad (10.13)$$

Здесь m_1, m_3, m_4 — масса частиц A^+, AB^+ и C соответственно. Соотношение (10.13) позволяет выразить неупруго потерянную часть энергии через измеряемые параметры: E_1 — энергию налетающего иона, E_3 — энергию образующегося иона и θ — угол вылета иона в лабораторной системе координат. Таким образом, измерение спектра образующихся ионов дает возможность восстановить распределение по энергиям, идущим на возбуждение внутренних степеней свободы образующихся частиц при заданном угле вылета ионов.

Спектр ионов, образующихся в результате ионно-молекулярных реакций, измерялся в работах [86—88, 97—102, 107] и других. Часто конечным результатом таких работ является определение средней энергии \bar{Q} , идущей на возбуждение внутренних степеней свободы частиц. Учитывая это, определим энергию возбуждения внутренних степеней свободы для двух механизмов ионно-молекулярной реакции: реакции срыва и реакции, протекающей через образование промежуточного комплекса.

Для реакции срыва кинетическая энергия частицы C равна нулю. Это дает, согласно уравнениям (10.12), для энергии, идущей на возбуждение внутренних степеней свободы частиц,

$$Q = \frac{m_3 - m_1}{m_3} E_1. \quad (10.14)$$

При реакции срыва на внутренние степени свободы затрачивается только такая энергия и рассеяние происходит только на нулевой угол.

Если ионно-молекулярная реакция протекает через образование долгоживущего комплекса, то потери энергии на внутренние степени свободы могут быть определены на основании статистической теории. Будем считать, что A , B и C в уравнении реакции (10.11) — атомы. Воспользуемся классическим описанием вращательных и колебательных состояний образующегося иона, полагая, что их число велико. Тогда, согласно статистической теории реакций в форме (10.6), получим для средней энергии, затрачиваемой на возбуждение колебательных и вращательных уровней образующегося молекулярного иона:

$$\bar{Q} = \frac{\int \epsilon_{\text{пост}}^{1/2} d\epsilon_{\text{пост}} d\epsilon_{\text{кол}} d\epsilon_{\text{вр}} \delta(E - \epsilon_{\text{пост}} - \epsilon_{\text{кол}} - \epsilon_{\text{вр}}) (\epsilon_{\text{кол}} + \epsilon_{\text{вр}})}{\int \epsilon_{\text{пост}}^{1/2} d\epsilon_{\text{пост}} d\epsilon_{\text{кол}} d\epsilon_{\text{вр}} \delta(E - \epsilon_{\text{пост}} - \epsilon_{\text{кол}} - \epsilon_{\text{вр}})}.$$

Здесь $\epsilon_{\text{пост}}$ — кинетическая энергия продуктов реакции в системе центра инерций; $\epsilon_{\text{кол}}$, $\epsilon_{\text{вр}}$ — энергия, идущая на возбуждение колебательных и вращательных уровней молекулярного иона, E — полная энергия продуктов реакции в системе центра инерций.

Простые вычисления на основе статистической теории реакции в форме (10.6) дают $\bar{Q} = \frac{4}{7} E$, $\bar{Q}^2 = \frac{9}{21} E^2$, так что среднее квадратичное для энергии возбуждения внутренних степеней свободы равно

$$\Delta Q^2 = \bar{Q}^2 - (\bar{Q})^2 = \frac{8}{147} E^2. \quad (10.15)$$

Используем соотношение между энергией E продуктов реакции в системе центра инерций, энергией E_1 налетающего иона в

лабораторной системе координат и энергией $\Delta\epsilon$, выделяющейся при реакции, которая имеет вид

$$E = \Delta\epsilon + \frac{m_2}{m_1 + m_2} E_1, \quad (10.16)$$

где m_2 — масса молекулы BC в формуле (10.11). Это дает для средней энергии, идущей на возбуждение внутренних степеней свободы, и средней квадратической энергии:

$$\bar{Q} = \frac{4}{7} \left(\Delta\epsilon + \frac{m_2}{m_1 + m_2} E_1 \right), \quad \Delta Q^2 = \frac{1}{6} \bar{Q}^2. \quad (10.17)$$

Следует отметить, что точность экспериментов, в которых измеряется спектр образующихся ионов, пока еще недостаточна, чтобы можно было сделать вывод относительно механизма самой реакции. Это связано не только с недостатками эксперимента, но и с тем, что различные теоретические модели приводят к не сильно различающимся результатам. Так, в табл. 10.6

Т а б л и ц а 10.6

Энергия, идущая на возбуждение внутренних степеней свободы молекулярного иона, образующегося в результате процесса
 $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N + 1,2 \text{ эВ}$

Энергия налетающего иона E_1 , эВ	Энергия возбуждения колебательно-вращательных уровней, эВ	
	Модель срыва, формула (10.14)	Статистическая теория, формула (10.17)
3	1,29	1,78
6	2,57	2,87
9	3,86	3,96
12	5,14	5,05

приводятся значения неупруго израсходованной энергии для процесса $O^+ + N_2 \rightarrow NO^+ + N + 1,2 \text{ эВ}$, которые рассчитаны на основе механизма срыва по формуле (10.14) и на основе статистической теории по формуле (10.17). Спектр ионов для этого процесса был измерен в работе [99]. Как видно из таблицы, средние значения неупруго потерянной энергии для существенно разных механизмов реакции не сильно различаются, и измерение этой величины не позволяет сделать выбор между указанными двумя моделями, тем более что ни одна из этих двух моделей не претендует на хорошую точность, т. е. при выборе модели мы должны решить, к какому из двух противоположных случаев ближе механизм рассматриваемой реакции. Поэтому измерение средней неупруго потерянной энергии при ионно-молекулярной реакции не позволяет ответить на постав-

ленный вопрос. Измерение же спектра вылетевших ионов и их распределения по углам вылета дает большую информацию.

§ 10.6. ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

В последние годы выполнено большое число измерений для констант ионно-молекулярных реакций, связанных с образованием, разрушением и химическими превращениями комплексных ионов. Эти исследования обусловлены развитием физики верхней атмосферы Земли. Полученные результаты позволяют описать физическую картину процессов, происходящих с заря-

Таблица 10.7

Константы для ионно-молекулярных реакций комплексных ионов

Реакция	Температура, °К	Константа реакции, 10^{-10} см ³ /сек
$O_2^+ \cdot N_2 + O_2 \rightarrow O_2^+ \cdot O_2 + N_2$	80	$\geq 0,5$ [108]
$O_2^+ \cdot O_2 + N_2O \rightarrow O_2^+ \cdot N_2O + O_2$	200	2,5 [108]
$O_2^+ \cdot O_2 + SO_2 \rightarrow O_2^+ \cdot SO_2 + O_2$	200	8,2 [108]
	300	4,2 [108]
$O_2^+ \cdot N_2O + SO_2 \rightarrow O_2^+ \cdot SO_2 + N_2O$	200	5,6 [108]
$O_2^+ \cdot N_2O + H_2O \rightarrow O_2^+ \cdot H_2O + N_2O$	300	} $> 1,0$ [108]
$O_2^+ \cdot SO_2 + H_2O \rightarrow O_2^+ \cdot H_2O + SO_2$	300	
$NO + \cdot H_2O + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + HNO_2$	295	10 [109]
$NO + \cdot (H_2O)_2 + NH_3 \rightarrow NH_4^+ \cdot H_2O + HNO_2$	295	10 [109]
$NO + \cdot (H_2O)_3 + NH_3 \rightarrow NH_4^+ \cdot (H_2O)_2 + HNO_2$	295	10 [109]
$H_3^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + H_2$	300	29 [51]
$O_4^+ + H_2O \rightarrow O_2^+ \cdot H_2O + O_2$	295	22 [110], 13 [111]
$O_2^+ \cdot H_2O + H_2O \rightarrow H_3O^+ \cdot OH + O_2$	295	19 [110], 9 [111]
$\rightarrow H_3O^+ + OH + O_2$	295	< 3 [110, 111]
$H_3O^+ \cdot OH + H_2O \rightarrow H_3O^+ \cdot H_2O + OH$	295	32 [110], 10 [111]
$O_2^- \cdot O_2 + H_2O \rightarrow O_2^- \cdot H_2O + O_2$	300	$> 1,0$ [108]
$O_2^- \cdot O_2 + CO_2 \rightarrow O_2^- \cdot CO_2 + O_2$	300	4,3 [112]
$O_2^- \cdot O_2 + NO \rightarrow O_2^- \cdot NO + O_2$	300	2,5 [112]
$O_2^- \cdot H_2O + CO \rightarrow O_2^- \cdot CO_2 + H_2O$	300	5,8 [108]
$O_2^- \cdot H_2O + NO \rightarrow O_2^- \cdot NO + H_2O$	300	3,1 [108]
$O_2^- \cdot CO_2 + NO \rightarrow O_2^- \cdot NO + CO_2$	300	4,8 [112]
$O_2^- \cdot O_2 + N_2 \rightarrow O_2^- \cdot N_2 + O_2$	300	$< 0,1$ [108]
$O_2^- \cdot O_2 + CO \rightarrow O_2^- \cdot CO + O_2$	300	$< 0,2$ [108]
$O_2^- \cdot O_2 + N_2O \rightarrow O_2^- \cdot N_2O + O_2$	300	$< 0,01$ [108]
$NO + \cdot (H_2O)_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ \cdot (H_2O)_2 + HNO_2$	295	0,8 [110], 0,7 [111, 113]

женными частицами в некоторых слоях атмосферы, и определить электрические свойства атмосферы Земли на не очень больших высотах (менее 100 км), где заряженные частицы с большой вероятностью являются комплексными ионами.

В табл. 10.7 приведены экспериментальные значения констант ионно-молекулярных реакций, связанных с химическими превращениями отрицательных ионов. Эти реакции энергетически

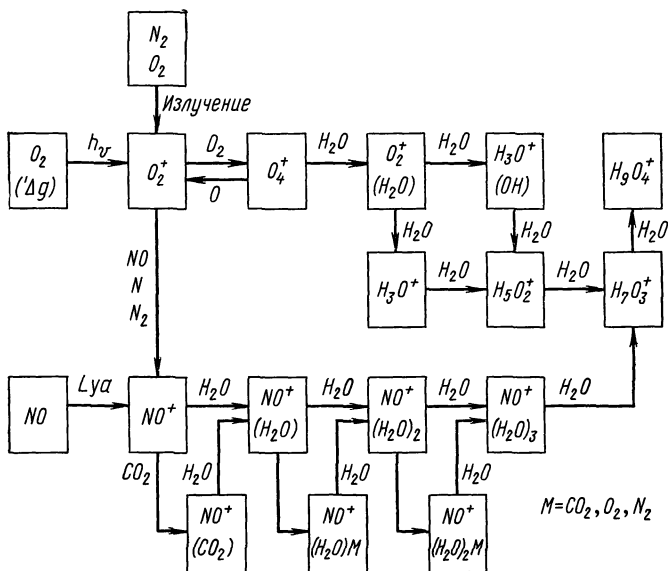


Рис. 10.12. Процессы образования и разрушения положительных ионов, протекающих в *D*-слое верхней атмосферы Земли.

чески выгодны, так что соответствующие им константы сравнимы с константой поляризационного захвата иона молекулой.

Комплексные ионы интенсивно образуются на высоте меньше 100 км. В этой области атмосферы Земли имеются все условия для образования комплексных ионов. Именно плотность молекул типа H_2O , CO_2 , NO , на основе которых образуются комплексные ионы, на таких высотах достаточно велика; из более высоких слоев атмосферы сюда направляется интенсивный поток ионов, образующихся там под действием ультрафиолетового излучения, а само ультрафиолетовое излучение Солнца, способное разрушить комплексные ионы, поглощается в более высоких слоях атмосферы и сюда не проникает.

По этой причине в *D*-слое верхней атмосферы Земли заряженные частицы связаны с комплексными ионами. Это, естественно, отражается на электрических свойствах *D*-слоя. Так, в 1965 г. Нарциси и Байлей [114] обнаружили, что основным сор-

том положительного иона на высоте ниже 80 км является H_3O^+ . На этих же высотах имеется большое число отрицательных комплексных ионов и других положительных комплексных ионов [115, 116].

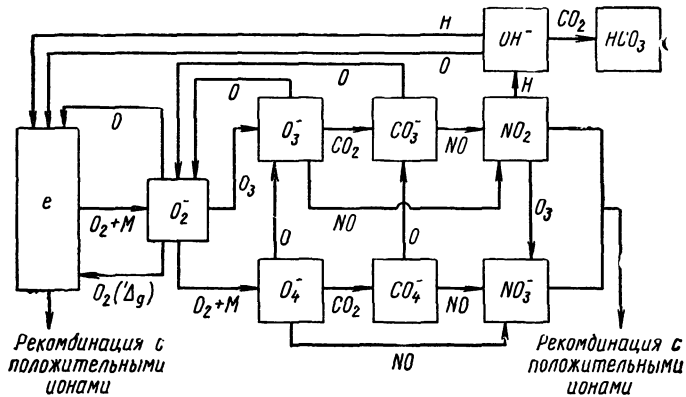


Рис. 10.13. Процессы образования и разрушения отрицательных ионов, протекающие в D-слое верхней атмосферы Земли.

На рис. 10.12, 10.13 представлена схема процессов, ответственных за образование положительных и отрицательных комплексных ионов в D-слое. Данная схема была предложена Фергюсоном и др. [44, 76] с использованием результатов по константам ионно-молекулярных реакций, при которых происходит образование и превращение комплексных ионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А. Д. Химия ионосферы. М., Гидрометеонздат, 1967.
2. McDaniel E. W. e. a. Ion Molecular Reactions. N. Y.— Lond.— Sydney, John Wiley, 1970.
3. Фирсов О. Б. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1962, т. 42, с. 1307.
4. Light J. C. J. Chem. Phys., 1964, v. 40, p. 3221.
5. Никитин Е. Е. «Теор. и эксперим. хим.», 1965, т. 1, с. 428.
6. Никитин Е. Е. «Теор. и эксперим. хим.», 1965, т. 1, с. 135, 144.
7. Pechukas Ph., Light J. C. J. Chem. Phys., 1965, v. 1, p. 135, 144.
8. Мордвинов Ю. П., Смирнов Б. М. «Теплофизика высоких температур», 1967, т. 5, с. 219.
9. Light J. C. Disc. Faraday Soc., 1967, v. 44, p. 14.
10. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М., «Химия», 1970, гл. 5.
11. Wong W. H. Canad. J. Chem., 1970, v. 50, p. 633.
12. Никитин Е. Е., Уманский С. Я. В сб.: Химия плазмы. М., Атомиздат, 1974.
13. Глессон С., Лейдлер К. Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакции. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
14. Никитин Е. Е. Теория элементарных атомно-молекулярных реакций. Новосибирск, 1971.

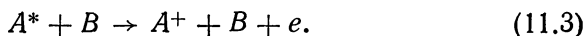
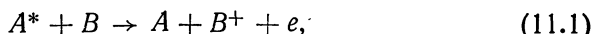
15. Ferguson E. E. Acc. Chem. Res., 1970, v. 3, p. 402.
16. Albritton D. L. e. a. Phys. Rev., 1968, v. 171, p. 194.
17. Golden D. E., Sinnott G., Varney R. N. Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 239.
18. Heimerl J., Johnsen R., Biondi M. A. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 5041.
19. Хастед Дж. Физика атомных столкновений. М., «Мир», 1965.
20. Мак-Даниель И. Процессы столкновений в ионизованных газах. М., «Мир», 1967.
21. Туницкий Н. Н. «Теор. и эксперим. хим.», 1968, т. 4, с. 695.
22. Wolf F. A., Haller J. L. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5910.
23. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М., Физматгиз, 1958.
24. Gioumousis G., Stevenson D. P. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 294.
25. Fehsenfeld F. C. e. a. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4087.
26. Ferguson E. E. e. a. Planet. Space Sci., 1964, v. 12, p. 1169.
27. Sayers J., Smith D. Disc. Faraday Soc., 1964, v. 37, p. 167.
28. Fehsenfeld F. C. e. a. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4537.
29. Heimerl J. e. a. Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, v. 13, p. 205.
30. Schmeltekopf A. L., Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C. J. Chem. Phys., 1968, v. 48, p. 2966.
31. Dunkin D. B. e. a. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 1365.
32. Warneck P. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 4279.
33. Bolden R. C. e. a. J. Phys., 1970, v. B3, p. 45.
34. Aquilanti V., Volpi G. G. Ric. Sci. Rend., 1966, v. 36, p. 359.
35. Moran T. F., Friedman K. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 359.
36. Heimerl J. e. a. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 5041.
37. Bowers M. T. e. a. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 4606.
38. Bowers M. T. e. a. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 4787.
39. Adams N. G., Bohme D. K., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5101.
40. Bohme D. K. e. a. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5094.
41. Fehsenfeld F. C. e. a. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4087.
42. Veatch G. E., Oskam H. J. Phys. Rev., 1970, v. 2A, p. 1422.
43. Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 2802.
44. Ferguson E. E. e. a. Ann. Geophys., 1969, v. 25, p. 819.
45. Heimerl J., Johnsen R., Biondi M. A. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 5041.
46. Johnsen R. e. a. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5080.
47. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E., Schmeltekopf A. L. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 3022.
48. Schildcrout S. M., Franklin J. L. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 4055.
49. Adams N. G. e. a. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1951.
50. Smith D. e. a. J. Phys., 1970, v. 3B, p. 34.
51. Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L. Advances At. Mol. Phys., 1969, v. 5, p. 1.
52. O'Malley T. F. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3269.
53. Cohen R. B. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 676.
54. Dickinson P. G., Sayers J. Proc. Phys. Soc., 1960, v. 76, p. 137.
55. Langstroth G. F. O., Hasted J. B. Disc. Faraday Soc., 1962, v. 33, p. 257.
56. Fite W. L. e. a. Disc. Faraday Soc., 1962, v. 33, p. 264.
57. Fehsenfeld F. C. e. a. Plan. Space Sci., 1965, v. 13, p. 579.
58. Warneck P. Plan. Space Sci., 1967, v. 15, p. 349.
59. Nakshbandi M. M., Hasted J. B. Plan. Space Sci., 1967, v. 15, p. 1781.
60. Cosey M. e. a. Plan. Space Sci., 1966, v. 14, p. 1047.
61. Bohme D. K. e. a. Plan. Space Sci., 1967, v. 15, p. 1777.
62. Schmeltekopf A. L. e. a. Plan. Space Sci., 1967, v. 15, p. 401.
63. Goldan P. D. e. a. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 4095.
64. Dunkin D. B. e. a. J. Geophys. Res., 1971, v. 76, p. 3820.
65. Fehsenfeld F. C., Dunkin D. B., Ferguson E. E. Plan. Space Sci., 1970, v. 18, p. 1267.
66. Warneck P. J. Geophys. Res., 1967, v. 72, p. 1651.

67. Golden D. E. e. a. Phys. Rev. Lett., 1968, v. 20, p. 239.
68. Shanin M. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 4392.
69. Ferguson E. E. e. a. J. Geophys. Res., 1965, v. 70, p. 4323.
70. Warneck P., Roschenrieder W. P. Bull. Amer. Phys. Soc., 1966, v. 11, p. 505.
71. Ferguson E. E. e. a. Plan. Space Sci., 1965, v. 13, p. 823.
72. Ferguson E. E., Fehsenfeld F. C., Schmeltekopf A. L. Advances Chem. Ser., 1969, v. 80, p. 83.
73. Fehsenfeld F. C. e. a. Plan. Space Sci., 1967, v. 15, p. 373.
74. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. Plan. Space Sci., 1968, v. 16, p. 701.
75. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 3066.
76. Ferguson E. E. e. a. Ann. Geophys., 1970, v. 26, p. 589.
77. Bates D. R., Cook C. J., Smith F. J. Proc. Phys. Soc., 1964, v. 83, p. 49.
78. Stevenson D. P., Schlissler D. O. J. Chem. Phys., 1958, v. 29, p. 282.
79. Giese C. F., Maier W. B. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 739.
80. Turner B. R., Fineman M. A., Stebbings R. F. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 4088.
81. Giese C. F. Advances Chem. Ser., 1966, v. 58, p. 20.
82. Maier W. B. Plan. Space Sci., 1968, v. 16, p. 477.
83. Murad E., Maier W. B. Chem. Phys. Lett., 1970, v. 7, p. 624.
84. Maier W. B. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2732.
85. Maier W. B. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2699.
86. Gertry W. R. e. a. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 3058.
87. Chiang M. H. e. a. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 2698.
88. Chiang M. H., Mahan B. H., Maltz C. J. Chem. Phys., 1972, v. 57, p. 5114.
89. Csizmadia I. G. e. a. Canad. J. Chem., 1969, v. 47, p. 4097.
90. Krenos J. e. a. Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 17.
91. Preston R. K., Tully J. C. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 4297.
92. Tully J. C., Preston R. K. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 562.
93. Sin Y. M., George T. M., Morokuma K. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Belgrade, 1973, p. 117.
94. Tully J. C., Puston R. K. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 562.
95. Krenos J., Wolfgang R. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 5961.
96. Holliday M. G. e. a. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 1058.
97. Harris H. H., Leventhal J. J. J. Chem. Phys., 1973, v. 58, p. 2333.
98. Leventhal J. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 3279.
99. Leventhal J. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 5102.
100. Leventhal J. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 4655.
101. Maher K. E., McClure G. J., Leventhal J. J. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5549.
102. Giese C. F., Maier W. B. J. Chem. Phys., 1963, v. 39, p. 739.
103. Doverspike L. D., Champion R. L. J. Chem. Phys., 1967, v. 46, p. 4718.
104. Neynaber R. H., Trujillo S. M. Phys. Rev., 1968, v. 167, p. 63.
105. Bowers M. T., Elleman D. D., King J. J. Chem. Phys. 1969, v. 50, p. 4787.
106. Huntress M. T., Elleman D. D., Bowers M. T. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 5412.
107. James P. B. e. a. Proc. 8-th Internat. Conf. on Electr. Atom. Collis. Belgrade, 1973, p. 107.
108. Adams N. G. e. a. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3133.
109. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 439.
110. Fehsenfeld F. C., Mosesman M., Ferguson E. E. J. Chem. Phys., 1971, v. 55, p. 2115.
111. Good A., Durden D. A., Kebarle P. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 222.
112. Fehsenfeld F. C., Ferguson E. E., Bohme D. K. Plan. Space Sci., 1969, v. 17, p. 1759.
113. Puckett L. J., Teague M. W. J. Chem. Phys., 1971, v. 54, p. 2564.
114. Narcisi R. S., Bailey A. D. J. Geophys. Res., 1965, v. 70, p. 3687.
115. Narcisi R. S., Roth W. Advances Electronic and Electr. Phys., 1970, v. 29, p. 79.
116. Narcisi R. S. e. a. J. Atm. Terr. Phys., 1971, v. 33, p. 1147.

ИОНИЗАЦИЯ ПРИ СОУДАРЕНИИ ВОЗБУЖДЕННОГО АТОМА С АТОМОМ И МОЛЕКУЛОЙ

§ 11.1. ИОНИЗАЦИЯ АТОМА ПРИ СОУДАРЕНИИ С РЕЗОНАНСНО ВОЗБУЖДЕННЫМ АТОМОМ

В данной главе мы рассмотрим процессы соударения возбужденных атомов с атомными частицами, приводящие к освобождению электрона. Эти процессы протекают по одной из следующих схем:



Здесь A , B — атом или молекула, звездочкой отмечено возбужденное состояние.

Процесс (11.1) протекает весьма эффективно, если энергия возбуждения атома A^* превышает потенциал ионизации атома B . При этом если атом A^* находится в метастабильном состоянии, то данный процесс носит название эффекта Пеннинга и представляет большой практический интерес. Однако наибольшие значения сечения этого процесса достигаются в случае, когда атом A^* находится в резонансно возбужденном состоянии, т. е. может перейти в основное состояние в результате дипольного излучения. Тогда взаимодействие между атомами оказывается сильнее и ионизация происходит эффективно. Далее будет проведено вычисление сечения процесса (11.1), когда атом A^* находится в резонансно возбужденном состоянии.

Эта задача была рассмотрена в ряде работ [1—3]. В работе Катцууры [1] не учитывалось вращение оси квазимолекулы, так что полученный в ней результат отличается от точного значения [2, 3] численным множителем. При изложении указанной задачи мы будем придерживаться метода, использованного в работе [2]. Существенно, что сечение рассматриваемого процесса велико по сравнению с поперечным сечением атома, так что переход совершается при больших расстояниях между сталкивающимися частицами по сравнению с их размерами.

При нахождении сечения процесса (11.1) будем считать, что относительная скорость столкновения атомов намного меньше характерной скорости электрона в атоме. Тогда частота рас-

пада $W(R)$ квазимолекулы $A^* + B$ при данном расстоянии R между ядрами не зависит от скорости ядер, и вероятность ионизации квазимолекулы $P(\rho, t)$ в момент t при столкновении с прицельным параметром ρ удовлетворяет уравнению

$$dP(\rho, t)/dt = [1 - P(\rho, t)]W(R).$$

Решив это уравнение, найдем вероятность перехода процесса (11.1) при столкновении с прицельным параметром ρ :

$$P(\rho) = 1 - \exp \left[- \int_{-\infty}^{\infty} W(R) dt \right]. \quad (11.4)$$

Вероятность перехода процесса (11.1) в единицу времени, когда R не меняется (частота оже-эффекта для квазимолекулы), равна [4]

$$W(R) = (2\pi/\hbar) |V_{12}(R)|^2 g_2,$$

где индексы 1 и 2 относятся к состояниям $A^* + B$ и $A + B^+ + e$ квазимолекулы; g_2 — плотность конечных состояний. Здесь в качестве невозмущенного гамильтониана удобно выбрать сумму гамильтонианов невзаимодействующих атомов, а в качестве возмущения V — потенциал взаимодействия этих атомов, т. е.

$$V = \sum_{A, B} \left(\frac{Z_A Z_B e^2}{R} + \frac{e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_A + \mathbf{r}_B|} - \frac{Z_A e^2}{|\mathbf{R} + \mathbf{r}_B|} - \frac{Z_B e^2}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_A|} \right),$$

где $\mathbf{r}_A, \mathbf{r}_B$ — радиус-векторы атомных электронов, отсчитанные от ядра, соответствующего данному электрону; вектор \mathbf{R} соединяет ядра.

В рассматриваемом случае столкновения медленных атомов, когда переходы в основном совершаются при больших расстояниях между атомами, оператор взаимодействия атомов можно разложить по степеням $1/R$. При этом в данном случае, когда возбужденное состояние атома A соответствует резонансному состоянию, из которого возможен переход в результате дипольного излучения фотона, в операторе взаимодействия атомов можно ограничиться диполь-дипольным взаимодействием:

$$V = \frac{1}{R^3} [\mathbf{D}_A \mathbf{D}_B - 3(\mathbf{D}_A \mathbf{n})(\mathbf{D}_B \mathbf{n})].$$

Здесь \mathbf{n} — единичный вектор, направленный по \mathbf{R} ; $\mathbf{D}_A = e \sum_A \mathbf{r}_A$ — оператор дипольного момента атома A ; $\mathbf{D}_B = e \sum_B \mathbf{r}_B$ — оператор дипольного момента атома B (суммирование проводится по всем электронам данного атома).

Выберем за ось x системы координат, которой мы будем пользоваться, направление относительной скорости \mathbf{v} , за ось y — направление вектора прицельного параметра, за ось z —

направление, перпендикулярное плоскости движения (\mathbf{v} , ρ). Тогда оператор взаимодействия атомов примет вид

$$V = \frac{1}{R^3} [D_x^A D_x^B (1 - 3 \cos^2 \theta) + D_y^A D_y^B (1 - 3 \sin^2 \theta) + D_z^A D_z^B - 3 (D_x^A D_y^B + D_y^A D_x^B) \sin \theta \cos \theta],$$

где θ — угол между векторами \mathbf{v} и \mathbf{R} . Для вероятности распада квазимолекулы в единицу времени в результате оже-эффекта при данном относительном положении атомов найдем

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{12}|^2 g_2 = \frac{c}{2\pi\hbar\omega R^6} \{ (D_x^A)_{12}^2 [\sigma_{\text{фот}}^x (1 - 3 \cos^2 \theta)^2 + 9 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \sigma_{\text{фот}}^y] + (D_y^A)_{12}^2 [\sigma_{\text{фот}}^y (1 - 3 \sin^2 \theta)^2 + 9 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \sigma_{\text{фот}}^x] + (D_z^A)_{12}^2 \sigma_{\text{фот}}^z \}.$$

Здесь $\sigma_{\text{фот}}^{x,y,z} = (4\pi^2\omega/c) (D_{x,y,z}^B)^2 g_2$ — сечение ионизации атома B электромагнитной волной, вектор поляризации которой направлен по оси x , y или z соответственно, а энергия совпадает с энергией возбуждения атома A . Входящая в сечение фотоионизации, как и в выражение для частоты распада атомов, плотность конечных состояний g_2 отвечает плотности состояний свободного электрона.

Осредним выражение для вероятности распада квазимолекулы в единицу времени по начальным состояниям атома B (по проекции момента этого атома в начальном состоянии на выделенное направление). Хотя такое осреднение следует проводить над окончательным выражением для сечения перехода, использование его на данном этапе не изменит заметно результата, но значительно упростит получаемые выражения. Такое осреднение эквивалентно осреднению сечения фотоионизации по направлениям поляризации электромагнитной волны $\sigma_{\text{фот}}^x = \sigma_{\text{фот}}^y = \sigma_{\text{фот}}^z = \sigma_{\text{фот}}$, где $\sigma_{\text{фот}}$ — осредненное сечение фотоионизации. Если начальное состояние атома B соответствует S -состоянию, то это соотношение справедливо без осреднения.

Таким образом, после осреднения по проекции момента начального атома B получим для вероятности распада квазимолекулы в единицу времени

$$W = \frac{c\sigma_{\text{фот}}}{2\pi\hbar\omega R^6} [(D_x^A)_{12}^2 (1 + 3 \cos^2 \theta) + (D_y^A)_{12}^2 (1 + 3 \sin^2 \theta) + (D_z^A)_{12}^2].$$

При вычислении сечения ионизации атома B будем считать, что сталкивающиеся атомы движутся по прямолинейным траекториям $\mathbf{R} = \rho + \mathbf{v}t$, где ρ — прицельный параметр столкновения.

Пользуясь введенной ранее системой координат, которая остается неподвижной в процессе столкновения атомов, получаем

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W dt = \frac{9c\sigma_{\text{фот}}}{32\omega\rho^5\hbar v} \left[(D_x^A)_{12}^2 + \frac{7}{3} (D_y^A)_{12}^2 + \frac{2}{3} (D_z^A)_{12}^2 \right].$$

На основе этого выражения определим сечение процесса (11.1), используя соотношение $\int_0^\infty 2\pi\rho d\rho [1 - \exp(-C/\rho^5 v)] = \pi(C/v)^{2/5} \Gamma(3/5)$. Находим сечение ионизации

$$\sigma_{\text{ион}} = \pi\Gamma\left(\frac{3}{5}\right) \left\{ \frac{9c\sigma_{\text{фот}}}{32\omega\rho^5\hbar} \left[(D_x^A)_{12}^2 + \frac{7}{3} (D_y^A)_{12}^2 + \frac{2}{3} (D_z^A)_{12}^2 \right] \right\}^{2/5}. \quad (11.б)$$

Полученный результат справедлив при произвольном значении момента в начальном состоянии атома A , а также при произвольном его направлении. Усредним найденное сечение ионизации по направлению момента атома A .

Рассмотрим сначала случай, когда возбужденное состояние атома A соответствует P -состоянию, а основное — S -состоянию. Пусть проекция момента атома A в возбужденном состоянии на выбранное направление равна нулю. Пусть это выбранное направление характеризуется углами θ, φ в системе координат, где за полярную ось выбрана ось x , а угол φ отсчитывается в плоскости yz от оси y . Тогда при данном начальном условии сечение ионизации

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{ион}} &= \sigma_0 \left[\frac{3}{4} \left(\cos^2 \theta + \frac{7}{3} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi + \frac{2}{3} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \right) \right]^{2/5} = \\ &= \sigma_0 \left[1 - \frac{1}{4} \cos^2 \theta - \frac{1}{2} \sin^2 \theta \sin^2 \varphi + \frac{3}{4} \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \right]^{2/5}, \end{aligned}$$

где $\sigma_0 = \pi\Gamma\left(\frac{3}{5}\right) \left(\frac{9c\sigma_{\text{фот}} f A e^2}{16\omega^2 v m} \right)^{2/5}$ и f_A — сила осциллятора для перехода атома A из основного в данное возбужденное состояние. Поскольку все положения выбранного направления, характеризующегося нулевой проекцией момента, равнозначны, то, усредняя сечение ионизации по телесному углу $d \cos \theta d\varphi$, получаем для сечения ионизации:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_0 &= \pi\Gamma\left(\frac{3}{5}\right) \left(\frac{9c\sigma_{\text{фот}} f A e^2}{16\omega^2 v m} \right)^{2/5} = 8,14 \frac{C}{v^{2/5}}, \\ C &= \left(\frac{9c\sigma_{\text{фот}} f A e^2}{64\omega^2 m} \right)^{2/5}. \end{aligned} \right\} \quad (11.6)$$

При усреднении сечения ионизации (9.5) для произвольного значения момента атома A в возбужденном состоянии следует

поступить следующим образом. Выберем направление, на которое проекция момента возбужденного атома A имеет данное значение, а затем усредним как по значению проекции момента, так и по положению, которое занимает данное направление. При этом в рассматриваемой задаче оказывается, что сечение, получаемое после усреднения по проекциям момента атома, слабо зависит от выбранного направления, на которое проектируется момент атома. Так, в рассмотренном случае, когда начальное состояние атома соответствует P -состоянию, усреднение сечения по проекции момента на оси x , y и z дает в каждом из этих случаев для сечения ионизации

$$\sigma_{\text{ион}}^x = \left[\frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left(\frac{3}{2} \right)^{2/5} \right] \left(\frac{3}{4} \right)^{2/5} \sigma_0 = 0,996\sigma_0;$$

$$\sigma_{\text{ион}}^y = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{7}{3} \right)^{2/5} + \frac{2}{3} \left(\frac{5}{6} \right)^{2/5} \right] \left(\frac{3}{4} \right)^{2/5} \sigma_0 = 0,969\sigma_0;$$

$$\sigma_{\text{ион}}^z = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{3} \right)^{2/5} + \frac{2}{3} \left(\frac{5}{3} \right)^{2/5} \right] \left(\frac{3}{4} \right)^{2/5} \sigma_0 = 0,982\sigma_0.$$

Величины $\sigma_{\text{ион}}^x \sim \sigma_{\text{ион}}^y \sim \sigma_{\text{ион}}^z$ соответствуют сечению ионизации, усредненному по проекции момента возбужденного атома на данную ось.

Если в формуле (9.5) ограничиться только сферически симметричной частью суммы квадратов дипольных моментов, т. е.

$$\text{в сумме } (D_x)_{12}^2 + \frac{7}{3} (D_y)_{12}^2 + \frac{2}{3} (D_z)_{12}^2 = \frac{4}{3} (\mathbf{D})_{12}^2 + (D_y)_{12}^2 - \frac{1}{3} (D_x)_{12}^2 - \frac{2}{3} (D_z)_{12}^2 \text{ ограничиться только первым членом, мы}$$

получим сечение ионизации атома при столкновении с P -атомом, равное σ_0 . Это на 2% отличается от точного результата. Ошибка окажется еще меньшей, если основное состояние атома A обладает отличным от нуля моментом, ибо тогда имеется большее число конечных состояний. Поэтому с практически достаточной точностью формулу (11.5) можно представить в виде

$$\sigma_{\text{ион}} = \pi \Gamma \left(\frac{3}{5} \right) \left[\frac{3\sigma_{\text{фот}}}{8\omega\hbar} (\mathbf{D}^A)_{12}^2 \right]^{2/5} = 3,16 \left[\frac{\sigma_{\text{фот}}(\omega)}{\hbar\omega\nu} (\mathbf{D}^A)_{12}^2 \right]^{2/5},$$

где $\hbar\omega$ — энергия возбуждения атома A ; $\sigma_{\text{фот}}(\omega)$ — усредненное по направлению начального момента сечение ионизации атома B фотоном энергии $\hbar\omega$; $(\mathbf{D}^A)_{12}$ — матричный элемент оператора дипольного момента атома A , взятый между начальным и конечным состояниями этого атома.

В табл. 11.1 приведено полученное на основе формулы (11.6) сечение ионизации атомов и молекул при столкновении с атомом гелия в состоянии 2^1P при комнатной температуре. Сечение берется при скорости $\sqrt{2T/\mu}$, так что $T = 300^\circ \text{K}$, μ — приве-

Таблица 11.1

Сечение ионизации атомов и молекул в результате столкновения с резонансно возбужденным 2^1P -атомом гелия при комнатной температуре

Ионизируемый атом или молекула	Ar	Kr	Xe	H ₂	N ₂	O ₂
Сечение фотоионизации атома при энергии фотона, равной энергии возбуждения атома гелия, 10^{-17} см ²	3,5[6]	3,8[7]	3,2[7]	0,6[8]	2 [8]	2 [8]
<i>C</i>	14,1	15,3	12,9	2,41	8,04	4,04
Сечение ионизации атома и молекулы при столкновении с атомом гелия в состоянии 2^1P , 10^{-15} см ²	8,6	8,9	8,4	2,6	6,9	6,9
Сечение захвата (11.9) при комнатной температуре, 10^{-15} см ²	10,8	12,4	14,5	8,54	11	10,6

денная масса сталкивающихся атомов. Использована сила осциллятора для перехода 1^1S-2^1P -атома гелия [5], равная 0,276. Как следует из таблицы, большая величина сечений ионизации атомов оправдывает метод, использованный при их получении. Действительно, поскольку обычно $\sigma_{\text{фот}}$ порядка атомной величины, коэффициент *C* оказывается порядка единицы, и сечение рассматриваемого перехода $\sim v^{-2/5}$, т. е. при малых скоростях столкновения оно значительно больше характерной атомной величины. Это оправдывает использование асимптотического метода, на основании которого выведена формула (11.5).

Полученный результат справедлив, если ширина функции распределения освободившихся электронов по энергии намного меньше средней энергии этих электронов $\hbar\omega - J$ ($\hbar\omega$ — энергия возбуждения атома *A*; *J* — потенциал ионизации атома *B*). Ширина функции распределения электронов $\sim 1/\tau$, где τ — среднее время оже-эффекта квазимолекулы $A^* + B$. Поскольку для столкновений, вносящих основной вклад в сечение, время оже-эффекта совпадает с временем столкновения $\sim \rho/v$, вышеуказанное требование дает $(\hbar\omega - J) \gg v/\rho$

$$\sigma_{\text{ион}} \gg \hbar^2 v^2 / (\hbar\omega - J)^2.$$

Рассмотрим ионизацию при столкновении возбужденного и резонансно возбужденного атомов. Если энергия резонансного возбуждения невелика, то фотоионизацию возбужденного атома можно рассматривать как переход слабосвязанного электрона в кулоновском поле атомного остатка при поглощении фотона. Тогда сечение фотоионизации определяется формулой Крамерса [9—12]:

$$\sigma_{\text{фот}} = g \frac{16\pi}{3\sqrt{3}} \cdot \frac{m e^{10}}{c n^5 \hbar^6 \omega^3},$$

где $\hbar\omega$ — энергия поглощенного фотона; n — главное квантовое число возбужденного состояния; g — так называемый фактор Гаунта; этот множитель близок к единице и асимптотически стремится к единице с увеличением n . Подставив выражение для сечения фотоионизации в формулу (11.6), получим для сечения ионизации возбужденного атома в результате соударения с резонансно возбужденным атомом:

$$\sigma_{\text{ион}} = 9 \left(\frac{e^2}{\hbar\nu} \right)^{2/5} \left(\frac{e^2}{\hbar\omega n} \right)^2 (gf_A)^{2/5}. \quad (11.7)$$

Эту формулу удобно использовать для оценки и в случае, если атом B в процессе (11.1) находится в основном состоянии.

При выводе формул (11.6), (11.7) мы считали, что сталкивающиеся частицы движутся по прямолинейным траекториям, т. е. пренебрегали упругим рассеянием частиц. При малых энергиях соударения это предположение нарушается. Потенциал притяжения, действующий между сталкивающимися частицами, приводит к захвату возбужденного атома атомом. В результате захвата частицы сближаются до расстояний порядка атомных размеров. В этой области расстояний между ядрами ширина автоионизационного уровня квазимолекулы, составленной из сталкивающихся частиц, достаточно велика, так что автоионизационное состояние распадается. Действительно, из-за большой ширины уровня распад автоионизационного состояния квазимолекулы успевает произойти и при пролетах на расстояниях, превышающих атомные размеры, так что каждый захват будет сопровождаться ионизацией атома возбужденным атомом. Поэтому если сечение захвата при столкновении возбужденного атома с атомом превышает рассчитанное по формулам (11.6), (11.7) сечение ионизации, то наблюдаемое сечение ионизации будет совпадать с сечением захвата.

Приведем сечение захвата в случае столкновения возбужденного атома с атомом, когда оно определяется дальнедействующим вандерваальсовским потенциалом притяжения $U = -C/R^6$, где R — расстояние между ядрами; C — константа Ван дер Ваальса. В этом случае сечение захвата равно [14]

$$\sigma_{\text{захв}} = \frac{3}{2} \pi \left(\frac{2C}{E} \right)^{1/3}, \quad (11.8)$$

где E — энергия относительного движения атомов. Учитывая, что один из атомов находится в возбужденном состоянии, имеем (см. гл. 3) $C = \beta e^2 \bar{r}^2$, где β — поляризуемость атома в основном состоянии; \bar{r}^2 — квадрат орбиты возбужденного электрона, усредненный по его состояниям.

Обычно при исследовании процессов, происходящих в газе, мы имеем дело с величинами, усредненными по максвелловскому распределению атомов газа. Практически измеряемой величиной в рассматриваемом случае является константа процесса

$\langle v\sigma \rangle$, так что эффективное сечение процесса следует определить по формуле

$$\sigma_{\text{захв}}(T) = \frac{\langle v\sigma \rangle}{\langle v \rangle} = \frac{3}{2} \pi \Gamma \left(\frac{5}{3} \right) \left(\frac{2\beta e^2 \bar{r}^2}{T} \right)^{1/3} = 5,36 \left(\frac{\beta e^2 \bar{r}^2}{T} \right)^{1/3}. \quad (11.9)$$

В табл. 11.1 приводятся значения определенных по этой формуле сечений захвата резонансно возбужденных атомов гелия атомами инертных газов при комнатной температуре. Эти величины и являются сечениями рассматриваемого процесса ионизации при комнатной температуре.

В. Б. Бродский и др. [15] измерили сечение процесса $\text{Hg}(6^3P) + \text{Cs} \rightarrow \text{Hg}(6^1S) + \text{Cs}^+ + e$, сравнивая константу этого процесса с сечением фотоионизации атома цезия. Величина сечения процесса оказалась равной $(6 \pm 2) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, что более чем на порядок превышает значения сечений, рассчитанных по формулам (11.6), (11.7). Формула (11.9) дает в данном случае величину сечения ионизации $\sigma = (2,3 - 2,9) \cdot 10^{-14} \text{ см}^2$, если считать, что поляризуемость возбужденного атома ртути заключена в пределах $100 \div 200 a_0^3$.

§ 11.2. ЭФФЕКТ ПЕННИНГА

Реакция (11.1) носит название эффекта Пеннинга, если возбужденный атом A является метастабильным. Этот процесс был установлен впервые Круиткофом, Пеннингом и Драйвестейном [18, 19], которые обнаружили, что небольшое добавление аргона (10^{-4}) понижало потенциал зажигания разряда в неоне. Эффект Пеннинга влияет на свойства разрядной плазмы, в которой образуется много метастабильных атомов. В частности, время разрушения плазмы гелия и неона после прекращения разряда — время рекомбинации заряженных частиц в ней — зависит от малых добавок легкоионизируемых примесей. Чем меньше плотность атомов примеси, тем медленнее разрушаются метастабильные атомы гелия или неона и тем дольше сохраняется плазма.

Указанное обстоятельство легло в основу экспериментальных методов измерения константы разрушения метастабильного атома в газе. Получили распространение два способа измерения константы пеннинговского процесса. Один из них связан с исследованием временной зависимости параметров слабоионизованной плазмы, содержащей метастабильные ионы, в послесвечении [20]. Другой метод [21] основан на измерении параметров плазмы по длине теплового пучка, который возбуждается локально в некоторой точке пространства. Плазма в этом пучке также распадается по мере удаления от точки возбуждения.

В табл. 11.2 приведены экспериментальные значения для сечений пеннинговского процесса при тепловых энергиях соуда-

Сечения разрушения метастабильных атомов в результате соударений с атомами и молекулами при тепловых энергиях

Сталкивающиеся атомы	Сечение, Å^2
He (2^3S) + H	22 [22]
He (2^3S) + Ar	7,6 [21]; 6,6 [20]; 0,93 [23]; 0,97 [24]; 0,3 [25]; 3,9 [26]*; 10 [27]; 9 [28]; 7,7 [29]; 7 [30]; 5,3 [31]; 7,2 [32]
He (2^3S) + Kr	9 [21]; 10 [20]; 9,8 [26]*; 8 [30]; 7,7 [31]; 2,2 [32]
He (2^3S) + Xe	12 [21]; 13,9 [20]; 10 [27]; 11 [30]; 9,8 [31]; 14 [46]
He (2^3S) + Hg	140 [24]; 400 [26]*
He (2^3S) + He (2^3S)	100 [25, 33, 35]; 120 [34]* ²
He (2^3S) + Na	14 [36]
He (2^3S) + Zп	16 [37]; 29 [39]* ³
He (2^3S) + Cd	45 [38, 39]* ²
He (2^3S) + H ₂	2,6 [21]; 6 [20]; 1 [26]* 1,5 [30]; 1,5 [31]; 1 [32]; 3,2 [40]
He (2^3S) + N ₂	7 [21]; 6,4 [20]; 3,6 [26]*; 5 [30]; 5,2 [31]; 2,2 [32]; 8 [40, 62]
He (2^3S) + O ₂	14 [21]; 15 [30]; 16 [31]; 13 [40]
He (2^3S) + CO	7 [21]; 8 [30]; 7,3 [31]; 5,8 [40]
He (2^3S) + NO	16 [30]; 18 [32]
He (2^3S) + CO ₂	8,5 [26]; 43 [30]; 44 [31]; 53 [40]
He (2^3S) + SF ₆	21 [31]
He (2^1S) + H	33 [44]
He (2^1S) + Ar	7,6 [21]; 5,5 [20]; 16 [31]
He (2^1S) + Kr	9 [4]; 64 [20]; 28 [31]
He (2^1S) + Xe	12 [21, 46]; 103 [20]; 36 [31]
He (2^1S) + Na	17 [36]
He (2^1S) + H ₂	1,7 [21]; 2,2 [31]; 3,2 [40]
He (2^1S) + N ₂	7 [21]; 12 [31]; 8 [40]
He (2^1S) + O ₂	14 [21]; 45 [31]; 13 [40]; 24 [62]
He (2^1S) + CO	7 [21]; 24 [31]; 10 [40]
He (2^1S) + NO	33 [31]
He (2^1S) + CO ₂	85 [31]; 53 [40]
He (2^1S) + SF ₆	53 [31]
Ne (3P_2) + Ar	2,9 [23]; 2,6 [24]; 2 [25]; 3,5 [32]
Ne (3P_2) + Kr	1 [32]
Ne (3P_2) + Xe	16 [25]

Сталкивающиеся атомы	Сечение, Å ²
Ne (³ P ₂) + N ₂	1 [26]; 0,2 [32]
Ne (³ P ₂) + N ₂	1,3 [32]
Ne (³ P ₂) + CO	3 [32]
Ne (³ P ₂) + Zn	42 [39]* ³
Ne (³ P ₂) + Cd	46 [39]* ²
Ne (¹ P ₁) + O ₂	4 [41]
Ne (³ P ₀) + O ₂	2,8 [41]
Ne (³ P ₁) + O ₂	2,8 [41]
Ne (³ P ₂) + O ₂	0,9 [41]
Ar (³ P ₂) + Kr	1 [25]
Ar (³ P ₂) + Hg	30 [25]
Ar (³ P ₂) + Zn	53 [39]* ³
Ar (³ P ₂) + Cd	65 [39]* ²
Ar (³ P ₂) + H ₂	0,3 [25]
Ar (¹ P ₁) + O ₂	1,8 [41]
Ar (³ P ₀) + O ₂	1,8 [41]
Ar (³ P ₁) + O ₂	1,6 [41]
Ar (³ P ₂) + O ₂	1,2 [41]
Kr (¹ P ₁) + O ₂	1,6 [41]
Kr (³ P ₀) + O ₂	1,8 [41]
Kr (³ P ₁) + O ₂	2,2 [41]
Kr (³ P ₂) + O ₂	1,9 [41]
Kr (³ P ₂) + Zn	93 [39]* ³
Kr (³ P ₂) + Cd	108 [39]* ²

* Измерения Джесса и Сэйдейскиса [26] дают возможность определить относительные значения сечений ионизации. При использовании этих результатов в случае распада Ne(2³S) полагалось, что сечение процесса Ne(2³S) + Xe составляет 12Å², а в случае распада Ne(³P₂) считалось, что сечение процесса Ne(³P₂) + Ar → Ne + Ar⁺ + e составляет 2,6 Å².

*² T = 500°K.

*³ T = 550°K.

рения. Приведенные усредненные сечения определяются по формуле $\bar{\sigma} = \frac{\langle \sigma_{\Pi} v \rangle}{\langle v \rangle}$, где σ_{Π} — сечение пеннинговского процесса; v — относительная скорость столкновения частиц; угловые скобки описывают усреднение по относительным скоростям частиц.

Одной из проблем при экспериментальном исследовании эффекта Пеннинга является разделение процессов, связанных с ионизацией при соударении с атомами в разных метастабильных состояниях. Метастабильными состояниями атома гелия являются 2^3S и 2^1S (энергия возбуждения 19,82 и 20,61 эв соответственно), метастабильные состояния атома неона — 3^3P_2 и 3^3P_0 с энергиями возбуждения 16,62 и 16,72 эв соответственно. Как видно из табл. 11.2, сечения эффекта Пеннинга для разных метастабильных состояний этих атомов могут заметно различаться. Поэтому необходимо создавать условия, при которых метастабильные атомы преимущественно находятся в одном состоянии, или определять относительные концентрации метастабильных атомов в разных состояниях.

В табл. 11.3 приведены экспериментальные значения для отношения сечений пеннинговского процесса, когда в первом случае метастабильный атом находится в 2^1S -состоянии, во вто-

Таблица 11. 3

Отношение сечений пеннинговского процесса для метастабильного атома гелия, находящегося в 2^1S -и 2^3S -состояниях

Партнер	Ar	Kr	Xe	Na	K
Отношение сечений $\frac{\sigma(2^1S)}{\sigma(2^3S)}$	8,3 [20] 3,1 [31] 1,1 [42] 1,1 [43] 1,3 [129]	6,2 [20] 3,6 [31] 1,3 [42] 1,5 [43]	7,4 [20] 3,7 [31] 1,3 [42] 1,6 [43]	1,2 [36]	1,1 [36]

Продолжение табл. 11. 3

Партнер	H ₂	N ₂	CO	NO	O ₂	CO ₂	SF ₆
Отношение сечений $\frac{\sigma(2^1S)}{\sigma(2^3S)}$	0,65 [21] 1,5 [31] 0,67 [42] 0,57 [43]	1 [21,36,42] 2,4 [31]	3,1[31] 0,9[42]	1,8[31] 0,9[42]	2,8[31]	1,9[31]	2,5[31]

ром — в 2^3S -состоянии. В основу нахождения указанных отношений были положены разные методы. Так, в работе Даннинга и Смита [42] сорт метастабильных атомов определялся по разному электронному току, который возникает при попадании метастабильного атома на золотую пластинку. В работе Шмельтекопфа и Фесенфельда [31] для определения сорта метастабильных атомов использовалась большая эффективность процесса $e + \text{He}(2^1S) \rightarrow e + \text{He}(2^3S)$

при наличии тепловых электронов. Плотность тепловых электронов регулировалась добавлением примеси SF₆, к молекулам которой тепловые электроны легко прилипают. В работах Нихауза и др. [36, 43] отношение сечений рассматриваемых процессов определялось по спектру электронов ионизации.

§ 11.3. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ ПРОЦЕССА ПЕННИНГА

При теоретическом исследовании эффекта Пеннинга первоначально полагалось, что всякое близкое соударение атомов приводит к ионизации. Фергюсон [47], сравнивая сечение эффекта Пеннинга с газокинетическими сечениями, обнаружил, что газокинетические сечения для большинства случаев превышают сечения эффекта Пеннинга. Это означает, что вероятность ионизации при близком соударении атомов мала. Поэтому Бейтс, Белл и Кингстон [48] представили σ_{Π} в виде

$$\sigma_{\Pi} = f_w W_i \sigma_c, \quad (11.10)$$

где σ_c — сечение захвата метастабильного атома атомом, т. е. сечение близкого соударения атомов; W_i — вероятность ионизации при близком соударении; f_w — вероятность, учитывающая запрет данного процесса из-за правила сохранения спина [например, в случае процесса столкновения He(2³S) + He(2³S) при полном спине системы, равном 2, ионизация не может произойти, так что $f_w = 4/9$].

В табл. 11.4 приведены значения вероятности ионизации при близком соударении, восстановленные из измерений Болдена и др. [30], для случая столкновения метастабильного атома гелия с рядом атомов и молекул. Эти результаты дают представление о характерных значениях вероятности ионизации.

Т а б л и ц а 11.4

Сечение эффекта Пеннинга и вероятность ионизации при тесном соударении для метастабильного 2³S-состояния атома гелия при тепловых энергиях [30]

Партнер	Сечение ионизации, Å ²	Вероятность ионизации W_i
Ar	7	0,11
Kr	8	0,12
He	11	0,15
H ₂	1,5	0,03
N ₂	5	0,07
CO	8	0,12
O ₂	15	0,23
NO	16	0,24

Проследим за механизмом ионизации при пеннинговском процессе и получим соотношения для сечения данного процесса. Уровень энергии квазимолекулы, составленной из сталкивающихся частиц в процессе Пеннинга (11.1), расположен в непрерывном спектре, ибо по определению эффекта Пеннинга энергия возбуждения метастабильного атома превышает потенциал

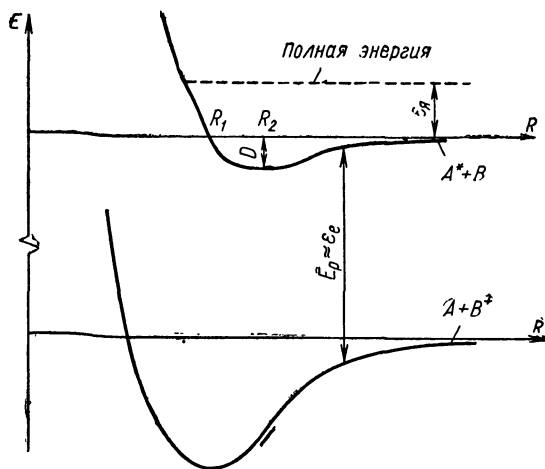


Рис. 11.1. Молекулярные термы при процессе Пеннинга.

ионизации его партнера. Поэтому составленная из сталкивающихся частиц квазимолекула находится в автоионизационном состоянии и скорость ее распада связана с шириной $\Gamma(R)$ этого автоионизационного уровня при заданном расстоянии R между ядрами (см. рис. 11.1). Поскольку ширина уровня определяется взаимодействием сталкивающихся частиц, то она резко возрастает при сближении атомов, так что распад в основном совершается при наименьших расстояниях сближения, где между сталкивающимися частицами действуют силы отталкивания [49, 50].

Вероятность ионизации в результате соударения с прицельным параметром ρ , согласно формуле (11.4), равна

$$W_i(\rho) = 1 - \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} \Gamma dt\right),$$

так как $\Gamma(R)/\hbar$ — вероятность распада автоионизационного уровня квазимолекулы в единицу времени. Чтобы выяснить зависимость сечения процесса Пеннинга от скорости соударения, определим его для случая, когда вероятность ионизации при

тесных сближениях сталкивающихся частиц мала. Тогда вероятность ионизации равна

$$W_i = 2 \int_0^{\infty} \frac{\Gamma}{\hbar} dt \equiv \frac{2}{v\hbar} \int_{r_0}^{\infty} \frac{\Gamma(R) dR}{\sqrt{1 - \rho^2/R^2 - U(R)/E}},$$

где $r_0(\rho)$ — наименьшее расстояние сближения ядер; $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц; v — относительная скорость соударения; E — энергия частиц в системе центра инерций. Отсюда находим для сечения процесса Пеннинга $\sigma_{\Pi} = f_w \times$

$\times \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho W_i$; подставляя в эту формулу выражение для W_i и меняя в полученном двойном интеграле пределы интегрирования [51, 58], находим

$$\sigma_{\Pi} = f_w (4\pi/\hbar v) \int_{R_0}^{\infty} R^2 \Gamma(R) \sqrt{1 - U/E} dR, \quad (11.11)$$

где R_0 — наименьшее расстояние сближения при нулевом прицельном параметре ($U(R_0) = E$).

Из формулы (11.11) следует, что при больших скоростях соударения

$$\sigma_{\Pi} = (4\pi/\hbar v) f_w \int_0^{\infty} R^2 \Gamma(R) dR, \quad (11.12)$$

т. е. сечение процесса Пеннинга обратно пропорционально скорости соударения. Такая зависимость сечения от скорости при больших энергиях соударения согласуется с экспериментом [136, 152].

Проанализируем зависимость сечения процесса Пеннинга от скорости соударения, полагая, что ширина автоионизационного уровня составленной из сталкивающихся частиц квазимолекулы монотонно убывает с увеличением расстояния между ними. Кроме того, будем считать, что потенциал взаимодействия сталкивающихся частиц отвечает отталкиванию при малых расстояниях между атомами и притяжению при больших расстояниях между ними. При исследовании зависимости сечения от скорости будем двигаться со стороны больших скоростей.

При больших скоростях соударения сечение процесса Пеннинга определяется формулой (11.12) и возрастает с уменьшением скорости. Пусть характерный размер, определяющий изменение ширины автоионизационного уровня $\Gamma(R)$ при малых расстояниях, равен a , т. е. $\frac{1}{\Gamma} \cdot \frac{d\Gamma}{dR} \Big|_{R=0} = -\frac{1}{a}$. Тогда при энергиях соударения $E \sim U(a)$ уже не будут достигаться расстояния между ядрами, где процесс распада происходит эффективно. Поэтому при таких энергиях столкновения сечение пеннинговского процесса достигнет максимума и по мере дальнейшего

убывания энергии соударения будет падать. Энергии соударения, при которых наблюдается максимум сечения пеннинговского процесса, по порядку величины близки к характерным атомным энергиям.

При малых энергиях соударения, для которых энергия соударения сравнима с глубиной ямы притяжения частиц, процесс разрушения метастабильного атома в основном будет происходить в области притяжения частиц, так что дальнейшее уменьшение скорости соударения приведет к увеличению сечения пеннинговского процесса. При этом, как следует из формулы (11.11), зависимость сечения пеннинговского процесса от скорости соударения при малых скоростях должна находиться в промежутке от зависимости $\sigma_{\Pi} \sim 1/v$ до $\sigma_{\Pi} \sim 1/v^2$, что и подтверждается экспериментальными результатами [53, 54, 81] по измерению сечения пеннинговского процесса при соударении метастабильного атома неона $\text{Ne}(^3P)$ с атомами аргона, криптона и ксенона. В указанных работах было установлено, что в интервале скоростей соударения $(3,2 \div 17) \cdot 10^4$ см/сек измеренные сечения аппроксимируются зависимостью $\sigma_{\Pi} \sim v^{-s}$, причем величина s равна 0,62 для аргона, 0,73 для криптона и 0,87 для ксенона.

Таким образом, сечение процесса Пеннинга как функция скорости соударения немонотонно изменяется со скоростью соударения. При энергиях соударения, сравнимых с глубиной ямы притяжения частиц, сечение имеет минимум, а при энергии соударения порядка атомных энергий — максимум. Полученная зависимость сечения пеннинговского процесса от скорости соударения правильно передается результатами расчета Олсона [135], представленными на рис. 11.2. Эти расчеты выполнены с использованием подходящих зависимостей $\Gamma(R)$. На рис. 11.2 приведены результаты экспериментов. На этом рисунке не использованы экспериментальные данные [16], полученные в случае соударения метастабильного атома гелия с атомом аргона в области скоростей $(1-4) \cdot 10^5$ см/сек. Эти экспериментальные значения хорошо ложатся на теоретическую кривую.

Практический интерес представляет константа пеннинговского процесса k_{Π} , усредненная по максвелловскому распределению атомов. Как следует из формулы (11.11), она равна

$$k_{\Pi} = \langle v \sigma_{\Pi} \rangle = \left(8 \sqrt{\pi} f_w / \hbar T^{3/2} \right) \int_0^{\infty} \exp(-E/T) dE \times \\ \times \int_{R_0}^{\infty} R^2 \Gamma(R) \sqrt{E-U} dR. \quad (11.13)$$

Наиболее естественный вид потенциала взаимодействия $U(R)$ метастабильного атома A^* с атомом примеси B такой, что при малых расстояниях между ядрами он отвечает отталкиванию,

при больших — притяжению, причем он обращается в нуль в точке $R_1[U(R_1)=0]$ и принимает минимальное значение в точке $R_2[U(R_2)=0, U(R_2)=-D]$ (см. рис. 11.1). Меняя пределы интегрирования при таком виде потенциала взаимодействия в выра-

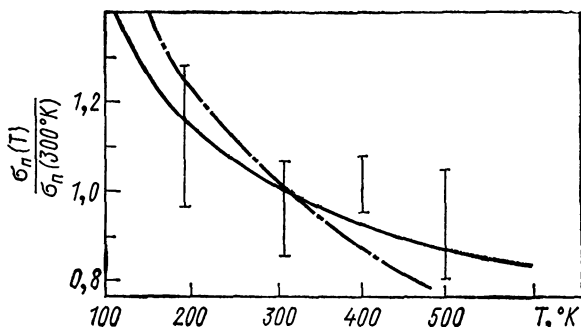


Рис. 11.2. Температурная зависимость сечения пеннинговского процесса при столкновении метастабильного атома гелия $\text{He}(2^3S)$ с атомом аргона:

1 — [50]; $\cdots \sigma \sim T^{-1/2}$; $\text{---} \sigma \sim T^{-1/3}$.

жении для константы пеннинговского процесса, приведем ее к виду

$$k_{\Pi} = 8\sqrt{\pi} f_W \left[\int_{R_1}^{\infty} R^2 \Gamma(R) dR \int_0^{\infty} \exp(-E/T) \sqrt{E-U} \frac{dE}{T^{3/2}} + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \int_0^{R_1} R^2 \Gamma(R) \exp(-U(R)/T) dR \right] / \hbar.$$

Для анализа полученного выражения введем величины $\alpha = \Gamma'(R_1)/\Gamma(R_1)$ и $\beta = U'(R_1)/D$, так что $1/\alpha$ — расстояние, на котором заметно изменяется ширина автоионизационного уровня, а при смещении расстояния между ядрами на величину $1/\beta$ заметно изменяется величина потенциала взаимодействия атомов. При малых температурах газа $T \ll D\beta/\alpha$ пеннинговский процесс в основном происходит в области притяжения между атомами, и константа этого процесса равна

$$k_{\Pi} = \frac{8\sqrt{\pi} f_W}{\sqrt{T} \hbar} \int_{R_1}^{\infty} R^2 \Gamma(R) \sqrt{-U(R)} dR. \quad (11.14)$$

В противоположном предельном случае высоких температур, когда тепловая энергия частиц превышает энергию диссо-

циации квазимолекулы $A-B$, константа пеннинговского процесса равна

$$k_{\Pi} = 4\pi f_w \int_0^{\infty} R^2 \Gamma(R) dR \exp(-U/T)/\hbar. \quad (11.15)$$

Формула (11.15) может быть получена из статистических соображений. Вероятность нахождения атома примеси в области расстояний от R до $R+dR$ от метастабильного атома, согласно закону Больцмана, равна $4\pi R^2 dR \exp(-U/T) N_a$, где N_a — плотность атомов примеси. Частота пеннинговского процесса при расстоянии R между ними равна $f_w \Gamma(R) \hbar$, так что усредненная по расстоянию между ядрами частота пеннинговского процесса

$$N_a k_{\Pi} = \int_0^{\infty} 4\pi R^2 dR \exp(-U/T) N_a \Gamma(R) f_w / \hbar,$$

что совпадает с полученной ранее формулой (11.15).

Таким образом, в общем случае мы установили зависимость константы пеннинговского процесса от температуры. При больших температурах она не зависит от температуры, при малых температурах обратно пропорциональна корню квадратному из температуры, в промежуточной области можно ожидать промежуточной зависимости между двумя предельными, хотя из-за экспоненциального множителя в формуле (11.15) эта зависимость может оказаться произвольной. Соответственно сечение пеннинговского процесса при высоких температурах пропорционально $T^{-1/2}$, при низких — пропорционально $1/T$.

Такие зависимости [51] несколько отличны от полученных в работах [48—50], где процесс пеннинговской ионизации искусственно отделялся от процесса упругого рассеяния атомов.

Заметим, что с уменьшением температуры газа сечение пеннинговского процесса возрастает сильнее ($k_{\Pi} \sim 1/T$), нежели сечение захвата метастабильного атома атомом примеси ($T^{-1/3}$ для вандерваальсовского потенциала взаимодействия атомов). Это будет происходить до тех пор, пока справедливо положенное в основу вывода предположение, что вероятность ионизации за столкновение мала. При очень малых энергиях соударения, когда вероятность ионизации при близком соударении равна единице, сечение пеннинговского процесса совпадает с сечением захвата метастабильного атома атомом примеси.

Полученная зависимость константы пеннинговского процесса не выходит за пределы погрешности эксперимента Джонеса и Робертсона [50], в котором измерялась температурная зависимость константы для пары $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$ в области температур 100—600° К (рис. 11.3). Однако она находится в противоречии с результатами работы Чера и Холлингсворза [55], где по пространственной зависимости излучения молекулярного иона в потоке газа было найдено, что константа дезактивации $\text{He}(2^3\text{S})$

в азоте, кислороде, угарном и углекислом газах зависит от температуры газа по закону $k_{\text{П}} \sim T^{1 \pm 0,5}$. Согласно измерениям И. П. Богдановой и В. Д. Марусина [17], сечение процесса Пеннинга $\text{He}(2^1\text{S}) + \text{Ar}$ изменяется от 3,5 до 10 \AA^2 при изменении температуры от 120 до 575°K , а в случае соударения $\text{He}(2^1\text{S})$ и

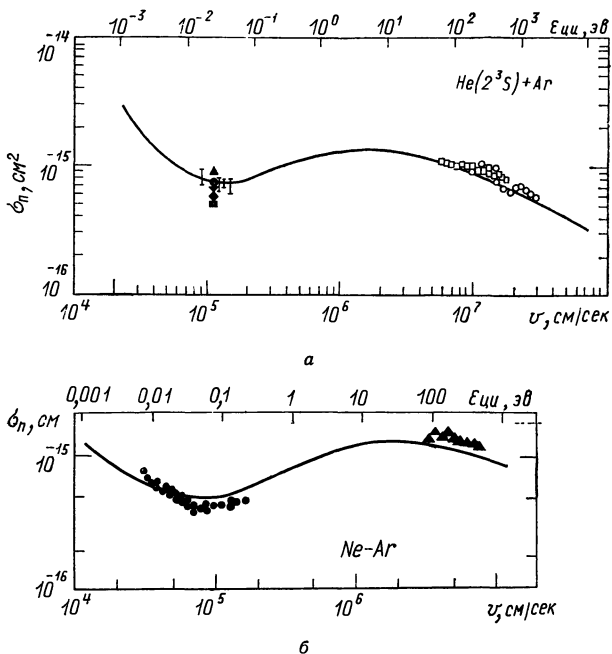


Рис. 11.3. Зависимость сечения процесса Пеннинга от скорости соударения частиц:

а — $\text{He}(2^3\text{S}) + \text{Ar}$: — расчет [135]; I — эксперимент [50];
 □ — эксперимент [52, 136]; остальное — табл. 11,2;
 б — — расчет [135]; ● — эксперимент [53, 54, 81]; ▲ — эксперимент [136].

атома ксенона сечение процесса Пеннинга изменяется от 38 до 54 \AA^2 в области температур $200\text{—}575^\circ \text{K}$.

Как видно из формулы (11.13), основная проблема при расчете сечения и константы процесса Пеннинга состоит в вычислении параметров потенциала взаимодействия атомов в начальном и конечном каналах реакции, а также в вычислении ширины автоионизационного уровня $\Gamma(R)$ квазимолекулы, составленной из метастабильного атома A^* и атома в основном состоянии B .

Мы сосредоточили свое внимание на практически важном случае, когда вероятность пеннинговской ионизации даже при лобовом соударении частиц мала. Это условие нарушается при очень низких температурах, а для некоторых пеннинговских процессов, для которых ширина автоионизационного уровня

квазимолекулы достаточно велика, — при тепловых энергиях. В другом предельном случае, когда вероятность пеннинговского процесса при близких соударениях частиц равна единице, сечение пеннинговского процесса совпадает с сечением упругого соударения, приводящего к сближению сталкивающихся частиц, т. е. с сечением захвата метастабильного атома атомом. Такая ситуация при тепловых энергиях имеет место в случае процесса



Из закона сохранения спина следует, что данный процесс возможен при нулевом и единичном полном спинах сталкиваю-

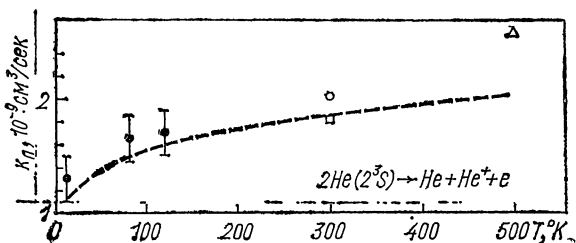


Рис 11.4. Константа пеннинговского процесса при соударении двух метастабильных атомов гелия $\text{He}(2^3\text{S})$:

— — — сечение захвата при нулевом и единичном полном спинах системы; эксперимент: \circ — [25, 33]; \square — [35]; Δ — [34]; \bullet — [56].

щихся частиц. В этих случаях всякое близкое соударение приводит к распаду метастабильного атома, так что сечение пеннинговского процесса $\sigma_{\Pi} = 4\sigma_{\text{захв}}/9$, где $\sigma_{\text{захв}}$ — сечение захвата, определяемое формулой (11.8а). Соответственно, константа процесса Пеннинга в этом случае равна

$$k_{\Pi} = \langle v\sigma_{\Pi} \rangle = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right)}{9 \cdot 2^{1/6}} \cdot \frac{C^{1/3}}{\mu^{1/2}} T^{1/6},$$

где C — константа вандерваальского взаимодействия атомов; μ — приведенная масса сталкивающихся атомов. На рис. 11.4 экспериментальные значения пеннинговского процесса для соударения двух метастабильных атомов гелия сравниваются с результатами расчета [56] по данной формуле.

До сих пор, привлекая теорию при исследовании процесса Пеннинга, мы устанавливали общие закономерности этого процесса, не интересуясь параметрами взаимодействия сталкивающихся частиц, которые определяют величину константы процесса. Конкретные расчеты константы пеннинговского процесса, позволяющие определить как промежуточный результат ширину автоионизационного уровня квазимолекулы и потенциал взаи-

модействия частиц при разных расстояниях между ядрами, выполнены в работах [57—61, 82, 132, 135]. Наибольшие трудности представляет определение ширины автоионизационного уровня квазимолекулы в той области расстояний между ядрами, где ее величина невелика. Ширина автоионизационного

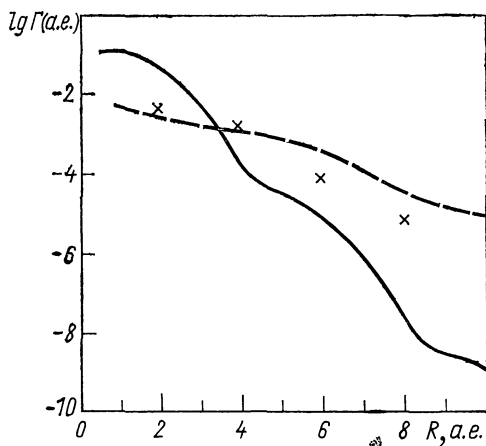


Рис. 11.5. Частота распада квазимолекулы $\text{He}(2^3S)\text{—H}$ как функция расстояния между ядрами, согласно расчету Белла [60] (—); расчету Бейтса и др. [48] (---); расчету Миллера и др. [82] (×).

уровня чувствительна к приближениям, которые используются при ее вычислении. Поэтому теоретический расчет может быть применен лишь для простых систем, где он более надежен. Так, на рис. 11.5 приведена частота распада автоионизационного состояния $\Gamma(R)/\hbar$ как функция расстояния между ядрами для простейшего процесса Пеннинга $\text{He}(2^3S) + \text{H}$. Эта частота рассчитана в работах [48, 60, 82]. По степени совпадения результатов разных работ можно судить о возможностях теории.

§ 11.4. СПЕКТР ОСВОБОЖДАЮЩИХСЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ В ПРОЦЕССЕ ПЕННИНГА

Большие возможности открывает новый метод исследования эффекта Пеннинга, который основан на измерении спектра электронов, освобождающихся в данном процессе. Этот метод, получивший название «пеннинговская электронная спектроскопия», позволяет получить большую и интересную информацию об эффекте Пеннинга. Данному методу посвящено большое число экспериментальных работ [36, 43, 63, 73, 130, 131]. Прежде чем показать возможности метода и представить его результа-

ты, выразим спектр электронов в процессе Пеннинга через параметры взаимодействия сталкивающихся атомов.

Будем считать, что ширина автоионизационного уровня квази-молекулы $\Gamma(R)$ мала по сравнению с интересующими нас масштабами энергии. Тогда, согласно принципу Франка — Кондона, можно считать, что энергия электрона, освободившегося при расхождении R между ядрами, равна $V(R)$ — разности энергий состояний $A^* + B$ и $A + B^*$ (см. рис. 11.1). Отсюда находим, что вероятность освобождения электрона с энергией, заключенной в интервале от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$, для соударения с заданным прицельным параметром равна

$$dW = d\varepsilon \int d \left[1 - \exp \left(- \int_{-\infty}^t \Gamma dt / \hbar \right) \right] \delta[\varepsilon - V(R)].$$

Считая, что вероятность процесса Пеннинга мала, получим отсюда для сечения процесса, приводящего к освобождению электрона с энергией ε :

$$d\sigma_{\Gamma}/d\varepsilon = \int_0^{\infty} 2\pi\rho d\rho \int_{r_0}^{\infty} \frac{\Gamma}{\hbar} dt V(R) \delta[\varepsilon - V(R)],$$

где ρ — прицельный параметр столкновения. Далее, меняя пределы интегрирования и используя те же операции, что и при выводе формулы (11.11), получим:

$$d\sigma_{\Gamma}/d\varepsilon = (4\pi/\hbar v) \int_{R_0}^{\infty} R^2 \Gamma(R) \sqrt{1 - U/E} dR \delta[\varepsilon - V(R)]. \quad (11.16)$$

Здесь $d\sigma_{\Gamma}$ — сечение пеннинговского процесса, приводящего к освобождению электронов с энергией от ε до $\varepsilon + d\varepsilon$; E — энергия соударения частиц в системе центра инерций; $U(R)$ — потенциал взаимодействия частиц в начальном состоянии; R_0 — наименьшее расстояние сближения при лобовом ударе $U(R_0) = E$.

Как видно, если проинтегрировать дифференциальное сечение пеннинговского процесса (11.16) по энергиям вылетевшего электрона, то мы придем к формуле (11.11). (Множитель f_W при выводе формулы (11.16) мы полагали равным единице для упрощения записи.) Формулу (11.15) нетрудно обобщить на случай, когда нас интересуют масштабы энергии освободившегося электрона, сравнимые с шириной уровня. В этом случае, согласно формуле Брейта — Вигнера, δ -функцию в формуле (11.15) следует заменить выражением

$$\frac{\Gamma}{2\pi \{[\varepsilon - V(R)]^2 + (\Gamma/2)^2\}}.$$

Будем считать, что глубина ямы в потенциале взаимодействия атомов A^* и B мала по сравнению с тепловой энергией сталкивающихся частиц. Тогда, переделав те же выкладки, что и при

выводе формулы (11.15), получим следующее выражение для функции распределения электронов по энергиям:

$$f(\varepsilon) = \frac{\exp[-U(R_\varepsilon)/T] R_\varepsilon^2 \Gamma(R_\varepsilon)}{V'(R_\varepsilon) \int_0^\infty \exp[-U(R)/T] \Gamma(R) R^2 dR}. \quad (11.17)$$

Здесь $f(\varepsilon)d\varepsilon$ — вероятность того, что электрон освобождается с энергией в интервале от ε до $\varepsilon+d\varepsilon$; R_ε — расстояние между

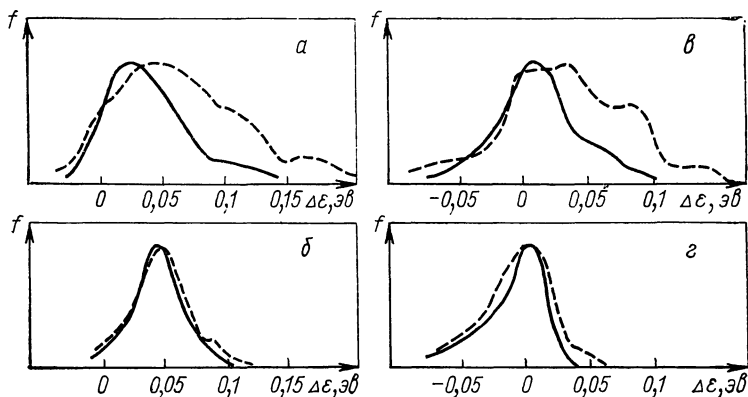


Рис. 11.6. Спектр электронов, освободившихся при столкновении метастабильных атомов гелия с атомами аргона и ксенона [68] ($\Delta\varepsilon = \varepsilon - E_{\text{возб}} + J$, $E_{\text{возб}}$ — энергия возбуждения метастабильного атома):

a — He(2^3S) + Ar; b — He(2^1S) + Ar; d — He(2^1S) + Xe; z — He(2^1S) + Xe;
 ————— $T=100^\circ \text{K}$; - - - - - $T=500^\circ \text{K}$.

ядрами, при котором освобождается электрон с энергией ε : $V(R_\varepsilon) = \varepsilon$. Функция $f(\varepsilon)$ нормирована на единицу.

С помощью формулы (11.17) на основе экспериментального спектра освобожденных электронов, снятого при разных температурах газа, можно восстанавливать параметры взаимодействия атомов, участвующих в процессе Пеннинга. Например, из этой формулы следует, что спектр освобождающихся электронов слабо зависит от температуры, если процесс Пеннинга совершается в основном в области притяжения сталкивающихся частиц, и спектр вылетевших электронов сильно изменяется с изменением температуры газа, если распад в основном совершается в области расстояний наименьшего сближения атомов. На рис. 11.6 приведен спектр электронов, освобождающихся при столкновении метастабильных атомов гелия с атомами аргона и ксенона [68]. На рис. 11.7 представлен спектр электронов, вылетающих при соударении метастабильных атомов гелия с атомами ртути [68]. Как видно, процесс соударения метастабиль-

ного атома $\text{He}(2^1S)$ относится к первому из указанных случаев, а атома $\text{He}(2^3S)$ — ко второму.

Измерение спектра освободившихся электронов позволяет определять состояние продуктов реакции по энергии вылетев-

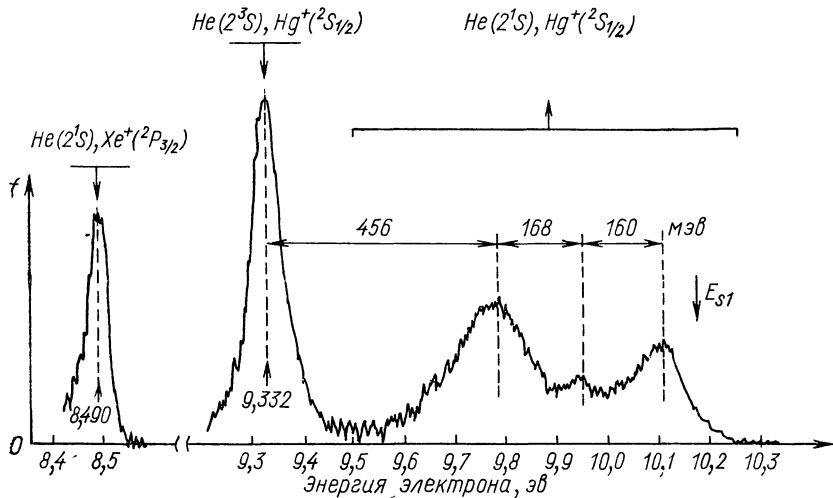


Рис. 11.7. Спектр электронов ионизации в случае соударения метастабильных атомов гелия с атомами ртути.

Таблица 11.5

Относительные константы для процесса Пеннинга при соударении метастабильного атома гелия с атомом ртути, приводящие к заданному конечному состоянию иона ртути

Состояние метастабильного атома гелия	2^3S			
	$2^1S_{1/2}$	$2^3D_{5/2}$	$2^3D_{3/2} + 2^3P_{1/2}$	$2^3P_{3/2}$
Состояние образующегося иона ртути				
Относительное сечение процесса	1	0,38 [68] 0,52 [65]	0,34 [68] 0,40 [65]	0,15 [68] 0,32 [65]

Продолжение табл. 11.5

Состояние метастабильного атома гелия	2^1S			
	$2^1S_{1/2}$	$2^3D_{5/2}$	$2^3D_{3/2} + 2^3P_{1/2}$	$2^3P_{3/2}$
Состояние образующегося иона ртути				
Относительное сечение процесса	1,05[65,68]	1,27[68] 1,23[65]	0,98[68] 0,94[65]	0,29[68]

ших электронов. Так, в табл. 11.5 приведены относительные значения для константы образования иона ртути в соответствующем электронном состоянии при соударении метастабильного атома гелия с атомом ртути [65, 68]. Эти величины характеризуются относительным числом электронов, освобождающихся с данной энергией, которая соответствует рассматриваемому состоянию образующегося иона. Подобные исследования процесса Пеннинга в случае соударения метастабильного атома с молекулой показывают, что в большинстве случаев колебательное состояние образуемого молекулярного иона отвечает принципу Франка — Кондона.

Если бы распад в процессе Пеннинга происходил при бесконечном расстоянии между ядрами, то энергия освобожденных электронов была бы равна $E_{\text{возб}} - J$, где $E_{\text{возб}}$ — энергия возбуждения метастабильного атома; J — потенциал ионизации атома примеси. Средняя энергия электронов ионизации $\bar{\epsilon}$ смещается от этой величины в зависимости от относительного поведения термов сталкивающихся частиц в начальном и конечном состояниях. В табл. 11.6 приведены значения величины

Т а б л и ц а 11.6

Сдвиг средней энергии электронов ионизации в процессе Пеннинга

Состояние метастабильного атома гелия	2 ¹ S		
Образующийся ион	Ag+(² P _{3/2})	Kr+(² P _{3/2})	Xe+(² P _{3/2})
Сдвиг средней энергии электрона, 10 ⁻³ эв	+46	+25	+5

Продолжение табл. 11.6

Состояние метастабильного атома гелия	2 ³ S			
Образующийся ион	Hg+(² S _{1/2})	Hg+(² D _{5/2})	Hg+(² D _{3/2})	Hg+(² P _{3/2})
Сдвиг средней энергии электрона, 10 ⁻³ эв	-50	-67	-83	-100

$\bar{\epsilon} - (E_{\text{возб}} - J)$ в некоторых конкретных случаях столкновения метастабильных атомов гелия с атомами [68]. Если данная величина отрицательна, то отталкивание между частицами в конечном состоянии преобладает над отталкиванием между ними в начальном состоянии; при положительном знаке этой величины имеет место обратное соотношение между потенциалами взаимодействия частиц в начальном и конечном состояниях.

Возможности метода пеннинговской электронной спектроскопии определяются точностью, которая в нем достигается. В экспериментах Хотоба и Нихауза разрешение для энергий освобожденных электронов составляло 0,01—0,02 эв, т. е. было несколько меньше тепловой энергии. Это позволяет выяснить конечные продукты пеннинговского процесса даже в случае, когда энергия связи образующихся молекулярных ионов сравни-

Таблица 11.7

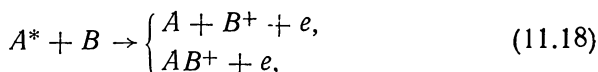
Отношение сечений пеннинговского процесса (11.18), приводящего к образованию молекулярного иона и атомного иона

Метастабильный атом	Партнер		
	Ar	Kr	Xe
He (2 ³ S)	0,15 [43,74] 0,17 [43]*; 0,14 [45]* ²	0,17 [43]; 0,13 [74] 0,24 [43]; 0,11 [45]* ²	0,11 [43]; <0,06 [74] 0,18 [43]
He (2 ¹ S)	0,21 [43]; 0,09 [74] 0,44 [43]*	0,13 [43]; 0,08 [74] 0,46 [43]	0,02 [43]; 0,06 [74] 0,07 [43]
Ne (P)	0,34 [45]	0,32 [45]	

* Результаты соответствуют температуре 90°K, не помеченные — 320°K.

*² Метастабильное состояние не идентифицировалось.

ма с тепловыми энергиями. В табл. 11.7 приведены результаты, полученные на основе данных по спектру электронов, для процесса



где A^* — метастабильный атом; B — атом инертного газа.

Пусть относительная энергия сталкивающихся атомов равна нулю. Тогда из закона сохранения энергии следует, что вылет электрона с энергией, превышающей $E_{\text{возб}} - J$, сопровождается образованием молекулярного иона в процессе (11.18) (E — энергия возбуждения метастабильного атома; J — потенциал ионизации атома инертного газа B). Анализ затрудняется, если характерный масштаб энергий в спектре электронов сравним с тепловыми энергиями сталкивающихся атомов. В этом случае для однозначного определения канала реакции по спектру электронов необходимо знать канал реакции.

В табл. 11.7 наряду с результатами обработки спектра электронов приведены данные Херса, Фостера и Мушлица [45, 74].

полученные на основе масс-спектроскопических измерений. В указанных работах были измерены и абсолютные сечения пеннинговского процесса для разных продуктов реакции в результате соударения метастабильных атомов гелия с атомом аргона и молекулой кислорода.

Как было рассмотрено ранее, исследование спектра электронов ионизации для процесса Пеннинга позволяет установить состояние продуктов реакции и, в частности, сорт ионов, образующихся в результате этого процесса [43]. Такая задача может быть решена на основании масс-спектрометрического метода [74—78]. Использование масс-спектрометра позволяет измерить абсолютное значение константы процесса Пеннинга при заданном сорте образующегося иона. Трудности метода пеннинговской электронной спектроскопии связаны в этом случае с проблемой выделения ионов, обладающих малой энергией диссоциации. Преимущества данного метода по сравнению с масс-спектрометрическим связаны с возможностью разделить процессы, обусловленные метастабильными атомами в разных состояниях.

В табл. 11.8 приведены относительные вероятности образования ионов данного сорта при соударении метастабильных атомов гелия и неона с молекулой водорода и ее изотопами. Эти результаты получены на основе масс-спектрометрического метода [77, 78]. Как видно, изотопный эффект проявляется тем заметнее, чем меньше энергия диссоциации иона.

Что касается ионов типа AH_2^+ , то уменьшение относительной вероятности образования этих ионов с заменой протонов на

Таблица 11.8

Относительное сечение образования ионов данного сорта в процентах при соударении метастабильных атомов с молекулой водорода и ее изотопами ($A \equiv He, Ne$)

Молекула	Образуемый ион	Относительное сечение образования ионов, %	
		He*	Ne*
H ₂	H ₂ ⁺	100	100
	AH ⁺	11 [77]	26 [77]
	AH ₂ ⁺	2,2 [77]; 1,9 [78]	2,6 [77]
HD	HD ⁺	100	100
	AH ⁺	5,4 [77]	14 [77]
	AD ⁺	8,1 [77]	19 [77]
	AHD ⁺	1,0 [77]	2 [77]
D ₂	D ₂ ⁺	100	—
	AD ⁺	—	—
	AD ₂ ⁺	0,7 [78]	—

дейтоны может быть объяснено следующим образом [78]. Энергия диссоциации иона HeH_2^+ мала ($\approx 0,2 \text{ эв}$), так что колебательное движение протонов в нем почти такое же, что и у иона H_2^+ . Для того чтобы ион HeH_2^+ был продуктом реакции $\text{He}^* + \text{H}_2$, необходимо, чтобы частицы He и H_2^+ в конечном канале реакции оказались связанными и чтобы ион H_2^+ оказался в основном колебательном состоянии или первом возбужденном для D_2^+ . Если воспользоваться принципом Франка—Кондона, то вероятность образования молекулярного иона водорода в основном колебательном состоянии при ионизации молекулы водорода в основном колебательном состоянии падает по мере замены протонов на дейтоны. В соответствии с этим уменьшается выход продуктов типа HeH_2^+ для рассматриваемой реакции по мере замены протонов дейтонами.

Ионы типа AD^+ образуются несколько более эффективно по сравнению с ионами AH^+ , так как число колебательных и вращательных уровней у ионов AD^+ больше, чем у ионов AH^+ . Это отражается на возможности образования молекулярного иона главным образом в тех случаях, когда нарушаются классические законы движения ядер.

Исследование изотопных эффектов помогает понять природу рассматриваемого явления. Некоторые заключения о характере процесса Пеннинга при соударении метастабильного атома с молекулами можно сделать на основе результатов работы Пентона и Мушлица [79], в которой были измерены относительные сечения эффекта Пеннинга для столкновения метастабильных атомов гелия с молекулами H_2 , HD , D_2 . Метастабильные атомы гелия находились в синглетном и триплетном состояниях, причем соотношение между числом атомов в этих состояниях изменялось в пределах 0,9—2.

В рассматриваемом процессе, когда тепловая энергия соударения значительно меньше энергии диссоциации молекулы водорода, можно считать, что расстояние между протонами в процессе соударения частиц не изменяется. При изменении изотопного состава ядер потенциал взаимодействия не меняется. Поэтому, согласно формуле (11.13), константа пеннинговского процесса не зависит от массы сталкивающихся ядер, так что сечение этого процесса при заданной температуре пропорционально корню квадратному из приведенной массы сталкивающихся частиц. Отсюда следует, что $\sigma_{\text{D}_2}/\sigma_{\text{H}_2} = 1,22$, а $\sigma_{\text{HD}}/\sigma_{\text{H}_2} = 1,13$, где индекс внизу указывает, какая молекула ионизуется в результате пеннинговского процесса. Проведенные измерения при одинаковых условиях дают [79] $\sigma_{\text{D}_2}/\sigma_{\text{H}_2} = 1,15 \pm 0,05$, а $\sigma_{\text{HD}}/\sigma_{\text{H}_2} = 1,03 \pm 0,05$. Расхождение между теоретическим и экспериментальным результатами объясняется разным распределением по расстояниям между ядрами в молекулах H_2 , HD , D_2 .

Молекулярные ионы могут весьма эффективно образовываться при соударении метастабильных атомов, так что сечение

образования молекулярных ионов значительно превышает их поперечные сечения. Такая ситуация наблюдалась, например, при столкновении двух метастабильных атомов гелия, при соударении двух метастабильных атомов ртути. Сечение процесса $2\text{Hg}^* \rightarrow \text{Hg}_2^+ + e$, согласно измерениям [80], составляет $5 \times 10^{-14} \text{ см}^2$, что на порядок превышает поперечник Hg_2^+ .

Современные экспериментальные методы исследования пеннинговского процесса позволяют определить даже такие детали процесса, как распределение электронов ионизации по углам разлета относительно направления скорости соударения. Такое измерение было проведено в работе [73] для процессов столкновения метастабильных атомов гелия с аргоном. Поток метастабильных атомов со скоростью потока, сравнимой с тепловой скоростью, пропускался через аргон, и в столкновениях метастабильных атомов гелия с атомами аргона относительная скорость соударения определялась направлением потока. Метастабильные атомы гелия находились как в 2^3S -, так и в 2^1S -состояниях. Измерялись ток электронов, вылетевших под разными углами к направлению потока, и энергия этих электронов, позволяющая установить, при распаде каких метастабильных атомов образуются электроны. Установлено [73], что угловое распределение электронов имеет разный вид для распада 2^1S - и 2^3S -атомов гелия*. Однако сами результаты в этом случае носят предварительный характер, так что указанная работа [73] описана здесь с целью дать представление о возможностях современных методов измерения.

Наряду с электронной спектроскопией определенную информацию о процессе Пеннинга получают при исследовании оптических спектров системы. Так, в работах [62, 127] изучался процесс $\text{He}^* + \text{N}_2 \rightarrow \text{He} + e + \text{N}_2^+(B^2\Sigma_u^+)$, который протекал в смеси, возбуждаемой высокочастотным разрядом [127], или в послеразряд-

Таблица 11.9

Каналы реакции $\text{He} (2^3\text{S}) + \text{CO}$

Конечный продукт	Относительный выход, %	Константа процесса, $10^{-11} \text{ см}^3/\text{сек}$
$e + \text{He} + \text{CO}^+ (B^2\Sigma)$	53	5,3
$e + \text{He} + \text{CO}^+ (A^2\Pi)$	17	1,7
$e + \text{He} + \text{CO}^+ (X^2\Sigma)$	26	2,6
$e + \text{He} + \text{O} + \text{C}^+$	4	0,4

* Если при угле вылета электронов 90° принять отношение числа вылетевших электронов для распада метастабильных атомов гелия в 2^3S - и 2^1S -состояниях равным единице, то при угле вылета 30° это отношение оказывается равным 0,6, а при угле вылета 130° равно 1,2.

ной плазме [62]. По интенсивности полос излучения возбужденного иона азота было восстановлено распределение первоначально образующихся ионов азота по колебательным состояниям. Согласно полученным результатам, заселенность колебательных уровней азота монотонно падает с ростом колебательного числа. Другой пример оптического способа исследования процесса Пеннинга — реакция $\text{He}(2^3S) + \text{CO}$, рассмотренная в работе [128]. В табл. 11.9 приведены результаты этой работы.

§ 11.5. АССОЦИАТИВНАЯ ИОНИЗАЦИЯ

Процесс (11.2) в том случае, когда энергия возбуждения атома A меньше потенциала ионизации атома B , носит название ассоциативной ионизации. Процесс ассоциативной ионизации был впервые исследован Хорнбеком и Молнарор [83], которые, возбуждая газ моноэнергетическим пучком электронов, обнаружили, что образование ионов в газе происходит при энергии электронов, меньшей потенциала ионизации атомов. При этих энергиях электроны могут только возбуждать атомы газа. Последующие соударения возбужденных атомов с атомами газа приводят к образованию молекулярных ионов.

Ассоциативная ионизация во многих случаях определяет образование заряженных частиц в высокотемпературном газе и плазме. Так, главный процесс образования заряженных частиц в углеродно-водородном пламени протекает по схеме [84, 85, 137—140] $\text{CH} + \text{O} \rightarrow \text{CHO}^+ + e$, в воздухе при высокой температуре заряженные частицы образуются в результате процесса ассоциативной ионизации [86] $\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + e$, причем процесс протекает достаточно эффективно [87, 88, 126].

В табл. 11.10 приведены значения потенциалов появления молекулярных ионов. Эти величины представляют собой наименьшие энергии электронов, при соударении которых с атомами газа или газовой смеси образуются молекулярные ионы. Электроны возбуждают атомы газа, а молекулярные ионы образуются далее в результате ассоциативной ионизации.

Соседние уровни возбужденного атома находятся достаточно близко друг к другу. Если к атому в возбужденном состоянии приближать атом в основном состоянии, то каждый из возбужденных уровней расщепится, ибо при этом снимается вырождение по проекции орбитального момента атома. В зависимости от сорта взаимодействующих атомов при их сближении может произойти раздвижение уровней, связанное и с другими квантовыми числами. Таким образом, в результате сближения возбужденного атома с атомом в основном состоянии каждый из уровней возбужденного атома разбивается на несколько термов, причем некоторые термы составленной из этих атомов квазимолекулы пересекаются с другими термами, относящимися при бесконечном расстоянии между ядрами к сосед-

Потенциалы появления молекулярных ионов

Молекулярный ион	Потенциал появления иона, эв	Потенциал ионизации атома, эв
He ₂ ⁺	23,2 [83]; 23,3 [90]; 23,4 [91]	24,59
HeNe ⁺	23,4 [90]; 22,6 [91]	
HeAr ⁺	17,9 [90]	
HeKr ⁺	19,9 [90]	
Ne ₂ ⁺	20,9 [83, 90]	21,56
NeAr ⁺	16,8 [90]; 16,5 [92]	
NeKr ⁺	16,6 [90]	
NeXe ⁺	16,0 [90]	
Ar ₂ ⁺	15,1 [83, 102]; 14,7 [89,99]	15,76
ArKr ⁺	14,0 [99]	
ArXe ⁺	13,5 [99, 100]	
Kr ₂ ⁺	13,2 [83,91]; 13,0 [89]	14,0
KrXe ⁺	13,0 [90]	
	12,3 [90] 12,2 [91]	
Xe ₂ ⁺	11,2 [99]; 11,6 [91]; 11,16 [89]	12,1
Cs ₂ ⁺	2,82 [94]	3,89

ним уровням возбужденного атома. В частности, они могут пересечься и с границей непрерывного спектра, отвечающей терму молекулярного иона. В этом случае при столкновении атомов возможна ассоциативная ионизация.

Для сильновозбужденного атома ассоциативная ионизация происходит неэффективно, несмотря на выход его терма в непрерывный спектр. Поскольку с ростом возбуждения атома размер орбиты валентного электрона увеличивается, то соответственно уменьшается вероятность нахождения электрона в области, занимаемой молекулярным ионом. Поэтому с ростом возбуждения атома уменьшается потенциал взаимодействия электрона с ионом, приводящий к развалу ионизационного состояния, которое образуется в процессе ассоциативной ионизации. Отсюда можно заключить, что ассоциативная ионизация наиболее эффективно происходит при разрушении возбужденных состояний атома, потенциал ионизации которого сравним с энергией диссоциации образующегося молекулярного иона.

В табл. 11.11 приведены значения сечений ассоциативной ионизации для столкновения атомов гелия в возбужденном и

Таблица 11.11

Усредненные сечения ассоциативной ионизации при соударении атомов гелия в возбужденном и основном состояниях для температуры 400° К

Состояние возбужденного атома гелия	3^1P	3^1D	3^3P	3^3D
Потенциал ионизации, эв	1,51	1,52	1,62	1,52
Сечение ассоциативной ионизации, Å^2	2	5	2	20

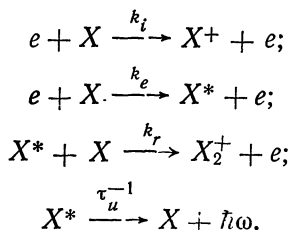
основном состояниях [95]. Представленные результаты получены из анализа спектроскопических параметров газоразрядной плазмы гелия, находящейся при температуре 400° К. Сечение ассоциативной ионизации из других возбужденных состояний атома гелия несоизмеримо меньше. В таблице указаны потенциалы ионизации возбужденных атомов, которые сравнимы с энергией диссоциации молекулярного иона гелия [96, 97, 112], $D=2,23$ эв.

Другой пример, подтверждающий наш вывод о состояниях, для которых сечение ассоциативной ионизации максимально, относится к цезию. В работе Оно и др. [98] исследовалась ассоциативная ионизация при соударении атомов цезия в возбужденном состоянии. Возбужденные атомы в условиях эксперимента создавались под действием облучения, так что они находились только в P -состоянии*. Было обнаружено, что ассоциативная ионизация обязана распаду атомов в состоянии $8P$, потенциал ионизации которых равен 0,69 эв. Это сравнимо с энергией диссоциации молекулярного иона цезия, которая составляет 0,77 эв [100]. Таким образом, и в этом случае ассоциативная ионизация обусловлена возбужденными атомами, потенциал ионизации которых сравним (но несколько ниже) с энергией диссоциации образующегося молекулярного иона. Осредненное сечение ассоциативной ионизации $\langle \sigma v \rangle / \langle v \rangle$ при температуре 470° К для процесса $\text{Cs}(8^2P_{1/2}) + \text{Cs}(6^2S_{1/2}) \rightarrow \text{Cs}_2^+ + e$ равно [100] $0,33 \pm 0,09 \text{ Å}^2$.

Наиболее распространенный метод экспериментального исследования процесса ассоциативной ионизации основан на измерении отношения токов атомных и молекулярных ионов, воз-

* Подобные исследования в рубидии были выполнены ранее Ли и Маханом [99].

никающих в газе под действием пучка электронов [92, 93, 102—109, 124, 125]. В исследуемый газ запускается монохроматический пучок электронов, который способен ионизовать атомы газа. При этом происходят следующие процессы:



Над стрелкой указаны константы или времена, характеризующие написанные процессы. Изменение плотности частиц данного сорта удовлетворяет уравнениям

$$\left. \begin{aligned} dN_1/dt &= N_e N_a k_i, & dN_2/dt &= N^* N_a k_r, \\ dN^*/dt &= N_e N_a k_e - N^* (1/\tau_u + k_r N_a), \end{aligned} \right\} \quad (11.19)$$

где N_1 , N_2 — плотности атомных и молекулярных ионов; N^* — плотность возбужденных атомов; N_a , N_e — плотности атомов и электронов соответственно. При написании системы уравнений предполагалось, что молекулярный ион может образоваться только из одного возбужденного состояния.

Решая систему уравнений (11.19) для момента времени, когда импульс электронов прекратился, получаем

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{k_e}{k_i} \cdot \frac{k_r \tau_u N_a}{1 + k_r \tau_u N_a} \left\{ 1 - C \exp \left[- \left(\frac{1}{\tau_u} + k_r N_a \right) t \right] \right\}, \quad (11.20)$$

где константа C зависит от длительности и формы импульса электронов. Включим теперь постоянное электрическое поле и, извлекая ионы из газа, будем измерять отношение токов молекулярных и атомных ионов. Выберем электрическое поле малым, так что отношение токов ионов будет пропорционально плотности ионов и его измерение даст возможность определить интересующие нас параметры.

Обычно измеряют отношение полных токов за все время. При этом могут изменяться плотность газа, энергия пучка электронов, длительность импульса электрона, время задержки, через которое включается электрическое поле и извлекаются ионы из газа. Измерения при разных значениях указанных параметров позволяют восстановить время жизни и константу возбуждения электронным ударом возбужденного состояния атома, которое эффективно участвует в ассоциативной ионизации.

Если имеется несколько возбужденных состояний атома, для которых процесс ассоциативной ионизации идет энергично, то в правой части формулы (11.20) следует ввести сумму по этим состояниям. Возможность выявления таких состояний рассмат-

риваемым методом зависит как от величины сечения ассоциативной ионизации, которая им соответствует, так и от разрешающей способности используемой аппаратуры. В случае гелия было данным методом обнаружено [107] четыре возбужденных состояния атома, которые приводят к ассоциативной ионизации. По времени жизни таких состояний и по величине константы возбуждения атома в них электронным ударом при разных энергиях электронов можно заключить [109], что эти состояния совпадают с указанными в табл. 11.10. В случае аргона имеется три возбужденных состояния атома [108], которые при соударении с атомом аргона в основном состоянии приводят к образованию молекулярного иона.

При столкновении атомов углерода, азота, кислорода ассоциативная ионизация может происходить, когда сталкивающиеся атомы находятся в слабовозбужденном метастабильном или даже в основном состоянии [86, 110]. Это связано с большими значениями энергии диссоциации образующихся при этом молекулярных ионов. Так, в случае процесса $N + N \rightarrow N_2^+ + e$ для атомов, находящихся в основном состоянии, затрачивается энергия 6,3 эв, при реакции $N + O \rightarrow NO^+ + e$ затрачивается энергия 2,8 эв. Поэтому при высоких температурах, которые реализуются в ударных трубах и за фронтом ударной волны, указанными процессами может определяться образование заряженных частиц в газе.

Ассоциативная ионизация играет важную роль при развитии искры и молнии. Первой стадией пробоя в газе при атмосферных давлениях является волна ионизации, которая движется к положительному электроду и создает проводящий канал с относительно малым числом и плотностью заряженных частиц. Далее волна ионизации движется в обратном направлении, создавая относительно высокую плотность заряженных частиц. В результате образуется проводящий канал в газе, по которому и происходит разрядка напряжения. Вторая стадия пробоя, отвечающая распространению волны ионизации к отрицательному электроду, не может быть объяснена движением ионов, ибо скорость ее велика ($\sim 10^9$ см/сек). Эта стадия пробоя связана [111] с появлением возбужденных атомов за счет поглощения фотонов, движущихся к положительному электроду. Сами фотоны возникают при излучении возбужденных электронным ударом атомов. Возбужденный атом приводит к образованию свободного электрона, который под действием внешнего электрического поля быстро размножается. Поэтому если испускаемый фотон движется по направлению к отрицательно заряженному электроду, то через некоторое время в ту область, где излучился фотон, вернется целая лавина электронов. В результате наблюдается волна ионизации (стриммер), движущаяся против тока электронов и приводящая к увеличению плотности заряженных частиц, т. е. к созданию проводящего канала.

§ 11.6. ИОНИЗАЦИЯ ВЫСОКОВОЗБУЖДЕННОГО АТОМА АТОМНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

В данном параграфе мы рассмотрим ионизацию при соударении с атомом и молекулой высоковозбужденного атома, у которого слабосвязанный электрон находится на орбите с большим квантовым числом n . Такие высоковозбужденные атомы могут быть экспериментально получены и изучены [113—119]. В рассматриваемом случае ионизация происходит в результате отрыва слабосвязанного электрона и осуществляется, согласно уравнению (11.3).

В процессе ионизации высоковозбужденного атома происходят переходы между большим числом состояний, так что задачу можно решать классическими методами. Сам процесс ионизации можно рассматривать как результат рассеяния слабосвязанного электрона на налетающей частице. Критериями применимости классической теории в данном случае является условие, что характерное расстояние слабосвязанного электрона до налетающей частицы, при котором происходит рассеяние, значительно меньше расстояния электрона до своего ядра, т. е. размера, на котором заметно изменяется величина потенциала взаимодействия электрона со своим ионом в атоме.

Нашей задачей является вычисление сечения ионизации высоковозбужденного атома при соударении с атомом или молекулой. Рассмотрим сначала соударение сильновозбужденного атома с атомом, когда, согласно классической модели, ионизацию можно рассматривать как результат упругого рассеяния слабосвязанного электрона на возбужденном атоме. Для выбранной траектории движения налетающего атома, пренебрегая упругим рассеянием атомов, получаем для вероятности ионизации:

$$W_i = \int dt |\psi(R)|^2 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_a| \int_{\Delta E > J} d\sigma = \int \frac{dz}{v_a} |\psi|^2 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_a| \int_{\Delta E > J} d\sigma.$$

Здесь \mathbf{v}_a — относительная скорость ядер; \mathbf{v} — скорость электрона, причем интеграл по $d\sigma$ берется по углам рассеяния, при которых передача энергии от атома электрону превышает энергию связи электрона J ; dz — элемент траектории атома; $|\psi|^2$ — плотность электрона в данной точке на траектории, так что $|\psi|^2 |\mathbf{v} - \mathbf{v}_a| \int d\sigma$ представляет собой вероятность ионизации возбужденного атома в единицу времени, если налетающий атом находится в данной точке пространства. Интегрируя данное выражение для вероятности ионизации по прицельным параметрам соударения, получим для сечения ионизации высоковозбужденного атома атомным ударом:

$$\sigma = \int W dp = \int dp dz |\psi|^2 \frac{|\mathbf{v} - \mathbf{v}_a|}{v_a} \int_{\Delta E > J} d\sigma =$$

$$= \left\langle \frac{|\mathbf{v} - \mathbf{v}_a|}{v_a} \int_{\Delta E > J} d\sigma \right\rangle, \quad (11.21)$$

где угловые скобки означают усреднение по распределению электрона в атоме.

Формулу (11.21) можно получить другим способом из следующих рассуждений. Вероятность ионизации возбужденного атома в единицу времени при столкновении с атомами $N_a < |\mathbf{v} - \mathbf{v}_a| \int_{\Delta E > J} d\sigma >$, где N_a — плотность налетающих атомов,

усреднение проведено по распределению слабосвязанного электрона. Разделив это выражение на поток налетающих атомов $N_a v_a$, получим ранее выведенную формулу (11.21) для сечения ионизации возбужденного атома.

Увеличение энергии электрона при столкновении с атомом равно

$$\Delta E = \frac{P^2}{2\mu} - \frac{(\mathbf{P} - \Delta \mathbf{P})^2}{2\mu} = v_a \Delta P - \frac{\Delta P^2}{2\mu}, \quad (11.22)$$

где $\mathbf{P} = \mu v_a$ — импульс ядер до соударения; μ — приведенная масса ядер; $\Delta \mathbf{P}$ — изменение импульса электрона при соударении. Эта величина равна $\Delta P = 2m|\mathbf{v} - \mathbf{v}_a| \sin(\theta/2)$, так что m — масса электрона; θ — угол рассеяния электрона на атоме. Мы будем рассматривать ионизацию атома вдали от порога $\mu v_a^2 \gg J$, и так как $\Delta P \sim (J/v_a)$ ($\Delta E \sim J$), то $\Delta P^2/\mu \sim J^2/\mu v_a^2 \ll J$, т. е. второе слагаемое в формуле (11.22) мало и $\Delta E = v_a \Delta P$.

Считая, что ядра движутся по прямолинейным траекториям, рассмотрим два предельных случая по скорости соударения атомов. Эти случаи будут соответствовать двум предельным соотношениям между скоростью столкновения ядер v_a и характерной скоростью электрона в атоме $e^2/\hbar n$ (n — главное квантовое число, описывающее состояние электрона в атоме). Ионизация происходит в основном в результате освобождения электронов с импульсами $p \sim J/v_a \sim me^4/\hbar^2 n^2 v_a$. Поэтому при малых скоростях столкновения атомов $v_a \ll e^2/\hbar n$ ионизация определяется электронами с импульсами, значительно превышающими характерный импульс электрона в возбужденном атоме: $p \gg (1/n) \times (me^2/\hbar)$. В этой области импульсов слабосвязанного электрона функция распределения связанного электрона в поле кулоновского центра, усредненная по моментам электрона, имеет вид $\left(\int_0^\infty f(v) dv = 1 \right)$

$$f(v) dv = \frac{32dv}{\pi n^5 v^6} \cdot \frac{e^{10}}{\hbar^5}, \quad v \gg e^2/\hbar n.$$

Вводя угол θ между векторами \mathbf{v}_a и $\Delta\mathbf{P}$ и усредняя сечение по этому углу в области передачи энергии $\Delta E \geq J$, получаем

$$\int_{\Delta E \geq J} d\sigma \frac{d \cos \theta}{2} = \frac{1}{2} \int_{v_a \Delta P \geq J} \left(1 - \frac{J}{v_a \Delta P} \right) d\sigma.$$

Далее, считая относительную скорость столкновения слабо-связанного электрона с атомом малой по сравнению с характерными атомными скоростями, что выполняется с большим запасом, получаем, что упругое рассеяние электрона на атоме изотропно. Тогда $d\sigma/d\cos \theta = \sigma_0/2$, где σ_0 — полное сечение упругого рассеяния медленного электрона на атоме. Используя последнее соотношение, находим

$$\int_{\Delta E \geq J} d\sigma = \frac{\sigma_0}{2} \left(1 - \frac{J}{2mv_a v} \right), \quad v \geq \frac{J}{2mv_a}.$$

Подставляя написанное выражение в формулу (11.21) и усредняя результат по скоростям электронов, получаем

$$\sigma_i = \sigma_0 \frac{256 \sqrt{2}}{15\pi} \left(\frac{mv_a^2}{J} \right)^{3/2}, \quad \frac{mv_a^2}{J} \ll 1. \quad (11.23)$$

В другом предельном случае, когда скорость столкновения атомов много больше характерной скорости электронов, имеем

$$\Delta E = \mathbf{v}_a \Delta \mathbf{P} = mv_a (\mathbf{v}_a - \mathbf{v}') = mv_a^2 (1 - \cos \theta),$$

где \mathbf{v}' — относительная скорость электрона и атома после столкновения; θ — угол рассеяния. Отсюда, согласно формуле (11.21), сечение ионизации равно

$$\sigma_i = \int_{\Delta E \geq J} d\sigma = \frac{\sigma_0}{2} \int_{1 - \cos \theta > \frac{J}{mv_a^2}} d \cos \theta = \sigma_0 \left(1 - \frac{J}{2mv_a^2} \right). \quad (11.24)$$

Суммируя результаты рассмотренных двух предельных случаев, представим сечение ионизации возбужденного атома при соударении с атомом в виде *:

$$\sigma = \sigma_0 f(x), \quad x = \frac{2mv_a^2}{J};$$

$$f(x) = \begin{cases} \frac{128}{15\pi} x^{3/2}, & x \ll 1, \\ 1 - \frac{1}{x}, & x \gg 1. \end{cases} \quad (11.25)$$

* Заметим, что при тепловых энергиях соударения в реальных условиях осуществляется первый случай, ибо $x \sim 1$ при $n \sim 10^3 \div 10^4$.

Ионизация возбужденного атома, сечение которой дается формулой (11.25), определяется упругим рассеянием слабосвязанного электрона на налетающем атоме. Рассмотрим другой механизм ионизации, который отвечает упругому рассеянию ядер при столкновении. Ядру возбужденного атома передается импульс от налетающего атома, так что в системе координат, связанной с ядром, происходит изменение импульса электрона, что и приводит к ионизации.

Пусть изменение скорости ядра в результате упругого рассеяния на атоме равно Δv . Это приводит к изменению энергии электрона $\Delta \epsilon = v \Delta v \cos \theta' + \Delta v^2/2$. Здесь θ' — угол между направлением скорости электрона v и изменением скорости Δv . Проводя усреднение по направлениям скорости электрона, получаем для вероятности ионизации W_i с вылетом электрона, обладающего первоначальной скоростью v :

$$W_i = \begin{cases} 1, & \Delta v \gg \sqrt{v^2 + 2J/m} + v, \\ \frac{1}{2} + \frac{\Delta v}{4v} - \frac{J}{2mv\Delta v}, & \sqrt{v^2 + 2J/m} + v \geq \Delta v \geq \sqrt{v^2 + 2J/m} - v, \\ 0, & \sqrt{v^2 + 2J/m} - v \geq \Delta v. \end{cases}$$

Для упрощения выкладок мы заменим написанные соотношения менее громоздкими и близкими к ним по величине:

$$W_i = \begin{cases} 1, & \Delta v \geq \sqrt{v^2 + 2J/m}, \\ 0, & \Delta v < \sqrt{v^2 + 2J/m}. \end{cases}$$

Будем считать, что слабосвязанный электрон не экранирует поле иона, так что упругое рассеяние ядер определяется поляризационным рассеянием иона на атоме, причем основной вклад в сечение вносит рассеяние на малые углы. Имеем для изменения импульса иона

$$\Delta P \equiv M \Delta v = 8\beta e^2/3v_a \rho^4,$$

где M — масса иона; β — поляризуемость атома; v_a — относительная скорость движения ядер; ρ — прицельный параметр соударения. Это дает для сечения ионизации:

$$\sigma_i = \left\langle \int 2\pi \rho d\rho W_i \right\rangle = \pi \left(\frac{8\beta e^2}{3Mv_a} \right)^{1/2} \left\langle \frac{1}{(v^2 + 2J/m)^{1/4}} \right\rangle,$$

где осреднение проведено по скоростям электронов. Используя функцию распределения электронов по скоростям [120]:

$$f(z) dz = \frac{32}{\pi} \cdot \frac{z^2 dz}{(1+z^2)^4}, \quad z = \frac{\hbar v n}{e^2},$$

получаем окончательно для сечения ионизации

$$\sigma_i \approx 4,77 (\beta \hbar / M v_a)^{1/2}. \quad (11.26)$$

Формула (11.26) справедлива, если ионизация отвечает рассеянию атома на малые углы, т. е. $v_a \gg e^2/\hbar n$, причем ионизация в основном происходит при прицельных параметрах столкновения, много меньших размера возбужденного атома, так что взаимодействие ядер определяется поляризационным законом.

В случае малых скоростей ядер $v_a \ll e^2/\hbar n$ сечение стремится к нулю с уменьшением скорости и равно $\sigma_{\text{захв}}(128 \sqrt{2}/30 \pi) \times (\hbar n \Delta v/e^2)^5$, где $\sigma_{\text{захв}}$ — сечение захвата иона атомом; Δv — изменение скорости иона в результате захвата атомом.

Сечение ионизации (11.26), отвечающее упругому рассеянию ядер, растет с увеличением главного квантового числа n возбужденного атома и может оказаться в любом соотношении с сечением ионизации (11.25), определяемым рассеянием слабо связанного электрона на налетающем атоме.

При столкновении высоковозбужденного атома с молекулой процесс ионизации в существенной степени определяется неупругим рассеянием слабо связанного электрона на молекуле. При комнатных температурах молекулы находятся в возбужденных вращательных состояниях. Переход молекулы в менее возбужденное вращательное состояние в процессе соударения с сильно возбужденным атомом и приводит к ионизации атома.

Будем считать, что энергия вращательного перехода превышает потенциал ионизации высоковозбужденного атома. Тогда, рассматривая ионизацию высоковозбужденного атома как результат снятия вращательного возбуждения молекулы при соударении ее со слабо связанным электроном, получим, согласно формуле (11.21), для сечения ионизации высоковозбужденного атома:

$$\sigma_i = \frac{\langle |v - v_a| \sigma_{\text{вр}} \rangle}{v_a}. \quad (11.27)$$

Здесь v — скорость электрона; v_a — скорость атома; $\sigma_{\text{вр}}$ — сечение девозбуждения вращательных уровней при столкновении с медленным электроном; осреднение проводится по скоростям электронов и по вращательным уровням молекулы.

Переход между вращательными уровнями молекулы при соударении с медленным электроном происходит за счет дальнего действующего взаимодействия электрона с молекулой. При соударении с дипольной молекулой этот переход совершается между соседними вращательными уровнями, причем сечение перехода равно [121]

$$\sigma_{\text{вр}}(j \rightarrow j-1, E) = \frac{4\pi D^2}{3Ea_0} \cdot \frac{j}{2j+1} \ln \frac{\sqrt{1+2Bj/E} + 1}{\sqrt{1+2Bj/E} - 1}. \quad (11.28)$$

Здесь j — вращательный момент молекулы до соударения; B — вращательная постоянная; E — энергия налетающего электрона; D — дипольный момент молекулы; a_0 — радиус Бора. При

неупругом соударении медленного электрона с дипольной молекулой ее вращательный момент j меняется на единицу. В случае девозбуждения молекулы электрон приобретает энергию, равную $2Bj$.

При неупругом соударении медленного электрона с квадрупольной молекулой ее момент изменяется на два, и в рассматриваемом случае девозбуждения молекулы сечение перехода равно [122]

$$\sigma_{\text{вр}}(j \rightarrow j-2, E) = \frac{8\pi Q^2}{15e^2 a_0^2} \cdot \frac{j(j-1)}{(2j-1)(2j+1)} \sqrt{1+2B(2j-1)/E}. \quad (11.29)$$

Здесь Q — квадрупольный момент молекулы; E — энергия налетающего электрона; в результате вращательного перехода молекулы электрону передается энергия $2B(2j-1)$.

Рассмотрим соударение высоковозбужденного атома с молекулой при тепловых энергиях. В этом случае для реальных значений главного квантового числа ($n \ll 10^3$) $e^2/\hbar v_a \gg n$, так что формула (11.27) для сечения ионизации принимает вид

$$\sigma_i = \langle v \sigma_{\text{вр}} \rangle / v_a. \quad (11.30)$$

Ограничимся предельным случаем больших квантовых чисел, когда передаваемая электрону энергия значительно превышает потенциал ионизации атома. В случае молекулы водорода при тепловых энергиях это соответствует $n \gg 10$, для других молекул это соответствует более высоким значениям главного квантового числа. В рассматриваемом предельном случае получим для сечения ионизации высоковозбужденного атома в результате соударения с дипольной молекулой:

$$\sigma_i = \frac{8\pi D^2}{3a_0(2j+1)} \sqrt{\frac{j}{Bm}} \cdot \frac{1}{v_a}, \quad (11.31)$$

где j — вращательный момент молекулы; v_a — скорость налетающего атома; m — масса электрона. При соударении с квадрупольной молекулой сечение ионизации высоковозбужденного атома равно

$$\sigma_i = \frac{16\pi Q^2}{15e^2 a_0^2} \cdot \frac{j(j-1) \sqrt{B}}{(2j+1) \sqrt{(2j-1)m}} \cdot \frac{1}{v_a}. \quad (11.32)$$

Формулы (11.31), (11.32) справедливы, если потенциал ионизации атома J мал по сравнению с передаваемой электрону энергией, порядок которой Bj . Поскольку, согласно закону Больцмана, наиболее вероятное значение вращательного числа молекулы $j \sim \sqrt{T/B}$, где T — температура газа ($T \gg B$), то критерий применимости формул (11.31), (11.32) удобно представить в виде

$$J \ll \sqrt{TB}. \quad (11.33)$$

Усредним сечение ионизации (11.31), (11.32) по относительным скоростям соударения возбужденного атома с молекулой и по распределению Больцмана молекул по вращательным уровням. При этом будем считать $T \gg B$, так что молекулы находятся в основном в состояниях с высокими значениями вращательного квантового числа j . Проводя усреднение, получим для наблюдаемого сечения ионизации высоковозбужденного атома дипольной молекулой:

$$\bar{\sigma}_i = \overline{v_a \sigma_i} / v_a = a \sqrt{\mu/m} D^2 / a_0 B^{1/2} T^{3/4}, \quad (11.34)$$

где численный множитель $a = \frac{\pi \sqrt{2\pi}}{3} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) \approx 3,2$; черта сверху означает усреднение по вращательным и поступательным степеням свободы ядер; μ — приведенная масса возбужденного атома и молекулы. При столкновении с квадрупольной молекулой подобная операция усреднения дает

$$\bar{\sigma}_i = b \sqrt{\mu/m} (Q^2 / e^2 a_0^2) (B/T)^{1/4}. \quad (11.35)$$

Здесь численный множитель $b = \frac{2\pi^{3/2}}{15} \Gamma\left(\frac{5}{4}\right) \approx 0,74$.

Формулы (11.34), (11.35) дают предельные значения для сечения ионизации высоковозбужденных атомов при соударении с молекулами, так что энергия связи возбужденного электрона много меньше энергии вращательного перехода в молекуле [условие (11.33)]. Подобные вычисления при другом соотношении между энергией связи u возбужденного электрона и энергией вращательного перехода проведены в работе Матзугавы [123]. При нарушении условия (11.33) сечение ионизации высоковозбужденного атома резко зависит от степени возбуждения атома.

На основании формул (11.34), (11.35) оценим предельные значения сечений ионизации высоковозбужденных атомов при соударении с молекулой. Согласно формуле (11.34), при комнатных температурах предельные сечения ионизации высоковозбужденных атомов дипольными молекулами оказываются порядка 10^{-11} см^2 при столкновении с молекулой воды и порядка 10^{-13} см^2 при столкновении с молекулой CO. В случае соударения с квадрупольной молекулой азота предельное сечение ионизации, согласно формуле (11.35), становится порядка 10^{-15} см^2 и порядка 10^{-16} см^2 при столкновении с молекулой водорода. Последний результат находится в противоречии с экспериментальными данными, представленными в табл. 11.12. Однако эксперимент проводится в трудных условиях и, как видно, небольшие примеси воды в водороде в количестве, составляющем доли процента, могут объяснить наблюдаемый результат.

Формула (11.34) представляет собой предельное сечение ионизации высоковозбужденного атома дипольной молекулой.

Как видно, изменением сорта молекул и температуры газа можно подбирать условия, когда эти величины окажутся срав-

Экспериментально измеренные сечения ионизации возбужденных атомов при соударении с молекулами, 10^{-13} см²

Молекула	Высоковозбужденный атом				
	He*	Ne*	Ar*	O*	C*
H ₂ O	2,9 [18]	7,8 [118]	12 [118]	—	—
SO ₂	1,1 [118]	2,7 [118]	4 [118]	—	—
NH ₃	1,5 [118]	—	7,4 [118]	—	—
CO	—	—	—	2 [119]	1,5 [119]
H ₂	—	—	0,4 [117] 0,1 [77]	—	—

нимыми. Такое исследование зависимости сечения ионизации от внешних условий может лечь в основу экспериментального метода, позволяющего устанавливать потенциал ионизации высоковозбужденного атома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Katzuura K. K. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3771.
2. Смирнов Б. М., Фирсов О. Б. «Письма ЖЭТФ», 1965, т. 2, с. 478.
3. Watanabe T., Katzuura K. K. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 800.
4. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М., Физматгиз, 1963.
5. Schiff B., Pekeris C. L. Phys. Rev., 1964, v. 134A, p. 638.
6. Rustgi O. J. Opt. Soc. Amer., 1964, v. 54, p. 464.
7. Rustgi O., Fisher E. J., Tuller C. H. J. Opt. Soc. Amer., 1964, v. 54, p. 745.
8. Mohler F. L. Nat. Bur. Stand. Circ. Tech. Note, 1932, p. 131.
9. Kramers H. A. Philos. Mag., 1923, v. 46, p. 836.
10. Sigiuri Y. J. phys. et radium, 1927, v. 8, p. 113.
11. Gaunt J. A. Philos. Trans. 1930, v. A229, p. 163.
12. Menzel D. H., Pekeris C. L. Monthly Not. Roy. Astron. Soc., 1935, v. 96, p. 77.
13. Дитчберн Р., Опик У. В кн.: Атомные и молекулярные процессы. Под ред. Д. Бейтса. Пер. с англ. М., «Мир», 1964, с. 76.
14. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Механика. М., Физматгиз, 1958.
15. Бродский В. Б., Ворончев А. Т., Татариннов М. А. «Ж. техн. физ.», 1970, т. 40, с. 1116.
16. Pesnelle A., Hourdin A., Watel G. Proc. of 8-th Internat. Conf. Phys. Electr. Atom. Collis Belgrad, 1973, p. 872.
17. Bogdanova I. P., Marusin V. D. Proc. of 8-th Internat. Conf. Electr. Atom. Collis. Belgrade, 1973, p. 868.
18. Kruithof A. A., Penning F. M. Physica, 1937, v. 4, p. 430.
19. Kruithof A. A., Druyvestein M. J. Physica, 1937, v. 4, p. 450.
20. Benton E. E. a. Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 206.
21. Sholette W. P., Muschlitz E. E. J. Chem Phys., 1962, v. 36, p. 3368.
22. Shaw M. J. e. a. Chem. Phys. Lett., 1971, v. 8, p. 148.
23. Biondi M. A. Phys. Rev., 1951, v. 83, p. 653.
24. Biondi M. A. Phys. Rev., 1952, v. 88, p. 660.
25. Phelps A. V., Molnar J. P. Phys., Rev. 1953, v. 89, p. 1202.
26. Jesse W. P., Sadauskis J. Phys. Rev., 1955, v. 100, p. 1755.

27. Colegrove F., Franken P. A. Phys. Rev., 1960, v 119, p. 680.
28. MacLennan D. A. Phys. Rev., 1966, v. 148, p. 218.
29. Johns C. R., Robertson W. W. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 4240.
30. Bolden R. C. e. a. J. Phys., 1970, v. B3, p. 61.
31. Schmeltekopf A. L., Fehsenfeld F. C. J. Chem Phys, 1970, v. 53, p. 3173.
32. Sinda T., Pesnelle A. Proc. of 7-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Amsterdam, 1971, p. 1107.
33. Пахомов П. Л., Фуголь И. Я. «Докл. АН СССР», 1964, т. 159, с. 57.
34. Hurt W. B. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 2713.
35. Miller P. A., Verdeyn J. T., Cherrington R. E. Phys. Rev., 1971, v. 4A, p. 692.
36. Hotop H., Niehaus A. Z. Phys., 1970, Bd. 238, S. 452.
37. Schearer D., Holton W. C. Phys. Rev. Lett., 1970, v. 24, p. 1214.
38. Schearer D., Padovani F. A. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 1618.
39. Riseberg L. A., Schearer L. D. Phys. Lett., 1971, v. A35, p. 269.
40. Куприянов С. Е. Диссертация, М., 1972.
41. Веннет В. Р. «Успехи физ. наук», 1963, т. 81, с. 119.
42. Dunning F. B., Smith A. C. H. J. Phys., 1970, v 3B, p. 460.
43. Hotop H., Niehaus A., Schmeltekopf A. L. Z. Phys., 1969, Bd. 229, S. 1.
44. Hotop H. e. a. Chem. Phys. Lett., 1971, v. 10, p. 493.
45. Kramer H. L., Herge J. A., Muschlitz E. E. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 4166.
46. Бочкова О. П., Толмачев Ю. А. «Оптика и спектроскопия», 1972, т. 33, с. 183.
47. Ferguson E. E. Phys. Rev., 1962, v. 128, p. 210.
48. Bates D. R., Bell K. L., Kingston A. E. Proc. Phys. Soc., 1967, v. 91, p. 288.
49. Bell K. L., Dalgarno A., Kingston A. E. J. Phys., 1968, v. B1, ser. 2, p. 18.
50. Jones C. R., Robertson W. W. J. Chem., Phys., 1968, v. 59, p. 4240.
51. Смирнов Б. М. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1971, т. 60, с. 66.
52. Peterson J. R., Lorents D. C., Moseley J. T. Proc. of 7-th Internat. Conf. Phys. Electr. Atom Collis. Amsterdam, 1971, p. 1089.
53. Tang S. Y., Muschlitz E. E. Bull. Amer. Phys. Soc., 1970, v. 15, p. 425.
54. Tang S. Y., Muschlitz E. E. Proc. of 7-th Internat. Conf. Phys. Electr. Atom. Collis. Amsterdam, 1971, p. 1109.
55. Cher M., Hollingsworth C. S. J. Chem. Phys., 1969, v. 50, p. 4942
56. Фуголь И. Я., Григорашенко О. Н., Мышкис Д. А. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1971, т. 60, с. 423.
57. Matsuzawa M., Katzuura K. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3001.
58. Miller W. H. J. Chem. Phys., 1970, v. 52, p. 3563.
59. Miller W. H., Schaefer H. F. J. Chem. Phys., 1970, v. 53, p. 1421.
60. Bell K. L. J. Phys., 1970, v. 3B, p. 1308
61. Micha D. A. e. a. Chem. Phys. Lett., 1971, v. 8, p. 587.
62. Бочкова О. П., Чернышева Н. В., Толмачев Ю. А. «Оптика и спектроскопия», 1972, т. 33, с. 623.
63. Čermak V. J. Chem Phys., 1966, v. 44, p. 3774, 3781.
64. Čermak V., Herman Z. Chem. Phys. Lett., 1968, v. 2, p. 359.
65. Čermak V. Coll. Czech Chem. Commun., 1968, v. 33, p. 2739.
66. Čermak V., Ozenne J. B. Int. J. Mass. Spectr. Ion. Phys., 1971, v. 7, p. 399.
67. Fuchs V., Niehaus A. Phys Rev. Lett., 1968, v. 21, p. 1136.
68. Hotop H., Niehaus A. Z. Phys., 1969, Bd. 228, S. 68.
69. Hotop H., Niehaus A. Chem. Phys. Lett., 1969, v. 3, p. 687.
70. Čermak V. Chem. Phys. Lett., 1970, v. 4, p. 515.
71. Hotop H., Niehaus A. Int. J. Mass. Spectr. Ion. Phys., 1970, v. 5, p. 415.
72. Hotop H. e. a. Proc. of 7-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Amsterdam, 1971, p. 1001.
73. Hotop H., Niehaus A. Chem. Phys. Lett., 1971, v. 8, p. 497; Elding T., Niehaus A. Proc. of 8-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Belgrade, 1973, p. 866.

74. Herce J. A., Foster K. D., Muschlitz E. E. Bull. Amer. Phys. Soc., 1968, v. 13, p. 206.
75. Куприянов С. Е. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1965, т. 48, с. 467.
76. Куприянов С. Е. «Химия высоких энергий», 1968, т. 2, с. 102.
77. Hотор Н., Niehaus A. Z. Phys., 1968, Bd. 215, S. 395.
78. Куприянов С. Е. «Химия высоких энергий», 1972, т. 6, с. 107.
79. Penton J. R., Muschlitz E. E. J. Chem. Phys., 1968, v. 49, p. 5083.
80. Tan K. L., Von Engel A. J. Phys., 1968, v. D1, p. 258.
81. Tang S. Y., Marcus A. B., Muschlitz E. E. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 566.
82. Miller W. H., Slocomb C. A., Schaefer H. F. J. Chem. Phys., 1972, v. 56, p. 1347.
83. Hornbeck J. A., Molnar J. P. Phys. Rev., 1951, v. 84, p. 621.
84. Shuler C. F. K. E., Tenn J. B. Ionization in High Temperature Gases. N. Y., Acad. Press, 1963
85. Green J. A., Sugden T. M. Proc. of 9-th Internat. Sympos. on Comb. N. Y., Acad. Press, 1963, p. 607.
86. Lin S. C., Tear J. D. Phys. Fluids, 1963, v. 6, p. 355.
87. Подлубный Л. И. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 47, с. 918.
88. Bardsley J. N. J. Phys., 1968, v. B1, p. 348, 365.
89. Huffman R. E., Katayama D. H. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 138.
90. Munson M. S. B., Franklin J. L., Field F. H. J. Phys. Chem., 1963, v. 67, p. 1542.
91. Kaul W., Taubert R. Z. Naturforsch., 1962, Bd 17a, S. 88.
92. Fuchs R., Kaul W. Z. Naturforsch., 1960, Bd. 15a, S. 108.
93. Kaul W., Fuchs R. Z. Naturforsch., 1960, Bd. 15a, S. 326.
94. Harris L. P. J. Appl. Phys., 1965, v. 36, p. 1543.
95. Teter M. P., Niles F. E., Robertson W. W. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, p. 3018.
96. Reagan P. N., Brown S. C. Phys. Rev., 1963, v. 132, p. 304.
97. Edmiston C., Kraus M. J. Chem. Phys., 1966, v. 45, p. 1833.
98. Ono Y., Koуano J., Tanaka J. J. Chem., Phys., 1970, v. 52, p. 5969.
99. Lee Y., Mahan B. H. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 2893.
100. Williams R. A., Naiditch S. J. Chem. Phys. 1967, v. 47, p. 343.
101. Ключарев А. И., Рязанов Н. С. «Оптика и спектроскопия», 1971, т. 31, с. 347.
102. Hornbeck J. A. Phys. Rev., 1951, v. 84, p. 1072.
103. Pahl M. Z. Naturforsch., 1959, Bd. 14a, S. 239; 1963, Bd. 18a, S. 1276.
104. Dahler J. S. e. a. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, p. 3332.
105. Kaul W. Proc of 6-th Internat. Conf. on Ioniz. Phenomena in Gases. Paris, 1963, v. 1, p. 169.
106. Lampe F. W., Hess G. J. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 2952.
107. Kaul W., Seyfried P., Taubert R. Z. Naturforsch., 1963, Bd. 18a, S. 432, 884.
108. Becker P. M., Lampe F. W. J. Chem. Phys., 1965, v. 42, p. 3857.
109. DeCorго J. J., Lampe F. W. J. Chem. Phys., 1969, v. 51, p. 943.
110. Биберман Л. М., Мнацакяня А. Х., Якубов И. Т. «Успехи физ. наук», 1970, т. 102, с. 431.
111. Лозанский Э. Д., Фирсов О. Б. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1969, т. 56, с. 670.
112. Gupta V. K., Matsen F. A. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 4860.
113. Cermak V., Herman Z. Coll Czech. Chem. Commun., 1964, v. 29, p. 953.
114. Куприянов С. Е. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1965, т. 48, с. 467.
115. Kirgrianov S. E. Proc. of 5-th Internat. Conf. on Phys. Electr. Atom. Collis. Leningrad, 1967, p. 571.
116. Куприянов С. Е., Латыпов З. З. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1964, т. 47, с. 52.
117. Куприянов С. Е. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1966, т. 51, с. 1011.
118. Hотор Н., Niehaus A. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, p. 2506.
119. Куприянов С. Е. «Ж. эксперим. и теор. физ.», 1968, т. 55, с. 460.

- 120 **Бере Г., Солпитер Э.** Квантовая механика атомов. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1960.
121. **Crawford O. H., Dalgarno A., Hays P. B.** *Molec. Phys.*, 1967, v. 13, p. 181.
122. **Gerjoy E., Stein S.** *Phys. Rev.*, 1955, v. 97, p. 1671.
123. **Matsuzawa M.** *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 55, p. 2685.
124. **Holcombe N. T., Lampe F. W.** *J. Chem. Phys.*, 1972, v. 57, p. 449.
125. **Clark I. D., Masson A. J., Wayne R. P.** *Molec. Phys.*, 1972, v. 23, p. 995.
126. **Young R. A., John G.** *St. J. Chem. Phys.*, 1966, v. 45, p. 4156.
127. **Бочкова О. П., Чернышева Н. В.** «Оптика и спектроскопия», 1970, т. 28, с. 35.
128. **Hurt W. B., Grable W. C.** *J. Chem., Phys.*, 1972, v. 57, p. 734.
129. **Howard J. S. e. a.** *Phys. Rev. Lett.*, 1972, v. 29, p. 321.
130. **Hotop H. e. a.** *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 10, p. 493.
131. **Brion C. E., McDowell C. A., Stewart W. B.** *Chem. Phys. Lett.*, 1972, v. 13, p. 79.
132. **Fujii H., Nakamura H., Mori M.** *J. Phys. Soc. Japan.*, 1970, v. 29, p. 1030.
133. **Cohen J. S., Lane N. F.** *Chem. Phys. Lett.*, 1971, v. 10, p. 623.
134. **Olson R. E.** *Chem. Phys. Lett.*, 1972, v. 13, p. 307.
135. **Olson R. E.** *Phys. Rev.*, 1972, v. 6A, p. 1031.
136. **Moseley J. T. e. a.** *Phys. Rev.*, 1972, v. 6A, p. 1025.
137. **Fontijn A., Miller W. H., Hogan I. M.** 10-th Internat. Sympos. on Combust, Pitsburg, 1965, p. 545.
138. **Lawton I., Yeinberg F.** *Proc. Roy. Soc.*, 1964, v. 227, p. 468
139. **Peeters I., van Tiggelen A.** 12-th Sympos. on Combust, Pitsburg, 1969, p. 969.
140. **MacGregor M., Berrv S. R.** *J. Phys.*, 1973, v. B6, p. 181.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕМЕНТАРНОГО АКТА СОУДАРЕНИЯ
АТОМНЫХ ЧАСТИЦ**

Поскольку в данной книге мы имеем дело с элементарными процессами превращения атомных частиц, следует определить характеристики этих процессов. Наиболее распространенной характеристикой элементарного акта столкновения атомных частиц является сечение этого процесса.

Рассмотрим химические превращения, происходящие при соударении частиц сорта A и B . При заданном состоянии частиц A и B сечение этого процесса зависит от относительной скорости соударения. Если наблюдать за одной частицей сорта A , то сечением σ данного процесса мы назовем отношение числа химических превращений в единицу времени к потоку падающих частиц сорта B при заданной относительной скорости соударения v . Поток частиц сорта B равен $v[B]$, где B — плотность этих частиц. Поэтому если частицы сорта A неподвижно рассредоточить в пространстве с плотностью $[A]$, а частицы сорта B прогонять мимо них со скоростью v , то уравнение баланса для частиц сорта A , отвечающее изменению их сорта, представится в виде

$$d[A]/dt = -\sigma v [B] [A]. \quad (\text{П.1.1})$$

Левая и правая части уравнения (П.1.1) представляют собой число химических превращений, происходящих в единице объема в единицу времени, так что данное уравнение можно рассматривать как определение сечения реакции.

Величина $v\sigma$, имеющая размерность $\text{см}^3/\text{сек}$, носит название константы реакции. Если реакция происходит в газовой системе с заданным распределением атомных частиц по скоростям, то уравнение баланса для плотности частиц (П.1.1) следует переписать в виде

$$d[A]/dt = -k [A] [B]. \quad (\text{П.1.2})$$

Здесь $k = \langle v\sigma \rangle$ — константа реакции, причем угловые скобки означают осреднение данной величины по относительным скоростям соударения частиц. В наиболее распространенном случае, когда имеет место максвелловское распределение частиц по скоростям, константа реакции зависит от температуры газа.

Рассмотрим определенный процесс соударения атомных частиц, при котором происходит изменение их сорта (или состояния). Если вступающие в рассматриваемую реакцию частицы обладают разными скоростями, то наиболее удобной характеристикой данного процесса в системе является константа процесса, ибо в ней произведено усреднение по скоростям частиц. Именно константа реакции восстанавливается при обработке экспериментальных данных по характеристикам процесса, проходящего в газовой системе. Тем не менее, даже при таких условиях для описания элементарного процесса соударения частиц часто используют среднее сечение, вводя его на основании соотношения:

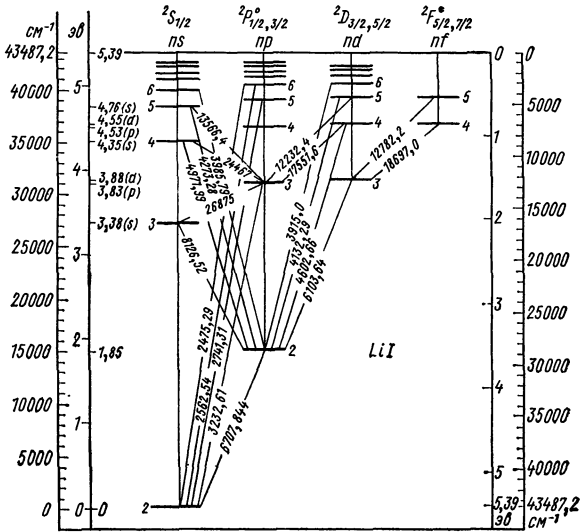
$$\bar{\sigma} = \langle v\sigma \rangle / \langle v \rangle. \quad (\text{П.1.3})$$

Если реакция происходит в результате соударения трех частиц, причем этот процесс приводит к изменению сорта участвующих в нем частиц, то уравнение баланса для плотности частиц сорта A вместо (П.1.1) следует записать в виде:

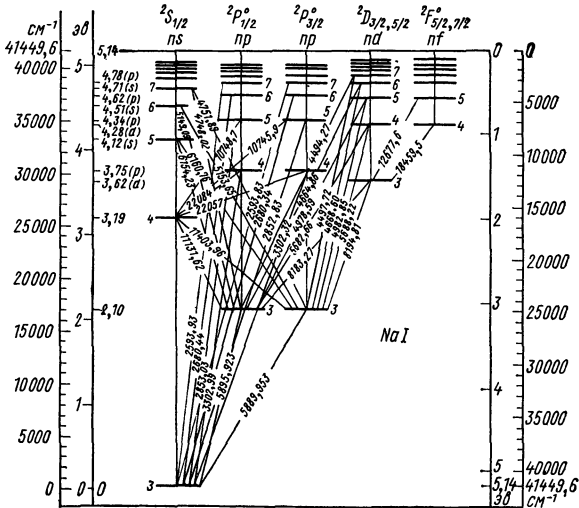
$$d[A]/dt = - \mathcal{N}_k [A] [B] [C]. \quad (\text{П.1.4})$$

Здесь $[X]$ — плотность частиц соответствующего сорта: правая и левая части уравнения представляют собой изменение числа частиц сорта A в единице объема в единицу времени в результате химического превращения; \mathcal{N}_k — константа тройного соударения, имеющая размерность $\text{см}^6/\text{сек}$.

В отличие от случая соударения двух частиц, где переход происходит в результате одного соударения двух частиц, процесс тройного соударения атомных частиц может сопровождаться многократными парными соударениями. Например, при тройной рекомбинации атомных ионов и электронов за счет столкновения со свободными электронами первоначально в результате тройного соударения иона и двух электронов образуется возбужденный атом. Далее, в результате ряда соударений между возбужденным атомом и свободными электронами совершаются переходы между возбужденными состояниями атома и в конечном итоге он оказывается в основном состоянии. В такой ситуации константа тройного процесса оказывается автоматически осредненной по скоростям атомных частиц. В частности, в случае максвелловского распределения атомных частиц по скоростям она зависит от температуры газа, состоящего из рассматриваемых атомных частиц.

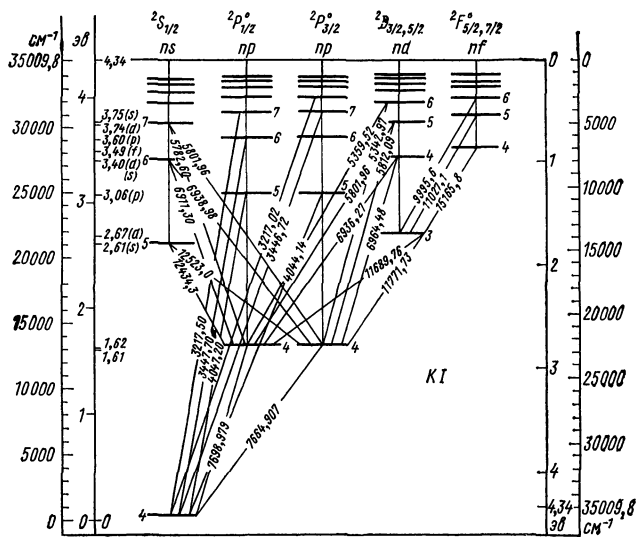


Спектр атома лития

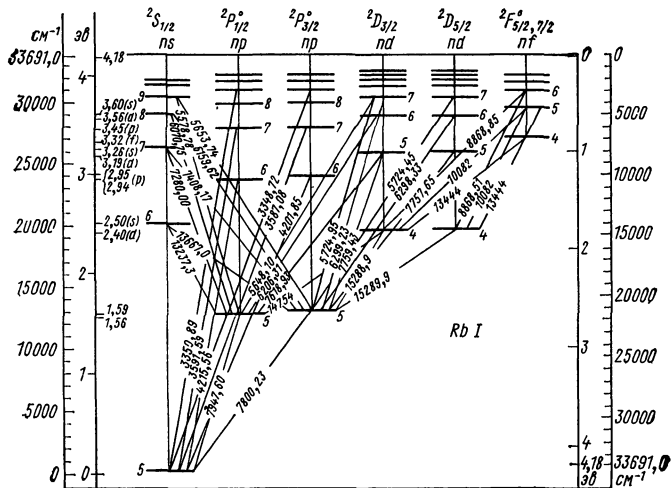


Спектр атома натрия

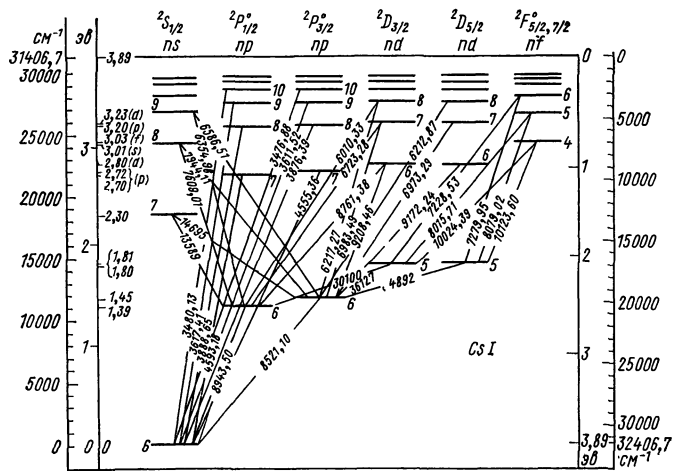
* Приведенные спектры атомов взяты из книги М. А. Ельяшевич. Атомная и молекулярная спектроскопия. М., Физматгиз, 1962.



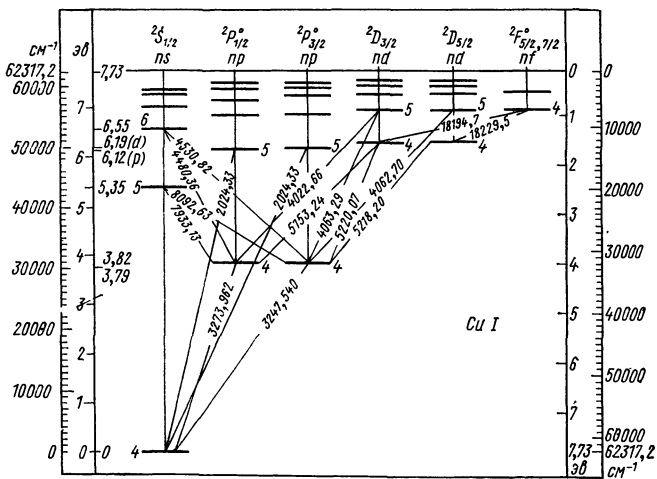
Спектр атома калия



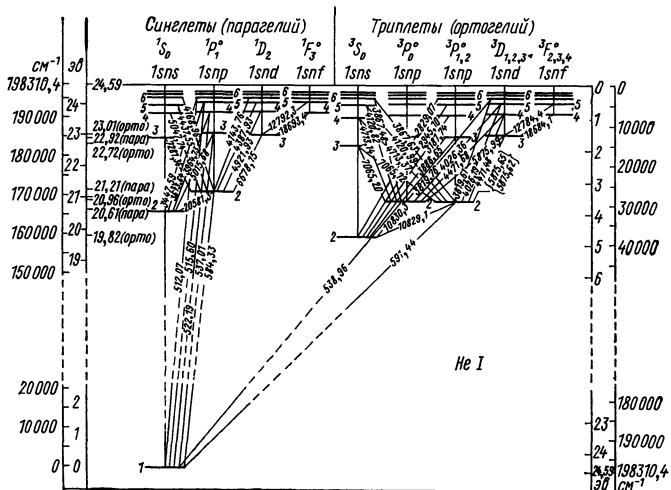
Спектр атома рубидия



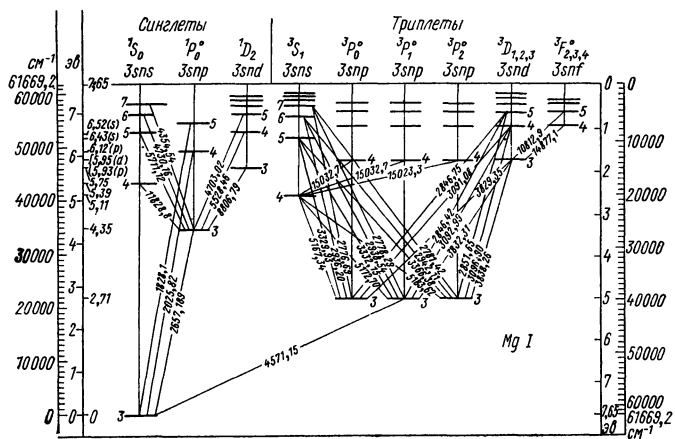
Спектр атома цезия



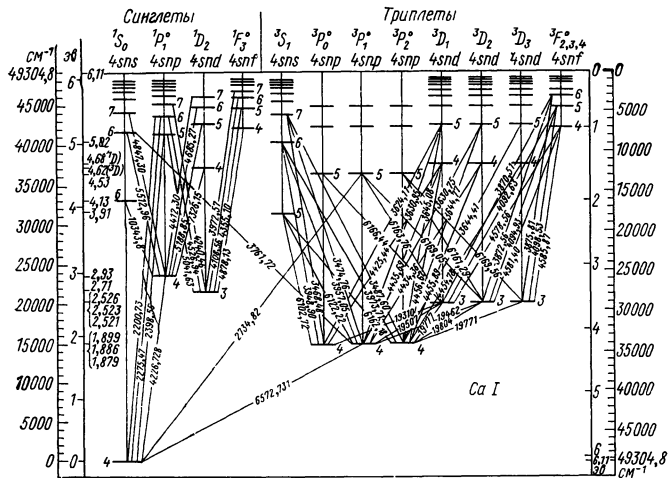
Спектр атома меди



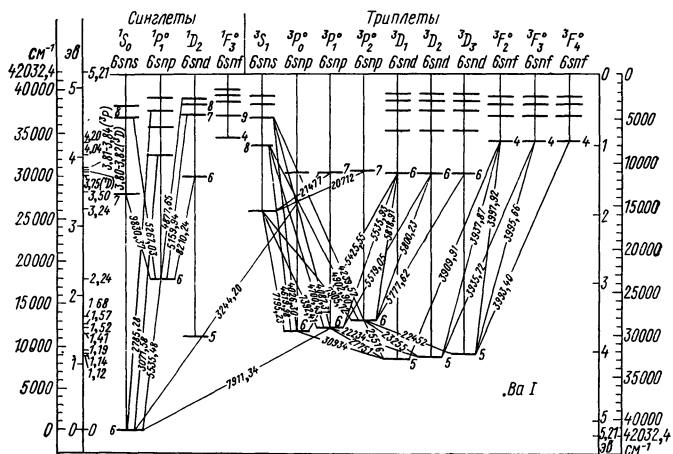
Спектр атома гелия



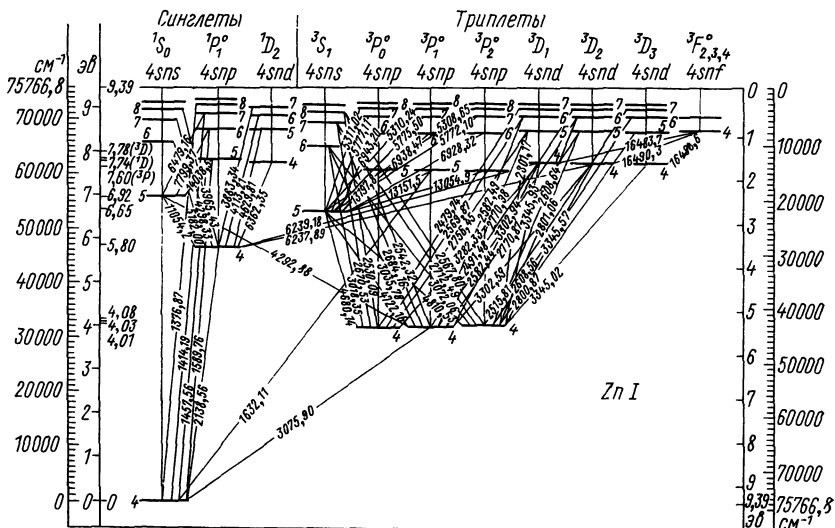
Спектр атома магния



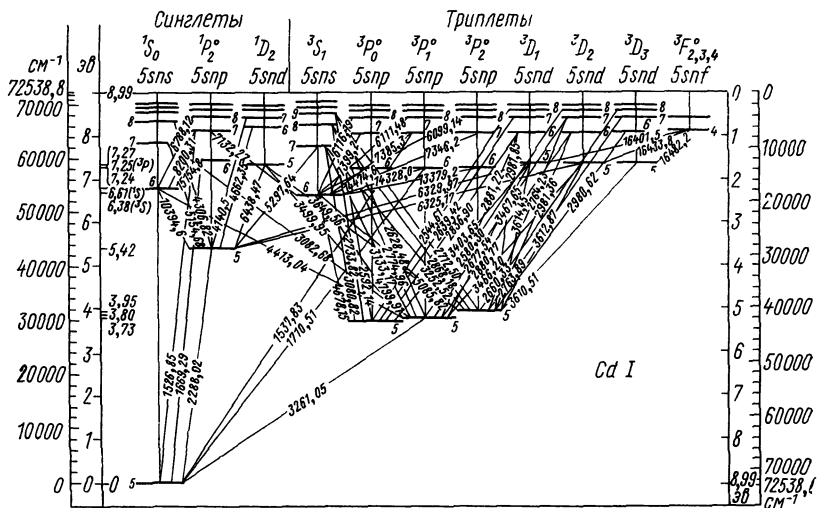
Спектр атома кальция



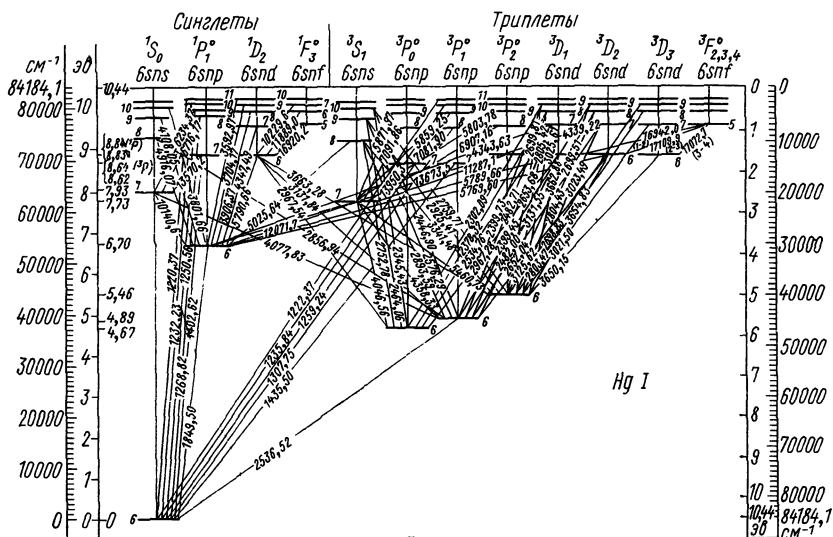
Спектр атома бария



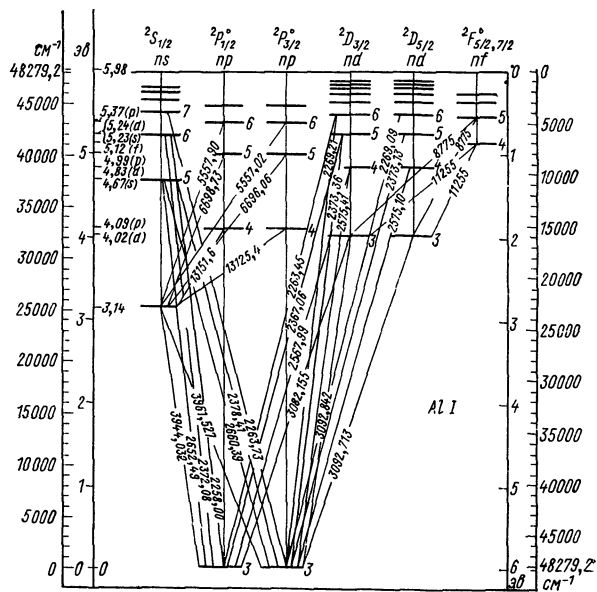
Спектр атома цинка



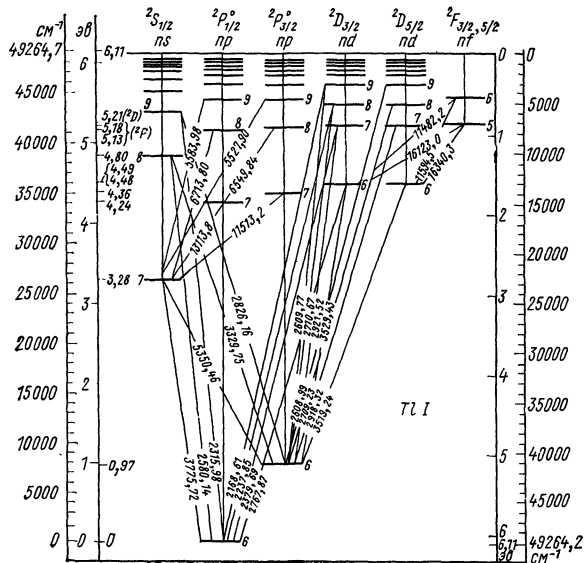
Спектр атома кадмия



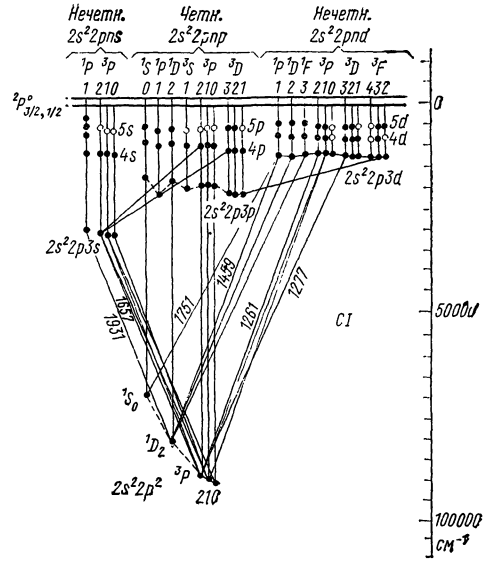
Спектр атома ртути



Спектр атома алюминия



Спектр атома галлия



Спектр атома углерода

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Параметры некоторых двухатомных молекул*

(Энергия колебательного уровня $E_v = \hbar\omega_e(v + 1/2) - \hbar\omega_e x_e(v + 1/2)^2$,
 вращательного уровня $E_J = B_v J(J + 1)$, $B_v = B_e - \alpha_e(v + 1/2)$.)

Здесь v — колебательное квантовое число; J — вращательное квантовое число; остальные параметры приведены в таблице)

Молекула	Электронное состояние	$f \omega_e, \text{ см}^{-1}$	$\hbar\omega_e x_e, \text{ см}^{-1}$	$B_e, \text{ см}^{-1}$	$\alpha_e, \text{ см}^{-1}$	Равновесное расстояние между ядрами, Å	Энергия диссоциации, эВ
$\text{Br}^{79} - \text{Br}^{81}$	$X^1\Sigma_g^+$	323,2	1,03	0,0809	$2,8 \cdot 10^{-4}$	2,284	1,97
CH	$X^2\Pi$	2868	64,4	14,46	0,534	1,120	3,47
CO	$X\Sigma^+$	2170	13,46	1,93	0,01175	1,128	11,09
CO+	$X^2\Sigma^+$	1516	17,25	1,61	0,0223	1,235	9,9
CN	$X^2\Sigma^+$	2029	13,1	1,90	$1,7 \cdot 10^{-2}$	1,172	7,5
Cl_2^{35}	$X^1\Sigma_g^+$	564,9	4,0	0,249	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1,989	2,48
CsH	$X^1\Sigma_g^+$	891	12,60	2,71	0,057	2,494	1,9
F_2^{19}	$X^1\Sigma_g^+$	924	16	88,1	—	1,42	1,59
H_2	$X^1\Sigma_g^+$	4395	117	60,81	2,993	0,742	4,478
H_2^+	$X^2\Sigma_g^+$	2297	62	29,8	1,4	1,06	2,64
D_2	$X^1\Sigma_g^+$	3118	64,1	30,4	1,05	0,742	4,558
HD	$X^1\Sigma_g^+$	3817	95,0	45,65	2,0	0,741	4,515
HT	$X^1\Sigma_g^+$	3599	84,4	40,6	1,67	0,741	4,528
HBr	$X^1\Sigma^+$	2650	45,2	8,473	0,226	1,414	3,75
HCl	$X^1\Sigma$	2990	52,8	10,59	0,30	1,275	4,43
HF	$X^1\Sigma$	4141	90,4	20,94	0,770	0,917	6,40
HI	$X^1\Sigma^+$	2308	39,0	6,55	0,183	1,609	3,06
I_2	$X^1\Sigma_g^+$	214,5	0,61	0,037	$1,2 \cdot 10^{-4}$	2,667	1,54
K_2^{39}	$X^1\Sigma_g^+$	92,64	0,354	0,0562	$2,2 \cdot 10^{-4}$	3,923	0,51
KH	$X^1\Sigma^+$	984	14,3	3,41	0,07	2,24	1,86
Li_2	$X^1\Sigma_g^+$	351,6	2,59	0,673	0,007	2,672	1,1
LiH	$X^1\Sigma^+$	1406	23,2	7,51	0,21	1,595	2,5

Молекула	Электронное состояние	$\hbar\omega_e'$, см ⁻¹	$\hbar\omega_e X_e'$, см ⁻¹	B_e' , см ⁻¹	α_e' , см ⁻¹	Равновесное расстояние между ядрами, Å	Энергия диссоциации эв
N ₂	X ¹ Σ _g ⁺	2359	14,9	2,010	0,019	1,098	9,76
N ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺	2207	16,14	1,932	0,02	1,116	28,73
NO	X ² Π _{1/2}	1904	13,97	1,705	0,0178	1,151	6,50
NO ⁺	X ¹ Σ ⁺	1870	13,53	2,0	—	1,062	6,54
Na ₂ ²³	X ¹ Σ _g ⁺	159,2	0,726	0,1547	7,9·10 ⁻⁴	3,078	0,75
NaH	X ¹ Σ ⁺	1172	19,7	4,901	0,135	1,887	2,0
O ₂	X ³ Σ _g ⁻	1580	11,70	1,446	0,0158	1,207	5,08
O ₂ ⁺	X ² Π _g	1876	16,54	1,67	0,02	1,123	6,65
OH	X ² Π	3738	85	18,9	0,71	0,971	4,40
Rb ₂	X ¹ Σ _g ⁺	57,28	0,96	0,022	—	4,22	0,48
RbH	X ¹ Σ ⁺	936,8	14,15	3,02	0,07	2,367	1,7

* Данные взяты из книги Herzberg H. Molecular Spectra and Molecular Structure. N. Y. — London., 1955.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4 Энергия диссоциации молекулярных ионов

Молекулярный ион	Энергия диссоциации, эв	Молекулярный ион	Энергия диссоциации, эв	Молекулярный ион	Энергия диссоциации, эв
Ar ₂ ⁺	1,4	BrF ⁺	2,4	Cl ₂ ⁻	1,4
ArH ⁺	2,3	C ₂ ⁺	5,5	ClF ⁺	2,9
As ₂ ⁺	2	CF ⁺	2,2	ClO ⁺	5,4
At ₂ ⁺	2,0	CCl ⁺	1,9	Cs ₂ ⁺	0,7
BCl ⁺	3	CH ⁺	3,6	D ₂ ⁺	2,69
BH ⁺	1,3	CH ⁻	2,95	F ₂ ⁺	3,2
BeH ⁺	3,2	CO ⁺	8,35	F ₂ ⁻	2,2
Br ₂ ⁺	3,2	CN ⁺	4,6	FO ⁺	2,5
Br ₂ ⁻	1,2	CS ⁺	7,3	H ₂ ⁺	2,646
BrCl ⁺	3,0	CdH ⁺	2,1	HBr ⁺	3,9
		Cl ₂ ⁺	4,0		

Молекулярный ион	Энергия диссоциации, эв	Молекулярный ион	Энергия диссоциации, эв	Молекулярный ион	Энергия диссоциации, эв
HCl ⁺	4,6	KrH ⁺	4,0	OH ⁻	4,8
HF ⁺	3,7	Li ₂ ⁺	1,4	Rb ₂ ⁺	0,7
HI ⁺	3,1	MgH ⁺	2,1	S ₂ ⁺	6,3
He ₂ ⁺	2,23	N ₂ ⁺	8,73	SH ⁺	3,4
HeH ⁺	1,8	NF ⁺	5,1	SH ⁻	3,7
HgH ⁺	2,3	NH ⁺	4,1	SO ⁺	3,6
I ₂ ⁺	2,6	NO ⁺	10,87	SO ⁻	4,3
I ₂ ⁻	1,0	Na ₂ ⁺	1,0	SiF ⁺	6,0
IBr ⁺	2,0	Ne ₂ ⁺	1,1	SiO ⁺	5,5
ICl ⁺	2,2	NeH ⁺	2,3	Xe ₂ ⁺	1,0
IF ⁺	2,8	O ₂ ⁺	6,66	XeH ⁺	6,7
K ₂ ⁺	0,75	O ₂ ⁻	4,1	ZnH ⁺	2,8
Kr ₂ ⁺	1,2	OH ⁺	4,8		

- Автоионизационное состояние взаимодействующих атомов 43
 — отрицательного иона 108, 128, 317
 Амбиполярная диффузия 173
 Амплитуда неупругого перехода 6—14
 — обменного рассеяния 15
 Бланка закон 210
 Борна—Оппенгеймера приближение 14
 Борновское приближение 7
 Брейта—Вигнера формула 317
 Взаимодействие отрицательного иона и атома 107, 108
 Волновая функция электрона в отрицательном ионе 72
 Время жизни метастабильных атома, иона, молекулы 116, 133
 — долгоживущего комплекса 146, 151, 154
 Гелий-неоновый лазер 117
 Дезактивация метастабильных состояний 118, 133—136
 Диссоциативное прилипание 317
 Дифференциальное сечение ионизации 8, 9
 Диффузионное сечение рассеяния 165, 177
 Диффузия ионов 210
 — метастабильных атомов 120
 Долгоживущий комплекс 145
 Изотопный эффект в диссоциативном прилипании 321
 — в ион-молекулярных реакциях 380
 — в пеннинговском процессе 415
 — в подвижности ионов 166, 202
 — при рекомбинации атомов 250
 Интенсивность излучения плазмы 99
 Ионизация при атом-атомных соударениях 39, 389
 Комплексный ион 140
 — в атмосфере 140, 141, 385, 386
 —, переходы 384
 Константа дезактивации 133—135
 — ион-молекулярных реакций 365, 370, 372, 377
 — образования метастабильной молекулы 245
 — образования сложных и комплексных ионов 239—243
 — прилипания электрона к молекуле 320, 329
 — равновесия 141
 — разрушения отрицательных ионов 343
 — ступенчатой ионизации 272
 — рекомбинации атомов 249
 — тройного прилипания электрона к молекуле 335
 — тушения возбуждений электронным ударом 119
 Коэффициент диффузии ионов 163, 213
 — —, поперечной 215
 — —, продольной 215
 — метастабильных атомов 120, 123
 — конверсии ионов 231, 233
 — рекомбинации 257
 — диссоциативной 290, 293, 294
 — ион-ионной 346, 349, 353, 354, 356
 — сложного иона и электрона 296
 — ударной 263
 — ударно-излучательной 266—268
 Крамерса формула 394
 Ланжевена формула 357
 Метастабильный атом 116
 Модели отрицательного иона 75
 Отрицательный ион 56
 —, взаимодействие с атомом 107
 — комплексный 152
 Пеннинга процесс 396
 Поверхность потенциальной энергии 378
 Подвижность ионов 163
 — в собственном газе 189, 193, 204
 — комплексных 207

- — молекулярных 180, 201—205
- Поляризуемость отрицательного иона 80
- Пороговый закон сечения ионизации 17
- Порог разрушения отрицательных ионов 103
- Потенциал взаимодействия иона с атомом 182
- Потенциал появления ионов 418
- Принцип детального равновесия 118
- Разрушение отрицательного иона атомным ударом 99, 343
- Рекомбинация ионов парная 344
 - — тройная 348
- Рекомбинация электрона и иона 257
 - — диссоциативная 287
 - — тройная 263, 281
 - — ударная 262
 - — ударно-излучательная 266, 274
 - — через автоионизационное состояние 288
 - — через отрицательный ион 282
- Сечение диссоциативного прилипания электрона к молекуле 322
 - ионизации электронным ударом 8, 17, 27, 29
 - — протонным ударом 11—14
 - — пеннинговского процесса 397, 398
- Сечение прилипания 319
 - — рассеяния при поляризационном взаимодействии 117
 - — разрушения метастабильных атомов 118
 - — резонансной перезарядки 118
 - — тушения резонансного возбуждения 126, 127
- — фотораспада отрицательного иона 86, 90, 92, 94, 97
- Сорта ионов в газе 154, 158, 159
- Спектр ионов при диссоциативном прилипании 324
 - — — ион-молекулярных реакциях 383
 - — — электронов ионизации при атом-атомных соударениях 47, 49
 - — — — пеннинговском процессе 408
 - — — — разрушении отрицательного иона 105
 - — — — электрон-атомных соударениях 14, 35
- Средняя энергия ионов 185
- Томсона формула 27
 - — — теория тройного процесса 222
- Тройной процесс 221
- Фотоприлипание электрона к атому 98, 99
- Фотораспад отрицательного иона 82
- Фоторекомбинация 277
- Функция распределения ионов по скоростям 164
- Чепмена—Энскога приближение 165
- Ширина автоионизационного уровня 49, 108, 128, 328
- Эйнштейна соотношение 163, 212
- Энергия диссоциации комплексного иона 142, 143
 - — молекулярного иона 445, 446
- Энергия сродства атомов и молекул к протону 144
 - — — к электрону 62—64
 - — — молекулы к электрону 70

УКАЗАТЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ СИМВОЛОВ

- Ag 37
- Ag⁻ 60, 63, 66
- Al 441
- Al⁻ 61, 62, 68
- Ar 12, 17, 37, 39, 46, 50, 134, 151, 178, 179, 182, 184, 191, 193, 196, 199, 202, 207, 208, 210, 233, 239—242, 245, 248, 249, 270, 329, 344, 355, 357, 372, 394, 397—400, 403—406, 410, 412, 413
- Ar(^{3P}) 118, 123, 398
- Ar* 245, 429
- Ar⁺ 38, 50, 140, 191, 193, 196, 199, 233, 270, 308, 372, 374, 412
- Ar⁺⁺ 38, 181, 199
- Ar⁺⁺⁺ 38
- Ar⁻ 62
- Ar₂⁺ 140, 150, 151, 181, 199, 233, 293, 303, 305, 306, 308, 372, 418, 445
- Ar₃⁺ 140, 233
- Ar₂ 245
- ArCo⁺ 372
- ArH⁺ 144, 372, 445
- ArH₂⁺ 375
- ArH₃⁺ 233
- Ar₂H⁺ 373
- ArK⁺ 182, 184
- ArKr⁺ 372, 418
- ArXe⁺ 418
- As⁻ 60, 63
- As₂⁺ 445
- At₂⁺ 445
- Au 37
- Au⁻ 60, 64, 66
- B 37
- B⁻ 61, 62, 68

BCl⁺ 445
 BH⁺ 445
 Ba 37, 439
 Ba⁺ 38
 Ba⁻ 64
 Be 37, 40, 41
 Be⁻ 61, 62
 BeH⁺ 445
 Bi⁻ 60, 64, 103
 Br 99, 249
 Br⁻ 57, 58, 59, 60, 63, 102, 103, 242
 Br₂ 56, 127, 205, 242, 249, 444
 Br₂⁺ 445
 Br₂⁻ 70, 205, 455
 Br₃⁻ 242
 BrF⁺ 445
 Br⁻(H₂O)_n 143
 C 326, 377, 442
 C⁺ 416
 C⁻ 57, 61, 62, 68, 71, 72, 79, 95, 343, 344
 C⁺ 429
 C₂⁺ 445
 C₂⁻ 70
 CC₁₄⁻ 332
 C_mD_n⁻ 154
 C₆D₅M⁻ 154
 C_mF_n⁻ 153, 154
 CF₄H⁺ 444
 C₆F₅M⁻ 225
 CH⁺ 445
 CH 70, 417, 444
 CH⁻ 70, 445
 CH₂ 344
 C₂H⁻ 71
 CH₄ 151
 C₂H₄ 151, 239, 335, 343
 C₂H₄⁺ 151, 239
 C₄H₈⁺ 151, 239
 CH₅⁺ 144
 CH₃CO₂⁻ 155
 C₆H₅M⁻ 154
 C₂H₄O 344
 C_mH_n 154, 332
 CH₃Br⁻ 332
 CHO⁺ 417
 C₁₀H₆O₂⁻ 332
 CN 343, 444
 CN⁺ 445
 CN⁻ 343
 CO 118, 126, 126, 131, 135, 136, 178, 205, 239, 311, 326, 328, 335, 343, 344, 363, 369, 372, 373, 377, 384, 397—400, 416, 417, 428, 429, 444
 CO(*a*³Π) 136
 CO₂ 127, 131, 135, 136, 151, 239, 240, 242, 323, 328, 332, 333, 343, 344, 372—374, 384, 385, 386, 397, 399
 CO₃ 343
 C₂O 343
 CO⁺ 205, 329, 293, 304, 312, 363, 372, 377, 416, 444, 445
 CO⁺·CO 239, 372
 CO₂⁺ 239, 293, 372
 CO₄⁺ 151, 239
 CO₂⁺·CO₂ 151, 239
 CO⁻ 328, 335
 CO₂⁻ 71, 328, 335, 341
 CO₃⁻ 151, 242, 384, 386
 CO₄⁻ 71, 142, 151, 242
 COH⁺ 144
 CO₂H⁺ 144
 COS 343, 384, 386
 CS⁺ 445
 Ca 37, 439
 Ca⁻ 62
 Ca⁺ 239
 Ca⁺·O₂ 239
 Cd 37, 397, 389, 440
 CdH⁺ 445
 Cl 99, 249
 Cl⁻ 57, 58, 59, 60, 61, 62, 65, 242, 343, 344
 Cl₂ 205, 249, 444
 Cl₂⁺ 445
 Cl₂⁻ 70, 205, 445
 ClF⁻ 445
 ClH⁺ 144
 ClO⁺ 445
 Cl⁻·(H₂O)_n 143, 151, 242
 ClN 344
 ClO 344
 Co 37
 Co⁻ 63, 68
 Cr 37
 Cr⁻ 62, 68
 Cs 32, 191, 192, 194, 197, 233, 269, 270, 396, 419, 437
 Cs(6²P) 126, 127
 Cs⁺ 178, 179, 182, 191, 192, 194, 197, 207, 233, 240, 269, 270, 344, 396
 Cs⁻ 66, 68, 78, 94, 249
 Cs₂ 244
 Cs₂⁺ 187, 233, 293, 418, 419, 445
 Cs₃⁺ 233, 293
 Cs⁺·CO₂ 142
 CsH 444
 Cs⁺·(H₂O)_n 143, 207, 209, 240

Cs⁺·He 182
 Cs⁺·SO₂ 142, 240
 Cs⁺·Xe 182
 Cu 37, 437
 Cu⁻ 60, 63, 66
 D 249—252, 370, 379, 380
 D⁺ 158, 166, 202, 239, 380
 D₂ 126, 131, 151, 158, 202, 204, 205,
 239, 249, 250, 321, 370, 379, 380,
 415, 444
 D₂⁺ 370, 380, 415, 445
 D₃⁺ 151, 158, 202, 204, 239, 370
 D₅⁺ 158, 239
 DBr 321
 DCl 321
 DI 321
 F 99, 344
 F⁻ 57, 58, 59, 60, 61, 62, 79, 344
 F₂ 444
 F₂⁺ 445
 F₂⁻ 70, 445
 FH⁺ 144
 F⁻·(H₂O)_n 141
 FO⁺ 445
 Fe 37
 Fe⁺ 239
 Fe⁻ 63, 68
 Fe⁺·O₂ 239
 Ga 63
 Ga⁻ 68
 Ge 63
 Ge⁻ 68
 H 23, 31, 34, 35, 56, 105, 249—252,
 270, 343, 366, 370, 377, 380, 397, 408
 H⁺ 50, 158, 166, 200, 201, 202, 239,
 270, 366, 377, 380
 H⁻ 38, 57, 59, 60, 62, 64, 66, 76, 77,
 78, 81, 87—92, 94, 98, 101, 105, 343,
 367
 H(2s) 116
 H₂ 12, 31, 118, 126, 127, 131, 134, 136,
 151, 158, 178, 201, 202, 204, 205,
 239, 249, 250, 321, 324, 328, 343,
 344, 355, 372, 373, 374, 384, 398,
 397—400, 414, 415, 428, 429, 444
 H₂⁺ 50, 144, 293, 366, 370, 414, 415,
 444, 445
 H₂⁻ 107—109, 128, 321, 328
 H₃⁻ 144, 158, 200, 201, 202, 204, 233,
 239, 366, 370, 384
 H₃⁺ 142, 158, 200, 201, 239
 HBr 321, 444
 HBr⁺ 445
 HCO 343
 HCO⁺ 417
 HCO₃⁻ 386
 HCN 343
 HCl 321, 343, 344, 444
 HCl⁺ 446
 HD 126, 321, 370, 380, 414, 415, 444
 HD⁺ 370, 380, 414
 HF 444
 HF⁺ 446
 HI 321, 444
 HI⁺ 446
 HINO 247, 343
 HNO₂ 384
 H₂O 127, 135, 151, 209, 210, 240, 241,
 323, 335, 343, 384, 385, 428, 429
 H₃O⁺ 141, 144, 241, 294, 384, 386
 H₃O⁺·(H₂O)_n 141, 151, 206, 241, 243,
 244, 294, 384, 385
 H₃O⁺·OH 384, 385
 HIO₂ 343, 367
 H₂S 323, 335, 343
 H₃S⁺ 144
 HT 444
 He 11, 14, 17, 23, 24, 26, 31, 37, 40,
 41, 43, 50, 51, 101, 102, 103, 109, 117,
 151, 166, 178, 179, 182, 191—194,
 196, 199, 200, 207, 210, 233—236,
 239—242, 244—246, 249, 270, 281,
 284, 294, 295, 329, 344, 355, 371,
 372, 407, 415
 He(2¹S) 118, 120, 122, 123, 295, 397,
 399, 406, 410—414, 416
 He(2³S) 31, 117, 119, 120, 122, 123,
 200, 244—246, 271, 271, 294, 295,
 397—399, 404—408, 410—414, 416,
 417
 He* 199, 294, 394, 419, 429
 He(2s, ns) 49, 50
 He(2s, np) 49, 50
 He⁺ 31, 38, 51, 140, 191—194, 196,
 199, 200, 233—236, 270, 281, 284,
 371, 374, 407
 He⁻ 57, 59, 62, 68
 He^{+(2s)} 116
 He⁺⁺ 180, 200
 He₂ 123, 180, 244—246, 299
 He₂⁺ 140, 150, 151, 180, 182, 188, 200,
 233—236, 293—295, 299, 303, 372,
 418, 446
 He₃⁺ 140, 142, 180, 182, 233, 293, 295,
 296, 304, 306
 He₄⁺ 140
 HeAr⁺ 418
 HeD⁺ 414, 415
 HeD₂⁺ 414
 HeH⁺ 144, 233, 372, 414, 415, 446
 HeH₂⁺ 233, 373, 414, 415
 He₂H⁺ 373

HeHD⁺ 414
 HeJ⁻ 155
 HeKr⁺ 418
 HeNe⁺ 293, 372, 418
 Hf⁻ 64
 Hg 37, 193, 233, 245, 396, 397, 411, 412, 441
 Hg(6³P) 123, 131, 245, 396, 416
 Hg⁺ 38, 193, 233, 411, 412
 Hg⁻ 64
 Hg_z 123, 245
 Hg₂⁺ 233, 293, 416
 HgH⁺ 446
 In⁻ 64, 69
 Ir⁻ 64
 I 248, 249
 I⁻ 57, 60, 64, 97, 102, 103, 109
 I₂ 56, 248, 249, 444
 I₃ 248
 I₂⁺ 446
 I₂⁻ 70, 446
 IBr⁺ 446
 ICl⁺ 446
 IF⁺ 446
 I(H₂O)_n 143
 K 32, 36, 191, 193, 194, 269, 270, 399, 436
 K(4²P) 126, 127, 130
 K⁺ 38, 45, 46, 50, 178, 179, 182, 191, 193, 194, 205, 207, 239, 240, 269, 270
 K⁻ 62, 64, 65, 66, 68, 78, 94
 K₂ 444
 K₂⁺ 446
 KH 444
 K⁺·(H₂O)_n 143, 207, 209, 240
 K⁺·O₂ 239
 Kr 17, 24, 37, 39, 43, 45, 46, 178, 179, 182, 191, 193, 196, 197, 207, 210, 233, 239, 245, 249, 329, 355, 363, 372, 394, 397, 399, 400, 403, 412, 413
 Kr* 245, 398
 Kr⁺ 38, 45, 191, 193, 196, 197, 233, 363, 372, 412
 Kr⁻ 63
 Kr₂ 245
 Kr₂⁺ 181, 233, 293, 303, 372, 418, 446
 KrH⁺ 144, 446
 KrXe⁺ 418
 La⁻ 64
 Li 31, 32, 435
 Li(2²P) 127
 Li⁺ 31, 38, 179, 182, 205, 207, 208
 Li⁻ 59, 60, 61, 62, 64, 66, 68, 89, 94
 Li₂⁺ 42, 444
 LiH 444
 Li⁺·(H₂O)_n 143, 207—210
 Li+He 182
 Mg 37, 438
 Mg⁺ 38, 239
 Mg⁺⁺ 38
 Mg⁻ 62
 MgH⁺ 446
 Mg⁺·O₂ 239
 Mn⁻ 62
 Mo⁻ 63
 N 37, 249, 251, 270, 326, 343, 371, 375, 376, 378—380, 383, 417, 421, 443
 N* 133—135
 N⁺ 38, 140, 154—157, 200, 201, 203, 239, 243, 270, 347, 371, 374, 377
 N⁺⁺ 38
 N⁺* 133
 N⁻ 61, 62, 64, 68, 79
 N₂ 13, 26, 43, 127, 129, 130, 131, 134, 151, 155—157, 178, 200, 201, 202, 204, 239—243, 249, 251, 311, 328, 329, 335, 337, 343, 344, 355, 369—372, 374, 375—380, 383, 394, 397—400, 416, 445
 N₂(A³Σ) 118, 123, 133—135
 N₂⁺ 140, 154—157, 159, 200, 201, 203, 204, 239, 243, 293, 303, 306, 307, 312, 347, 362, 371, 372, 377, 379, 380, 416, 421, 445, 446
 N₂⁻ 128, 129, 328
 N₃⁺ 140, 142, 151, 154—157, 200, 201, 203, 239, 243
 N₄⁺ 140, 142, 151, 154—157, 159, 200, 201, 203, 239, 243, 293, 295, 306, 308
 N₅⁺—N₉⁺ 140, 154
 NH⁺ 446
 NH₃ 151, 240, 323, 335, 344, 384, 429
 NH₄⁺ 144, 240, 293, 384
 NH₂⁻ 71
 N₂H⁺ 144, 370
 N₂D⁺ 370, 379, 380
 NH₄⁺·(H₂O)_n 240, 384
 HF⁺ 446
 NO 26, 131, 135, 136, 151, 205, 239, 241, 247, 326, 335, 343, 344, 357, 362, 369, 372, 373, 385, 397, 399, 400, 445
 NO₂ 247, 329, 343, 377, 386
 N₂O 152, 333, 335, 336, 337, 343, 344, 377, 384
 NO⁺ 178, 205, 239, 240, 241, 293, 304, 312, 347, 354, 355, 362, 372, 373, 375, 380, 383, 385, 417, 421, 445, 446
 NOH⁺ 144
 NO⁺·NO 239, 293, 296

NC_2^+ 377
 N_2O^+ 239, 377, 378
 N_2O_3^+ 239
 N_2OH^+ 144
 $\text{NO}^+\cdot\text{CO}_2$ 151, 240, 385
 $\text{NO}^+\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ 141, 142, 152, 241, 384, 385
 $\text{NO}^+\cdot\text{HNO}_3$ 141
 $\text{NO}^+\cdot\text{NH}_3$ 151, 240
 $\text{NO}^+\cdot\text{O}_2$ 385
 NO^- 70, 335, 341, 344
 NO_2^- 71, 242, 329, 347, 354, 355, 377
 NO_3^- 71, 347, 386
 N_2O^- 242, 335, 337
 $\text{NO}_2^-\cdot\text{H}_2\text{O}$ 151, 242
 HS^- 70
 Na 25, 32, 36, 191, 194, 397, 399, 435
 Na^* 126, 127, 129
 Na^+ 25, 38, 178, 179, 182, 191, 194, 205, 207, 209, 239, 240
 Na^{++} 25
 Na^- 61, 62, 65, 66, 68, 78, 94
 Na_2 445
 Na_2^+ 446
 $\text{Na}^+\cdot\text{CO}_2$ 240, 294
 $\text{Na}^+\cdot(\text{CO}_2)_2$ 240
 NaH 445
 $\text{Na}^+\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ 141, 143, 207, 209, 240
 Na^+He 182
 $\text{Na}^+\cdot\text{O}_2$ 239, 240, 294
 Nb^- 63
 Ne 11, 17, 37, 39, 45, 46, 51, 124, 151, 178, 182, 191, 193, 196, 207, 233, 245, 249, 329, 344, 372, 398
 $\text{Ne}(^3P)$ 117, 118, 123, 124, 245, 397—399, 403, 414
 Ne^+ 25, 191, 193, 196, 233, 308
 Ne^* 312, 313, 413, 429
 Ne^{++} , Ne^{+++} 38
 Ne^- 62
 Ne_2 245
 Ne_2^+ 180, 233, 293, 303, 305, 306, 308, 313, 372, 418, 446
 Ne_3^+ 182
 NeAr^+ 418
 NeD^+ 414, 415
 NeD_2^+ 414
 NeH^+ 144, 372, 414, 415, 446
 NeH_2^+ 373, 414
 Ne_2H^+ 373
 NeHD^+ 414
 NeKr^+ 418
 NeXe^+ 418
 Ni 37
 Ni^- 63, 69
 O 10, 37, 136, 159, 247, 313, 342, 344, 371, 372, 377, 386, 421, 443
 O^* 133—135, 313, 429
 O^+ 38, 158, 200, 202, 203, 239, 347, 362, 371—380, 383
 O^{++} 133
 O^{++} 38
 O^- 57, 61, 62, 64, 79, 95, 158, 159, 200, 202, 204, 242, 324, 326, 343, 347, 367, 377
 O_2 13, 26, 118, 127, 131, 134, 136, 151, 158, 159, 200—204, 206, 239, 240—242, 249, 323, 324, 327, 328, 335, 336, 341, 343, 350, 354, 367, 369, 371—374, 377, 384—386, 394, 397—400, 445
 O_2 133—135, 386
 O_3 343, 377, 386
 O_2^+ 158, 200, 202, 204, 206, 239, 240, 293, 304, 306, 307, 312, 313, 347, 354, 371, 372, 373, 377, 385, 445, 446
 O_3^+ 158, 200, 239
 O_4^+ 142, 151, 158, 200, 239, 240, 293, 295, 354, 355, 384, 385
 O_2^n+ 142, 151
 O_2^- 70, 127, 158, 159, 200, 202, 204, 206, 242, 327, 328, 335, 336, 337, 341, 343, 347, 354, 355, 367, 377, 386, 446
 O_3^- 70, 142, 158, 159, 178, 200, 242, 377, 386
 O_4^- 142, 158, 242, 354, 384, 386
 OH 384, 445
 OH^+ 144, 446
 OH^- 70, 343, 367, 386, 446
 $\text{OH}^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ 143, 367
 O_2H^+ 144
 $\text{O}_2^+\cdot\text{H}_2$ 151, 239
 $\text{O}_2^+\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ 142, 151, 240, 296, 384, 385
 $\text{O}^+\cdot\text{N}_2$ 142, 151
 $\text{O}_2^+\cdot\text{N}_2$ 142, 239, 240, 384
 $\text{O}_2^+\cdot 2\text{N}_2$ 240
 $\text{O}_2^+\cdot\text{N}_2\text{O}$ 142, 151, 384
 $\text{O}_2^+\cdot\text{SO}_2$ 384
 $\text{O}_4^+\cdot\text{N}_2$ 240
 $\text{O}^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ 242
 $\text{O}_2^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ 143, 242, 384
 $\text{O}_3^-\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ 242
 $\text{O}_2^-\cdot\text{N}_2$ 242, 384
 $\text{O}_2^-\cdot\text{NO}$ 384
 $\text{O}_2^-\cdot\text{N}_2\text{O}$ 384

Os⁻ 64
 P⁻ 61, 62, 65, 68, 69
 PH₂⁻ 71
 Pb 37
 Pb(7³P) 127
 Pb⁻ 60, 64
 Pd⁻ 63
 Pt⁻ 64
 Rb 32, 191, 193, 194, 249, 436
 Rb(5²P) 126, 127
 Rb⁺ 178, 179, 182, 191, 193, 194, 207
 Rb⁻ 63, 66, 68, 78, 94
 Rb₂ 249, 445
 Rb₂⁺ 446
 RbH 445
 Rb⁺·(H₂O)_n 207, 209
 Rb+Kr 182
 Re⁻ 64
 Rh⁻ 63
 Ru⁻ 63
 S 37
 S⁻ 57, 60, 61, 62, 343
 S₂⁺ 446
 SF₆ 331—334, 397, 399
 SF₆⁻ 71, 142, 331, 333, 334
 SF₅⁻ 334
 SF₆H⁺ 144
 SH⁺ 446
 SH⁻ 70
 SO⁺ 446
 SO⁻ 70, 446
 SO₂ 239, 343, 429
 SO₃ 343
 SO₄⁺ 239
 Sb⁻ 60, 64
 Sc⁻ 62
 Se 37
 Se⁻ 60, 63, 66
 Si⁻ 57, 61, 62, 69, 72, 96
 SiF⁺ 446
 SiO⁺ 446
 Sn 37
 Sn⁻ 60, 64
 Sr 37, 91
 Sr⁻ 63
 Ta⁻ 64
 Tc 63
 Te⁻ 60, 64, 66, 103
 Ti 37
 Ti⁻ 62
 Tl 37, 442
 Tl(7²S) 127
 Tl⁻ 66, 68
 U 37
 V⁻ 63
 W⁻ 64
 WO₃⁻ 242
 WO₅⁻ 242
 Xe 17, 37, 39, 131, 178, 179, 182, 191, 193, 194, 196, 197, 207, 210, 233, 245, 249, 329, 355, 384, 397—400, 403, 410, 413
 Xe* 245
 Xe⁺ 25, 38, 191, 194, 196, 197, 233, 240, 411, 412
 Xe⁺⁺—Xe⁵⁺ 25
 Xe⁻ 64
 Xe₂ 245
 Xe₂⁺ 181, 233, 293, 418, 446
 XeH⁺ 144, 446
 Xe⁺·H₂O 240
 Y⁻ 63
 Zn 37, 397, 398, 440
 ZnH⁺ 446
 Zr⁻ 63

Предисловие	3
Глава 1 Образование положительных ионов при атомных столкновениях	6
§ 1.1 Ионизация атомной частицы электронным ударом	6
§ 1.2 Пороговый закон сечения ионизации	17
§ 1.3. Классическая теория ионизации атомных частиц электронным ударом	27
§ 1.4 Экспериментальные методы исследования ионизации электронным ударом	36
§ 1.5. Ионизация при столкновении атомов и ионов	38
§ 1.6. Спектр электронов ионизации при столкновении атомов и ионов	44
Список литературы	51
Глава 2 Отрицательный ион	56
§ 2.1. Методы определения энергии связи электрона в отрицательном ионе	56
§ 2.2. Поведение слабосвязанного электрона в отрицательном ионе	72
§ 2.3. Фотораспад отрицательного иона и радиационный захват электрона атомом	81
§ 2.4. Разрушение отрицательного иона при столкновении с атомом	99
Список литературы	100
Глава 3 Возбужденные атомы	116
§ 3.1. Образование метастабильных атомов в плазме	116
§ 3.2. Диффузия метастабильных атомов в газе	120
§ 3.3. Тушение резонансно возбужденного состояния атома при соударении с атомом или молекулой	124
§ 3.4. Тушение метастабильных атомов и молекул при соударении с молекулами	132
Список литературы	136
Глава 4. Комплексные и сложные ионы	140
§ 4.1. Энергия диссоциации комплексного и сложного ионов	140
§ 4.2. Время жизни долгоживущего комплекса	145
§ 4.3 Образование комплексных ионов при тройных соударениях	148
§ 4.4 Отрицательный комплексный ион	152
§ 4.5. Образование сложных ионов в молекулярных газах	154
Список литературы	160
Глава 5. Подвижность и диффузия ионов в газе	163
§ 5.1. Методы расчета подвижности ионов	163
§ 5.2. Методы измерения подвижности ионов	171
§ 5.3. Подвижность ионов в чужом газе	174

§ 5.4.	Подвижность ионов в собственном газе	187
§ 5.5.	Подвижность молекулярных ионов в газе	197
§ 5.6.	Подвижность комплексных ионов в газе	196
§ 5.7.	Диффузия ионов в газе в постоянном электрическом поле	110
	Список литературы	215
Глава 6	Образование сложных ионов и молекул при тройных соударениях	221
§ 6.1.	Механизмы образования связанного состояния сталкивающихся частиц при тройном соударении	221
§ 6.2.	Переходы между атомными и молекулярными ионами	230
§ 6.3.	Экспериментальные методы и результаты при исследовании конверсии простых ионов в сложные	237
§ 6.4.	Образование возбужденных и метастабильных молекул при тройных соударениях	244
§ 6.5.	Тройная рекомбинация атомов с образованием молекулы	246
	Список литературы	252
Глава 7.	Рекомбинация электронов и атомных ионов	257
§ 7.1.	Тройная рекомбинация электронов и ионов	257
§ 7.2.	Ударная рекомбинация	262
§ 7.3.	Ступенчатая ионизация атомов	271
§ 7.4.	Ударно-излучательная рекомбинация	274
§ 7.5.	Тройная рекомбинация электронов и ионов в результате соударений с атомами газа	278
§ 7.6.	Рекомбинация через образование отрицательного иона и другие механизмы ступенчатой рекомбинации	282
	Список литературы	285
Глава 8	Диссоциативная рекомбинация электронов и молекулярных ионов	287
§ 8.1.	Рекомбинация электрона и иона через образование автоионизационного состояния	287
§ 8.2.	Механизм диссоциативной рекомбинации и значения коэффициента рекомбинации	290
§ 8.3.	Методы измерения коэффициента диссоциативной рекомбинации	297
§ 8.4.	Температурная зависимость коэффициента диссоциативной рекомбинации	302
§ 8.5.	Состояния атомов, образующихся при диссоциативной рекомбинации	311
	Список литературы	314
Глава 9.	Образование и разрушение отрицательных ионов в газе	317
§ 9.1.	Диссоциативное прилипание электрона к молекуле	317
§ 9.2.	Распределение продуктов диссоциативного прилипания электрона к молекуле по энергиям и углам разлета	324
§ 9.3.	Прилипание электрона к сложным молекулам	329
§ 9.4.	Образование отрицательных ионов при тройных столкновениях электронов с молекулами	335
§ 9.5.	Разрушение отрицательных ионов в газе при соударениях с частицами газа	341
§ 9.6.	Парная рекомбинация положительного и отрицательного ионов	344
§ 9.7.	Тройная рекомбинация положительного и отрицательного ионов в газе	348
	Список литературы	359

Глава 10. Ионно-молекулярные реакции	362
§ 10.1. Механизмы ионно-молекулярных реакций	362
§ 10.2. Экспериментальные методы исследования ионно-молекулярных реакций	366
§ 10.3. Экзотермические ионно-молекулярные реакции при малых энергиях соударения	368
§ 10.4. Ионно-молекулярные реакции при больших энергиях столкновения	378
§ 10.5. Спектр ионов, образующихся в результате реакции	380
§ 10.6. Химические реакции с участием комплексных ионов	384
Список литературы	386
Глава 11 Ионизация при соударении возбужденного атома с атомом и молекулой	389
§ 11.1. Ионизация атома при соударении с резонансно возбужденным атомом	389
§ 11.2. Эффект Пеннинга	396
§ 11.3. Температурная зависимость константы процесса Пеннинга	400
§ 11.4. Спектр освобождающихся электронов и продукты реакции в процессе Пеннинга	408
§ 11.5. Ассоциативная ионизация	417
§ 11.6. Ионизация высоковозбужденного атома атомными частицами	422
Список литературы	429
Приложение 1. Характеристики элементарного акта соударения атомных частиц	433
Приложение 2. Спектры некоторых атомов	435
Приложение 3. Параметры некоторых двухатомных молекул	444
Приложение 4. Энергия диссоциации молекулярных ионов	445
Предметный указатель	447
Указатель химических символов	448

Борис Михайлович Смирнов

ИОНЫ И ВОЗБУЖДЕННЫЕ АТОМЫ В ПЛАЗМЕ

Редакторы *В. А. Кузьмичева, Е. В. Сатарова*. Художественный редактор *А. Т. Кирьянов*. Художник *Б. В. Сергеев*. Технический редактор *А. Л. Гулина*. Корректоры *Л. Н. Стрельцова, Л. С. Тимохова*

Сдано в набор 7/IX 1973 г. Подписано к печати 9/1 1974 г Т-03008. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2. Усл печ л 28,5 Уч-изд л 30,74 Тираж 2040 экз Зак. изд 70302 Зак тип 528 Цена 3 р 31 к
Атомиздат, 103031, Москва, К-31, ул. Жданова, 5

Московская типография № 6 Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли 109088, Москва, Ж-88, Южнопортовая ул., 24